

## VI-131 - O INTEMPERISMO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO E A ANÁLISE DE RISCO EM LOCAIS CONTAMINADOS POR DERRAMAMENTOS DE GASOLINA E ÁLCOOL

### Márcio R. Schneider<sup>(1)</sup>

Doutorando do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Mestre em Engenharia Ambiental e Engenheiro Sanitarista.

### Henry X. Corseuil

Professor do Departamento de Engenharia Ambiental da UFSC, Ph.D. em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan.

### Erico S. T. Malamud

Graduando do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC e bolsista de iniciação científica do CNPq.



**Endereço<sup>(1)</sup>:** Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) - Departamento de Engenharia Ambiental – Campus Universitário – Trindade – C.P. 476 – CEP 88010-970 – Florianópolis – Santa Catarina. Tel. 0 xx 48 331-7569. E-mail: [schneidr@ens.ufsc.br](mailto:schneidr@ens.ufsc.br)

### RESUMO

Atualmente, o gerenciamento de áreas impactadas por derramamentos de petróleo e derivados vem sendo realizado através da metodologia de análise de riscos. Em muitos casos, principalmente em derramamentos antigos, as fontes de contaminação podem estar sujeitas a um conjunto de efeitos combinados de processos naturais que reduzem a persistência, a mobilidade, a massa e a toxicidade dos contaminantes no aquífero, denominado intemperismo. A avaliação da associação entre o intemperismo da fonte de contaminação e o risco ecotoxicológico foi realizado com os dados de monitoramento de um experimento controlado com a liberação de gasolina comercial brasileira (24% de etanol). Foi observado que existe uma forte relação entre a intemperização de hidrocarbonetos do petróleo de maior mobilidade e o risco para receptores cuja rota de exposição é a água subterrânea. Além disso, foi observado que na região da fonte a presença do etanol pode influenciar na persistência dos hidrocarbonetos do petróleo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Águas subterrâneas, Análise de Risco, Intemperismo, Gasolina, BTEX, Etanol.

### INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e das águas subterrâneas por derramamentos de petróleo e derivados é um problema que vem ganhando grande importância no Brasil nos últimos anos em função do diagnóstico crescente de áreas impactadas. O desenvolvimento de instrumentos legais como o Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2001) e a Resolução CONAMA 273 de 2000, que dispõem sobre a prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços, têm exigido um encaminhamento efetivo para o controle da poluição por petróleo e seus derivados. Seguindo o exemplo de países industrializados da América do Norte e da Europa, o gerenciamento de áreas impactadas vem sendo realizado através da metodologia de análise de risco (PEDROZO et al., 2002).

A estimativa do risco que os compostos químicos do petróleo em áreas impactadas podem oferecer a saúde humana e ao meio ambiente é baseada em um modelo conceitual de exposição. Este modelo é estabelecido através de um cenário que é composto por uma fonte de contaminação, mecanismos de transporte e por um receptor (U.S. EPA, 1997). A fonte de contaminação é o local no qual foi liberada uma determinada massa de produto puro, geralmente misturas de compostos orgânicos multicomponentes como, por exemplo, a gasolina. O produto puro, costumeiramente referido como LNAPL (sigla em inglês que significa líquido leve de fase não aquosa), pode migrar através da zona não-saturada do solo pela ação gravitacional e atingir as águas subterrâneas. O LNAPL possui baixa mobilidade em muitos ambientes, no entanto, ao atingir a zona saturada do solo pode haver transferência de massa de compostos da fonte para água subterrânea por solubilização. Em função do fluxo do aquífero, os compostos dissolvidos são transportados através da zona saturada do solo formando plumas. As plumas de contaminantes podem então atingir receptores, como poços de captação ou recursos hídricos superficiais, localizados em uma posição à jusante da fonte contaminação. Desta forma, quando a rota de exposição



avaliada é a água subterrânea, assume-se que a remediação da fonte resultará na redução do risco associado com a fase dissolvida.

A tomada de decisão sobre a remediação da fonte para a mitigação do risco deve ser realizada com critério. Em muitos casos, a recuperação total ou parcial de uma fonte pode ser muito onerosa, considerando que na maioria dos casos apenas 25 a 35% de produto livre é recuperado do solo saturado (FARR *et al.*, 1996). Além disso, se a remediação exigir a remoção de solo contaminado, há o risco de contaminação de outras áreas durante o transporte ou a destinação final. A seleção de parâmetros geoquímicos para identificação da fonte também é um fator importante a ser considerado. Em muitos casos, a definição das metas de remediação da fonte é baseada a partir de avaliações das concentrações de hidrocarbonetos totais do petróleo (TPH). O parâmetro TPH representa toda a classe de compostos aromáticos e alifáticos, incluindo compostos com menor solubilidade e volatilidade, ou seja, com baixa mobilidade no meio ambiente. Desta forma, a identificação de concentrações de TPH não significa necessariamente risco efetivo à saúde e ao meio ambiente (TNRCC, 2001; TPHCWG, 1998). Um exemplo disto são os locais que apresentam fontes de contaminações mais antigas, onde os compostos aromáticos de maior mobilidade, como os BTEX e alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) foram intemperizados, restando os compostos de menor mobilidade.

O fenômeno do intemperismo constitui uma série de efeitos combinados de processos naturais, de transporte e transformação, que reduzem a persistência, a mobilidade, a massa e a toxicidade dos contaminantes na fonte. Dentre os principais mecanismos de intemperismo estão a dissolução, a volatilização e a biodegradação (DOUGLAS *et al.*, 1996). Em derramamentos onde existe a presença de etanol, seja pelo derramamento de gasolina com etanol anidro ou pela interação de plumas de hidrocarbonetos com plumas de etanol em vazamentos concomitantes, os mecanismos de intemperismo podem sofrer interferência do etanol. Estudos como o de CORSEUIL e FERNANDES (1999) reportam que o etanol pode aumentar a solubilização dos compostos BTEX na água subterrânea por co-solvência. Outro efeito observado por CORSEUIL *et al.* (1998) foi a inibição da biodegradação dos compostos BTEX dissolvidos, por o etanol ser um substrato preferencial. Apesar de existir uma ampla bibliografia sobre a remediação e a análise de risco de áreas impactadas, existem ainda poucas informações disponíveis na literatura relacionando o intemperismo de fontes com o risco de áreas impactadas por derramamentos de derivados de petróleo e etanol.

O objetivo deste trabalho foi estimar a associação da intemperização dos compostos BTEX e do etanol na fonte de contaminação com o risco aos receptores. Neste caso, o risco foi assumido como sendo a extensão máxima das plumas de contaminação em concentrações superiores aos limites de toxicidade. Para o cumprimento desta meta foram utilizados dados do monitoramento, referente a um período de 3,8 anos, de um derramamento controlado de gasolina comercial brasileira (24% de etanol) realizado na área experimental da Fazenda Ressacada, propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina.

## METODOLOGIA

Em dezembro de 1998, no campo experimental da Fazenda Ressacada em Florianópolis - SC, foi derramado no lençol freático 100 L de gasolina comercial brasileira contendo 24% de etanol. A área experimental possui 45 poços para o monitoramento dos contaminantes no aquífero e dos parâmetros geoquímicos indicadores dos processos de transporte e transformação, como apresentado na Figura 1. Cada poço possui cinco pontos de monitoramento, nas profundidades 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 m em relação ao nível do terreno. Desde dezembro de 1998 foram realizadas 11 campanhas de coleta de amostras para avaliação do transporte e transformação dos compostos BTEX e do etanol incluindo o intemperismo na fonte.

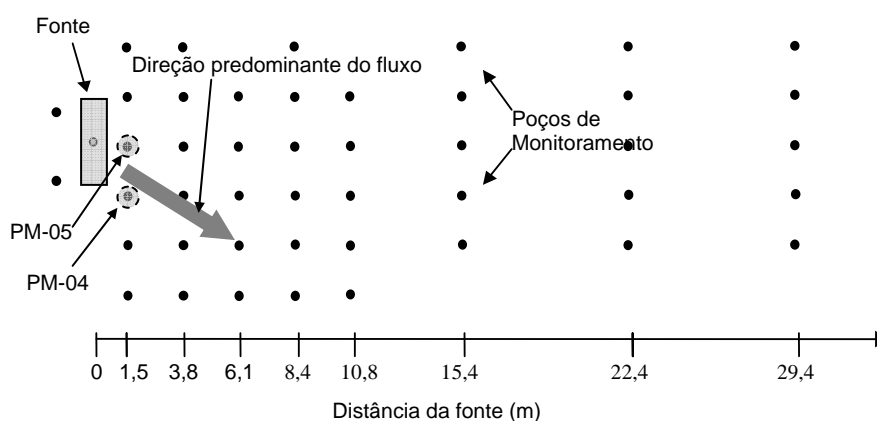


Figura 1. Distribuição dos poços de monitoramento na área experimental da Ressacada.

A caracterização hidrogeológica e geoquímica foi realizada através de ensaios de campo e de laboratório. Os estudos hidrogeológicos revelaram que o solo do local é constituído de areia fina cinza de granulometria uniforme, porosidade efetiva de 20%, densidade de  $1,7 \text{ kg.L}^{-1}$ . O gradiente hidráulico médio é  $0,018 \text{ m/m}$ , a condutividade hidráulica média é  $1 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$  e a velocidade de fluxo da água subterrânea é  $2,8 \text{ m.ano}^{-1}$ . A caracterização geoquímica da água subterrânea incluiu a determinação dos contaminantes (BTEX), do traçador KBr utilizado como indicador do fluxo no aquífero, de receptores de elétrons e subprodutos metabólicos indicadores da biodegradação. Os compostos BTEX foram analisados por cromatografia gasosa, segundo o método EPA/8015A em um cromatógrafo HP 5890 com Headspace HP 7694 acoplado.

A avaliação da intemperização na fonte foi realizada através da determinação da variação temporal do fluxo de massa dos compostos BTEX e etanol em dois poços de monitoramento, localizados nas imediações da fonte. O fluxo de massa  $F_i$  dos contaminantes foi determinado através da Equação 1 (BORDEN et al., 1997):

$$F_i = C_i \cdot A_i \cdot v_{xi} \quad (1)$$

onde  $C_i$  é a concentração amostrada em um determinado período de tempo,  $A_i$  é a área de influência de cada um dos pontos de amostragem (profundidades 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 m) e  $v_{xi}$  é a velocidade da água subterrânea. Os poços de monitoramento utilizados para definir as concentrações da fonte foram o PM-04 e PM-05, por serem os poços que apresentaram as concentrações mais elevadas de contaminantes em todo o período de monitoramento e por serem os mais próximos da fonte.

A estimativa sobre a associação da intemperização dos compostos BTEX e do etanol na fonte de contaminação com a extensão de cada pluma foi obtida através da análise de correlação. O coeficiente de correlação de Pearson foi obtido através da Equação (2), onde  $X$  é o fluxo de massa na fonte ( $\text{mg.dia}^{-1}$ ),  $Y$  é o comprimento da pluma (m) e  $n$  é número de elementos utilizados na análise.

$$r = \frac{n(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{\sqrt{[n\sum X^2 - (\sum X)^2][n\sum Y^2 - (\sum Y)^2]}} \quad (2)$$

Para avaliação do nível de significância estatístico dos coeficientes de correlação calculados, foi empregado o teste "t", onde as hipóteses testadas foram:  $H_0$ : As variáveis X e Y não são correlacionadas e  $H_1$ : X e Y são correlacionadas. O valor de t utilizado foi calculado pela equação:

$$t = \frac{r(n-2)}{1-r} \quad (3)$$

## RESULTADOS

A distribuição temporal do fluxo de massa na região da fonte de contaminação e a variação do comprimento da pluma dos compostos BTEX e etanol em um período de monitoramento de 1134 dias é apresentado na Figura 1. A análise dos gráficos do fluxo de massa revelou que no período de 1110 dias, enquanto o etanol estava presente na fonte, os compostos BTEX apresentaram aumento do fluxo de massa. No entanto, após o etanol ser completamente intemperizado, as curvas do fluxo de massa dos compostos BTEX apresentaram uma inclinação negativa, indicando uma tendência de aceleração do intemperismo na fonte. Neste caso, a



interferência do etanol foi definida pelo rápido consumo dos receptores de elétrons durante a biodegradação, principalmente do oxigênio, limitando a cinética de biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo. Após a intemperização do etanol, as condições geoquímicas favoráveis a biodegradação foram restabelecidas, incrementando a cinética de intemperização dos BTEX. Uma estimativa sobre o tempo necessário para intemperização completa dos BTEX na fonte poderá ser obtida através dos próximos monitoramentos. O efeito co-solvência do etanol sobre os hidrocarbonetos do petróleo não foi avaliado neste estudo.

Os resultados da análise de correlação, apresentados na Tabela 1, indicam que existe uma forte associação entre o fluxo de massa dos compostos BTEX na fonte e o comprimento das plumas. No caso dos BTEX os coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) positivos e mais próximos de 1 indicam que o aumento do fluxo de massa na fonte resulta no crescimento das plumas. O nível de significância da correlação foi superior a 98% ( $p < 0,02$ ). Esta forte associação pode ser explicada pelo fato do comprimento da pluma e o fluxo de massa na fonte serem dependentes da velocidade da água subterrânea no aquífero (WIEDEMEIER et al., 1999). No caso do etanol, foi obtido um valor de  $r = 0,095$  com baixo nível de significância ( $p = 0,78$ ). A fraca correlação tem como principal causa o rápido desaparecimento do etanol na fonte em relação aos BTEX. Isto ocorreu em função da maior mobilidade do etanol (elevada solubilidade e baixa capacidade de adsorção no aquífero), ao contrário dos BTEX.

A extensão máxima das plumas de contaminantes foi observada no período de 1141 dias após o derramamento, sendo que o benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos totais alcançaram a extensão de 30 m, 18 m, 16 m, 16,5 m e 30 m, respectivamente. A diferença entre os comprimentos máximos das plumas é atribuída as diferentes velocidades de transporte, que é função dos coeficientes de sorção ( $K_{oc}$ ) de cada contaminante. Os valores dos coeficientes de sorção dos BTEX disponíveis na literatura (58,88, 110,0, 158,5 e 128,8  $L.kg^{-1}$ , respectivamente) estão condizentes com a mesma ordem de crescimento das plumas. No caso do etanol, a extensão máxima da pluma foi limitada somente pela biodegradação, pois o etanol possui baixa adsorção no solo e elevada cinética de biodegradação em relação aos BTEX. CORSEUIL e SCHNEIDER (2002) avaliaram a cinética de biodegradação dos contaminantes na Ressacada e encontraram meias-vidas em torno de 1,2 ano para os BTEX e 0,25 ano para o etanol. Após o período de 1141 dias, o etanol foi totalmente biodegradado, permitindo que as plumas de plumas de BTEX começaram a encolher. O encolhimento das plumas, observado nos gráficos da Figura 1, está ocorrendo porque a taxa de biodegradação é superior a taxa de transporte dos contaminantes no aquífero.

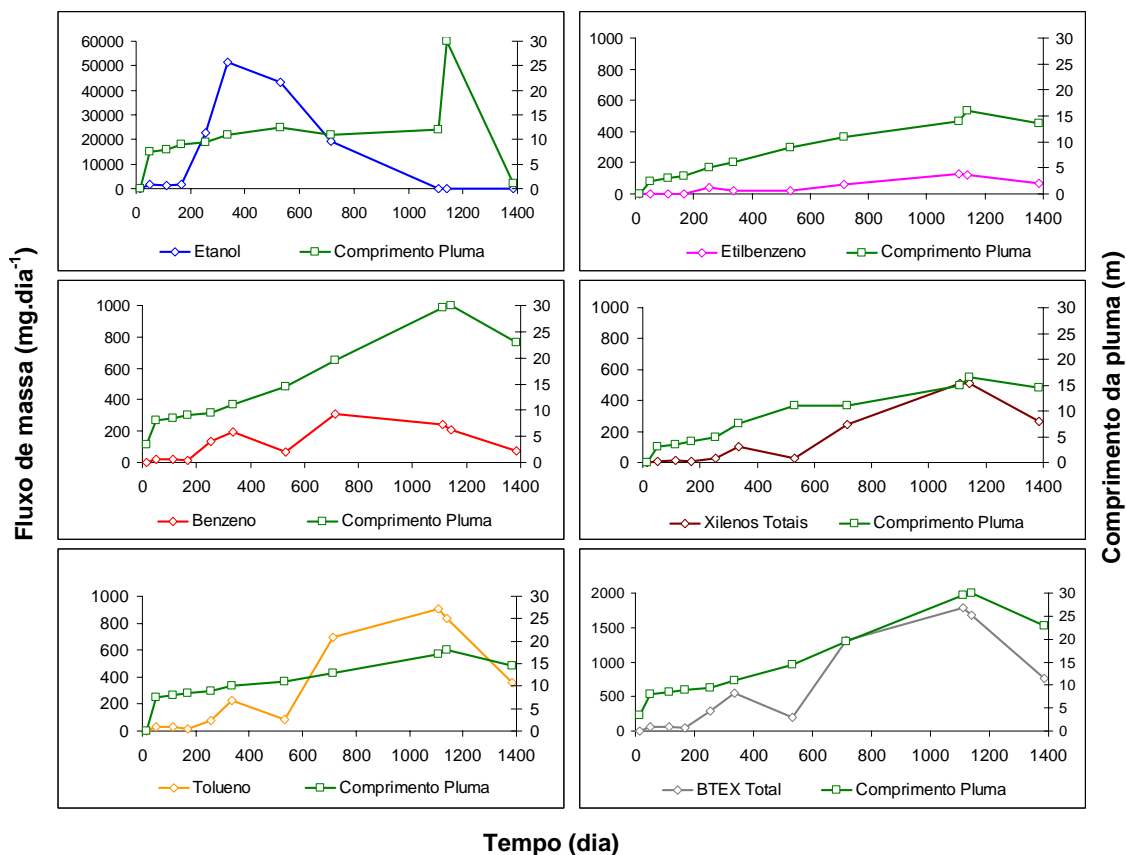


Figura 1. Variação temporal do fluxo de massa de BTEX e etanol na região da fonte de contaminação e do comprimento das plumas.

Tabela 1 – Resultados da análise de Correlação de *Pearson*

Composto	<i>r</i>	<i>t</i>	Nível <i>p</i>	<i>n</i>
Etanol	0,095	0,2868	0,78070	11
Benzeno	0,674	2,735	0,0200	11
Tolueno	0,831	4,474	0,0010	11
Etilbenzeno	0,911	6,611	0,00009	11
Xilenos	0,871	5,319	0,00048	11
BTEX total	0,932	7,697	0,00003	11

## CONCLUSÕES

Neste estudo foi avaliada a intemperização da fonte de contaminação do derramamento controlado de gasolina comercial brasileira (24% de etanol) realizado na Fazenda Ressacada e sua relação com o risco a receptores afastados da fonte, cuja rota de exposição é a água subterrânea. O monitoramento do fluxo de massa de compostos BTEX e etanol, ao longo de 3,8 anos, demonstrou que o etanol influenciou a intemperização dos hidrocarbonetos do petróleo enquanto ele estava presente na fonte, durante um período de 1110 dias ( $\cong 3$  anos). Desta forma, estima-se que em locais onde maiores quantidades de gasolina com etanol tiverem atingido o aquífero, principalmente em vazamentos contínuos, menor será a cinética de intemperização dos compostos BTEX. O etanol é um substrato preferencial no processo de biodegradação, assim os BTEX deixam de ser biodegradados e o tempo necessário para a pluma entrar em estado-estacionário é muito superior do que em derramamentos sem etanol. Em consequência disto, maiores extensões de plumas de BTEX poderão ser encontradas no aquífero, aumentando a probabilidade dos receptores a jusante da fonte serem atingidos pela pluma.



Neste estudo foi assumindo que o risco é representado pela extensão máxima das plumas de contaminação em concentrações superiores aos limites de toxicidade. Assim, nos locais em que os compostos de maior mobilidade estão completamente intemperizados, as águas subterrâneas deixam de ser a principal rota de contaminação, não se justificando investimentos de remoção da fonte para minimização do risco à saúde humana ou ao meio ambiente. Este estudo é um indicativo da necessidade de se incluir a avaliação do grau de intemperismo da fonte e a presença do etanol nas investigações para análise de risco. Uma estimativa sobre o tempo necessário para intemperização completa dos compostos BTEX, no experimento da Ressacada, poderá ser obtida ao longo dos próximos monitoramentos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas. São Paulo: CETESB, 2001. 73 p.
2. PEDROZO, M.F.M.; BARBOZA, E.M., CORSEUIL, H.X.; SCHNEIDER, M.R.; LINHARES, M.M. Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2002. 246 p. Série Cadernos de Referência Ambiental, v.12.
3. U.S. EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Ecological Risk Assessment Guidance for Superfund: Process for Designing and Conducting Ecological Risk Assessments. Interim Final. EPA 540-R-97-006. PB97-963211. June 1997.
4. FARR, J., G. APOSTOLAKIS, M. COLLINS, R.C. CROUCH, G. FOGG, M. REINHARD, and K. SNOW.1996. Senate Bill 1764 Advisory Committee Recommendations Report Regarding California's Underground Storage Tank Program. Submitted to the California State Water Resources Control Board. May 31.
5. TNRCC - TEXAS NATURAL RESOURCE CONSERVATION COMMISSION. Guidance for Conducting Ecological Risk Assessments at Remediation Sites in Texas. RG-263, December 2001, 298p.
6. TPHCWG - Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series. Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media. March 1998, 98 p.
7. DOUGLAS, G.S.; BENCE, A.E.; PRINCE, R.C.; MCMILLEN, S.J.; BUTLER, E.L. Environmental Stability of Selected Petroleum Hydrocarbon Source and Weathering Ratios. Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 2332-2339.
8. CORSEUIL, H. X., FERNANDES, M. Efeito do Etanol no Aumento da Solubilização de Compostos Aromáticos Presentes na Gasolina Brasileira. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.4, n.1 e 2, p.71-75, 1999.
9. CORSEUIL, H. X., HUNT, C.S., SANTOS, R.C.F., ALVAREZ, P.J.J. The Influence of the Gasoline Oxygenate Ethanol on Aerobic and Anaerobic BTX Biodegradation. Water Research, Londres - Reino Unido, v.32, n.7, p.2065-2072, 1998.
10. WIEDEMEIER, T.H.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J.; WILSON, J.T. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. JW & Sons, NY, 1999, 617 p.
11. BORDEN, R.C., DANIEL, R.A., LEBRUN, L.E. DAVIS, C.W. Intrinsic Biodegradation of MTBE and BTEX in a Gasoline-Contaminated Aquifer, Water Resources Research, Vol. 33, No. 5, p. 1105-1115, 1997.

## AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de expressar nossos agradecimentos a Petrobras pelo financiamento do projeto Ressacada e ao CNPq pela concessão das bolsas de doutorado e de iniciação científica.