



**VI-157 - AVAVIAÇÃO DA ATENUAÇÃO NATURAL DOS CONTAMINANTES BTEX E ETANOL EM UM DERRAMAMENTO CONTROLADO DE GASOLINA ATRAVÉS DO BALANÇO DE MASSA**

**Erico de Souza Teixeira Malamud**

Acadêmico do curso de graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, e bolsista de iniciação científica do CNPq.

**Eng. Carlos José de Amorim Júnior**

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pela UFSC, Mestrando em Engenharia Ambiental pela UFSC.

**Eng. Mário do Rosário**

Engenheiro Químico do Centro de Pesquisa da Petrobrás (CENPES), Mestrando em Engenharia Ambiental pela UFSC.

**Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil**

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

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Laboratório de Remediação de Solos e Água Subterrânea – REMAS Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC Campus Universitário – Trindade – Florianópolis-SC CEP 88010-970

**home page:** <http://www.remas.ufsc.br> - **e-mail:** [erico\\_malamud@yahoo.com.br](mailto:erico_malamud@yahoo.com.br)

**RESUMO**

O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados de um experimento em escala real de um vazamento controlado de gasolina, avaliar a atenuação natural dos seus compostos mais solúveis (BTEX) e examinar os efeitos causados pelo etanol no processo de biodegradação. O experimento controlado vêm sendo realizado na Fazenda Experimental da UFSC em Florianópolis desde 1998, quando 100 litros de gasolina comercial, contendo 24% de etanol, foram derramados no nível do lençol freático. O monitoramento é feito com 45 poços de onde são coletadas amostras a 1, 2, 2.5, 3.5 e 4.5 metros de profundidade para posterior análise em laboratório da concentração dos contaminantes e dos parâmetros biogeoquímicos. Os resultados obtidos mostram que o etanol foi o primeiro contaminante a apresentar biodegradação. Os contaminantes do grupo BTEX apresentaram decréscimo de massa significativo somente após o desaparecimento do etanol, evidenciando a degradação preferencial do etanol em relação a estes compostos. Os valores de meia vida encontrados foram: 4 meses para o etanol, 11 meses para o benzeno, 19 meses para o tolueno, 49 meses para o etilbenzeno e 46 meses para os xilenos totais. Observou-se que em derramamentos de baixo risco, a tecnologia de atenuação natural monitorada é uma alternativa viável e econômica para a recuperação de aquíferos impactados por derramamentos de combustíveis.

**PALAVRAS-CHAVE:** BTEX, Etanol, Atenuação Natural Monitorada, Água Subterrânea.

**INTRODUÇÃO**

Vazamentos de petróleo e derivados provocam grandes impactos ambientais. Além do prejuízo econômico, riscos de incêndio e explosão, contaminação da água superficial, mortandade de espécies animais e vegetais, causam a contaminação do solo e da água subterrânea, que, segundo a CETESB (2001), tem um importante papel no abastecimento público de muitas cidades, como no estado de São Paulo, onde 72% dos municípios são total ou parcialmente abastecidos por este recurso hídrico. Portanto, vazamentos de petróleo ou derivados podem ser tornar um risco à saúde pública.

Especificamente no caso da gasolina, a contaminação pode acontecer de forma descentralizada, proveniente de vazamentos dos tanques de armazenamento em postos de serviços. No Brasil existem mais de 29804 postos de combustíveis (ANP, 2002) e não existem estimativas do número de tanques com vazamentos ou prestes a vazar (CORSEUIL E ALVAREZ, 1996). Dentre todos os compostos da gasolina, os mais solúveis e móveis são os monoaromáticos, tais como: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (isômeros *orto*, *meta* e *para*).



## 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

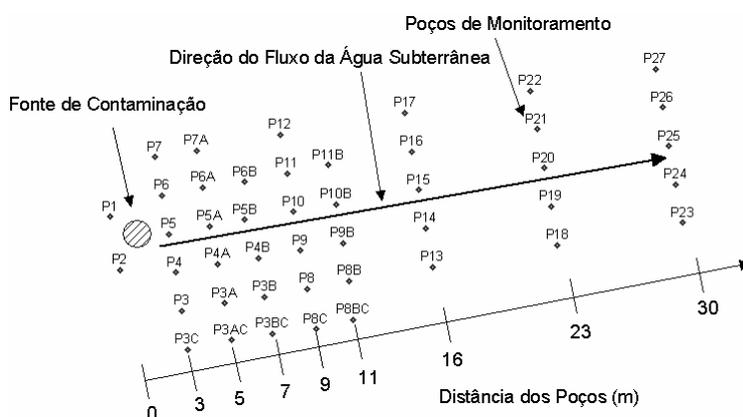
Esses compostos formam o grupo BTEX, os quais possuem elevada toxicidade mesmo em baixas concentrações, sendo o limite de potabilidade, definido portaria 518 do Ministério da Saúde de 25 de março de 2004, para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos de  $5\mu\text{g/L}$ ,  $170\mu\text{g/L}$ ,  $200\mu\text{g/L}$ , e  $300\mu\text{g/L}$ , respectivamente.

A gasolina comercial brasileira recebe uma adição de etanol em proporção que pode variar de 20 a 26%. Esta característica torna a gasolina brasileira diferente das consumidas em outros países e acarreta dificuldades no processo de atenuação dos hidrocarbonetos de petróleo, aumentando sua mobilidade e inibindo a biodegradação (CORSEUIL, MALAMUD E SCHNEIDER, 2003). Estudos reportam que o etanol pode aumentar a solubilização dos compostos BTEX na água subterrânea por co-solvência (CORSEUIL e FERNANDES, 1999). Corseuil et al. (1998) também observou que o etanol é um substrato preferencial, inibindo a biodegradação dos compostos BTEX dissolvidos.

Pesquisas de tecnologias de custo acessível que considerem as especificidades da gasolina brasileira são necessárias em virtude do aumento de áreas contaminadas. A Atenuação Natural Monitorada (ANM) é uma tecnologia que utiliza os processos de atenuação natural que, sob condições favoráveis, agem sem intervenção humana diminuindo, degradando e limitando o movimento dos contaminantes em ambientes subsuperficiais. Os principais processos responsáveis pela redução de massa, mobilidade, volume e concentração dos contaminantes são a biodegradação, dispersão, diluição, adsorção e volatilização. (USEPA, 1999). Este trabalho pretende demonstrar a ocorrência da atenuação através da metodologia de cálculo do balanço de massa de contaminante e verificar os efeitos advindos da degradação do etanol.

### METODOLOGIA

Os estudos de campo foram realizados na Fazenda Experimental da Ressacada, de propriedade da UFSC, localizada em Florianópolis-SC. A área experimental possui 30m de comprimento, 12m de largura e 45 poços de monitoramento, que permitem acompanhar o deslocamento da pluma de contaminação. Cada poço possui cinco níveis de coleta, nas profundidades de 1, 2, 2.5, 3.5, 4.5 metros em relação ao nível do terreno (Figura 1). O experimento teve início em 1º de dezembro de 1998 quando ocorreu o derramamento controlado de gasolina, que foi realizado a um metro de profundidade — 35cm abaixo do nível do lençol freático. Foram derramados 100 litros de gasolina comercial brasileira, possuindo 24% de etanol em sua composição. Foi adicionado 1 kg de Brometo de Potássio dissolvido em água que, devido a fato de não sofrer sorção e não ser biodegradável, é utilizado como traçador para o fluxo da água subterrânea. Foram analisados os principais parâmetros indicadores dos processos de transporte e transformação: concentração dos contaminantes – BTEX e etanol; receptores de elétrons – oxigênio dissolvido, sulfato, nitrato; subprodutos metabólicos – ferro II, metano, acetato, sulfeto; parâmetros hidrogeoquímicos – pH, potencial redox, condutividade, acidez e alcalinidade.



**Figura 1 – Poços de monitoramento da pluma de BTEX, brometo e etanol**

Foram feitas 13 campanhas de coleta e análise na área de experimento, realizadas a 1, 2, 4, 6, 9, 11, 17, 24, 33, 38, 47, 60 e 69 meses após o derramamento. As amostras de Etanol e BTEX foram analisadas utilizando um cromatógrafo gasoso (CG-FID) acoplado a um amostrador automático. Os íons brometo, nitrato, acetato e



## 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

sulfato foram analisados através de cromatografia líquida, os íons ferro II e sulfeto foram analisados através de espectrofotômetro. Acidez e alcalinidade foram analisadas por processo de titulação, temperatura, pH, oxigênio dissolvido, potencial redox e condutividade foram analisados no local de coleta através de sonda de amostragem de baixo fluxo.

O solo do local do experimento é composto por areia cinza e fina, granulométricamente uniforme e possui teor de argila e silte inferior a 5%. O valor médio de carbono orgânico do solo é de 0,06%. A profundidade média do nível da água subterrânea no aquífero é de 0,7 metro e a temperatura média é de 25 °C. A velocidade média da água subterrânea na área do experimento é de 6,6 m/ano.

A metodologia do balanço de massa foi utilizada para determinação da taxa de degradação de cada contaminante. Este método considera toda a área como um reator de mistura completa em batelada. Por esta metodologia é possível determinar o coeficiente de biodegradação  $\lambda$  global, isto é, de toda a área, e só é válido para situações em que todo o contaminante encontra-se dentro da área amostrada, de forma que não existe perda ou ganho de massa devido à advecção ou dispersão. A vantagem deste método em relação ao método do fluxo de massa é a não necessidade do conhecimento da dispersão hidrodinâmica ou da velocidade da água subterrânea, que são parâmetros que podem variar em função do tempo e são de difícil determinação.

Matematicamente, temos:

$$\frac{dM}{dt} = -\lambda M^n$$

O cálculo da massa de contaminante foi realizado através do método de elementos finitos, utilizando interpolação linear. O cálculo foi realizado para as amostragens a partir do 24º mês, isto é, após a maior parte dos contaminantes já ter migrado para a área de controle e o etanol não se encontrava em concentrações significativas. Foi, então, determinada a curva de massa em função do tempo e quantificado o coeficiente de biodegradação. Os poços de monitoramento utilizados no cálculo da massa foram os poços a jusante da fonte de contaminação, visto que os dois poços de controle a montante em nenhum momento apresentaram concentração significativa.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A massa do íon brometo, que foi utilizado como traçador da água subterrânea, apresentou um acréscimo até 24º mês, demonstrando um aporte de massa da fonte de contaminação para o volume de controle. A massa analisada através do método analítico foi do íon brometo e não do sal brometo de potássio, o que significa uma massa total adicionada de 671g. A massa de brometo apresentou um maior variação em períodos de chuvas intensas, período este que apresenta uma maior migração decorrente do transporte advectivo.

Como mostrado na figura 4, a massa de etanol foi crescente até o 17º mês, demonstrando um aporte de massa da fonte de contaminação para o volume de controle. Após este período, começou a ser observado decréscimo de massa e após 33 meses não foi possível detectar concentrações significativas de etanol. O etanol foi o primeiro contaminante a apresentar decréscimo de massa e a ser totalmente degradado.

Dentre os compostos BTEX, o benzeno foi o contaminante que apresentou maior comprimento de pluma, alcançando 30 metros e foi o primeiro a apresentar decréscimo de massa, após 24 meses. Acredita-se que os dois fatos estejam relacionados, pois devido ao maior comprimento, a pluma do Benzeno alcançou uma porção do aquífero com melhores condições de receptores de elétrons, isto é, a zona aeróbia do aquífero, o que possibilitou uma degradação mais rápida.

Conforme as figuras 2 e 3 os contaminantes tolueno, etilbenzeno e o somatório dos isômeros *orto*, *meta* e *para* xileno, continuaram avançando enquanto o etanol estava presente e apresentaram um comprimento de pluma máximo de pluma de 18 metros. Após 33 meses, somente quando o etanol já havia desaparecido, foi possível verificar o decréscimo de massa destes contaminantes, como evidenciado na figura 4. Desta forma, percebe-se que o etanol influenciou negativamente, enquanto presente no aquífero, a degradação dos compostos BTEX, por ser degradado referencialmente pelos microorganismos e por consumir os receptores de elétrons. No



entanto, após seu desaparecimento pode-se observar que os compostos BTEX são rapidamente biodegradados. Este rápido desaparecimento dos compostos monoaromáticos pode ser atribuído ao aumento de biomassa de microorganismos no solo que degradaram o etanol.

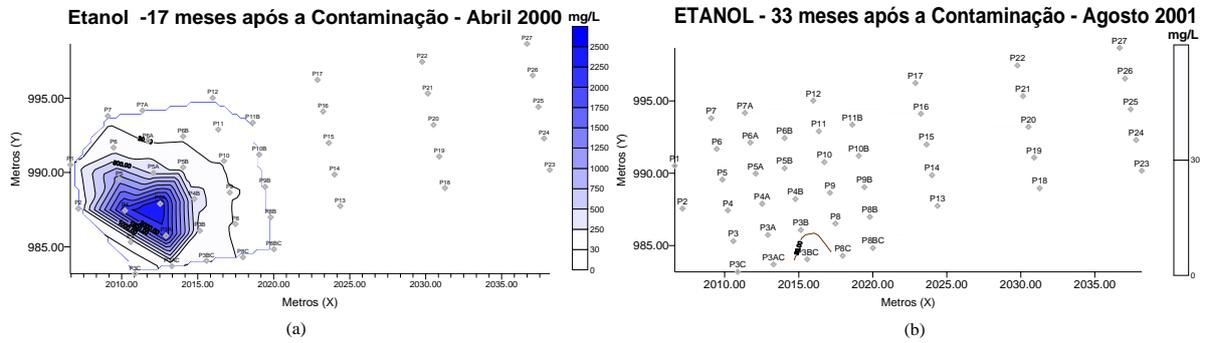


Figura 2 – Avanço da pluma de Etanol, após 17 meses (a) e 33 meses (b)

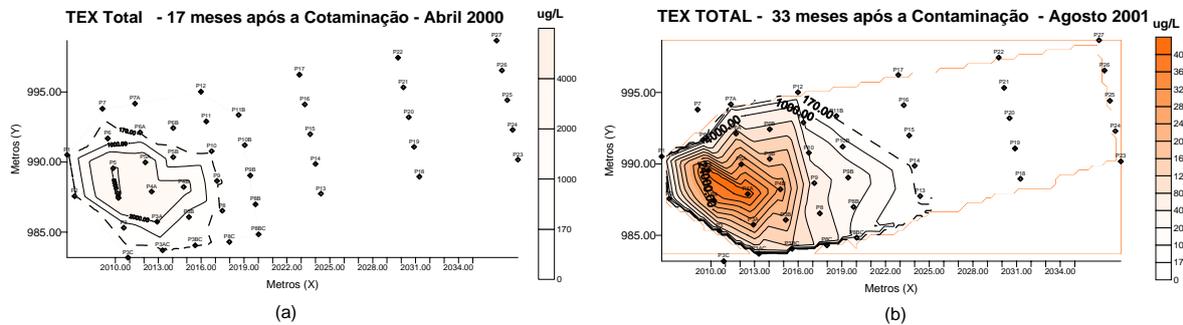


Figura 3 – Avanço da pluma de TEX, após 17 meses (a) e 33 meses (b)

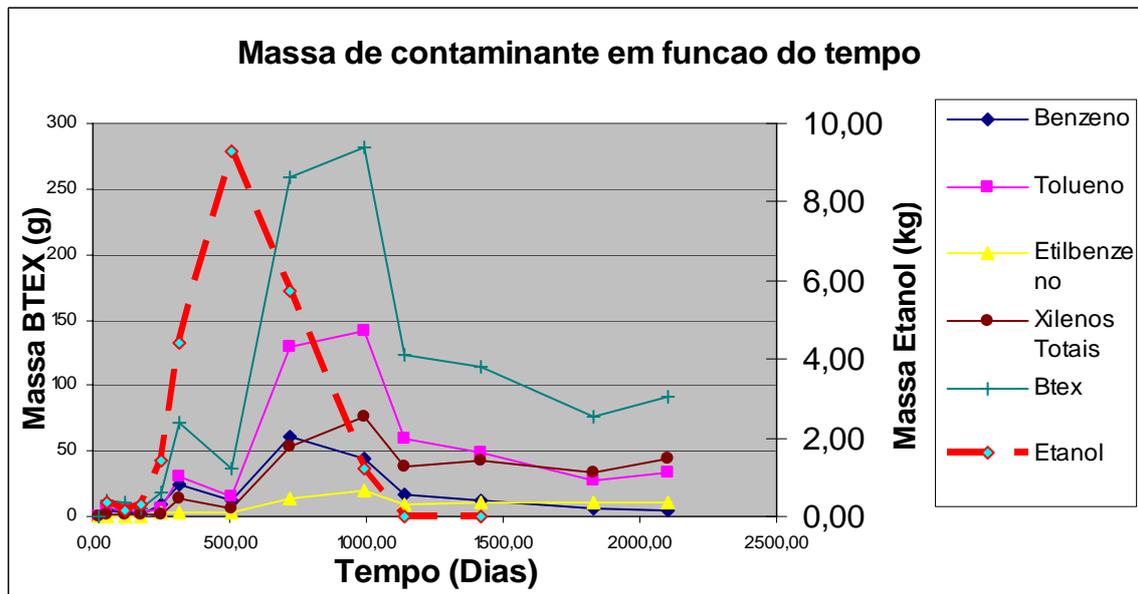


Figura 4 - Variação temporal da massa de contaminante

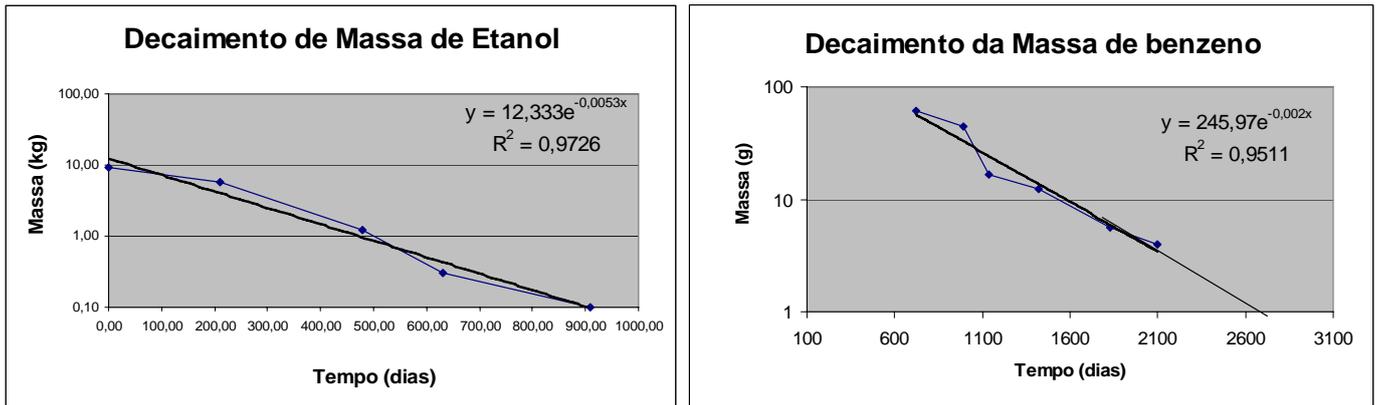


Figura 5 e 6 - Variação temporal da Massa de Etanol (esquerda) e Benzeno (direita)

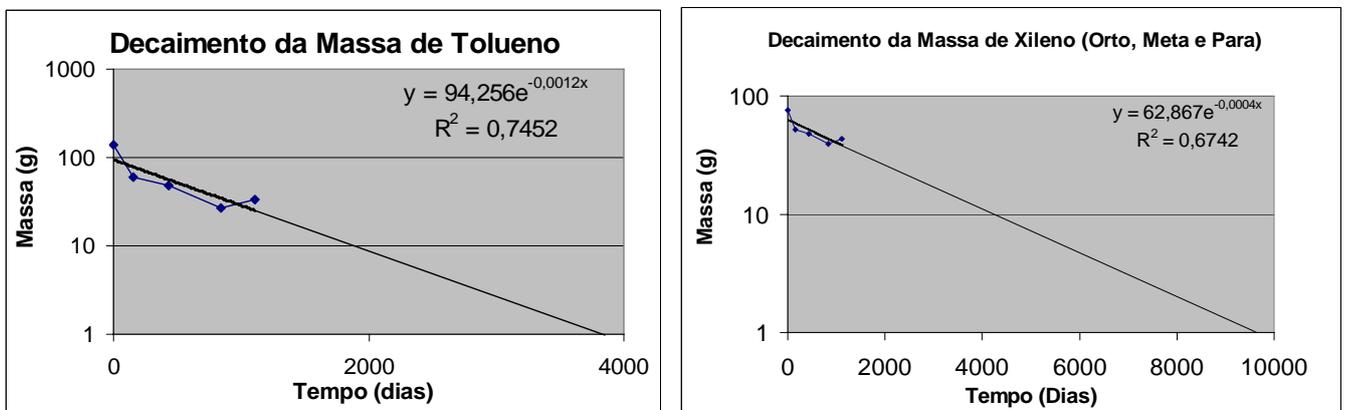


Figura 7 e 8 - Variação temporal da Massa de Tolueno (esquerda) e Xilenos Totais (direita)

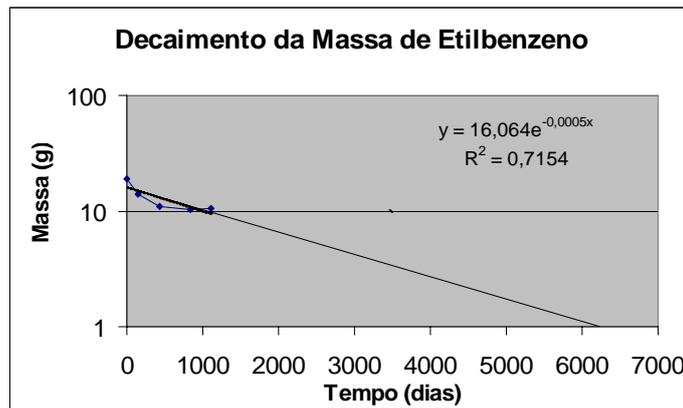


Figura 9 - Variação temporal de Massa de Etilbenzeno

A melhor cinética de decréscimo de massa dos contaminantes foi a cinética de primeira ordem. Note que o tempo  $t = 0$  nas figuras 5, 6, 7, 8 e 9 representa ao momento em que verificou-se decréscimo de massa e é mostrado na figura 4. Os coeficientes de degradação e o tempo de meia vida estão resumidos na tabela a seguir.



Tabela 1 Coeficiente de Biodegradação e Meia Vida

Contaminante	Coef Degradação (1/ano)	Meia Vida (ano)	Meia Vida (Mes)	R <sup>2</sup>
Etanol	1,9	0,4	4	0,97
Benzeno	0,7	0,9	11	0,95
Tolueno	0,4	1,6	19	0,75
Etilbenzeno	0,2	4,1	49	0,72
Xileno	0,2	3,8	46	0,67

As figuras 5, 6, 7, 8 e 9 expressam a variação temporal dos contaminantes observada e a linha de tendência. Por esta linha de tendência espera-se que o Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos alcancem massas desprezíveis; isto é, menores que 1 grama, após 92 meses (8 anos), 129 meses (11 anos), 204 meses (17 anos) e 319 meses (27 anos), respectivamente. No entanto, é possível que esta linha de tendência seja bastante conservadora, pois, com o restabelecimento das condições do aquífero e o intemperismo na fonte, espera-se que a massa de BTEX presente na fase dissolvida se degrade mais rapidamente. A massa persistente permanecerá na região próxima a fonte.

## CONCLUSÃO

Os resultados experimentais mostraram que o etanol foi o primeiro poluente a desaparecer, sendo degradado preferencialmente em relação aos BTEX. Somente após o seu desaparecimento que então ficou evidenciada a diminuição na concentração, na massa e no comprimento das plumas de BTEX. O decréscimo de massa dos contaminantes seguiu, aproximadamente, uma cinética de primeira ordem. Dentre estes contaminantes, o benzeno foi o que apresentou maior degradação, possivelmente devido a sua maior mobilidade, fato que possibilitou que o contaminante atingisse porções do aquífero em condições aeróbias, aumentando assim a cinética de biodegradação.

Além disso, conclui-se que a metodologia de avaliação de atenuação natural através do balanço de massa é bastante interessante e eficiente, pois possibilita a determinação da biodegradação sem precisar determinar os parâmetros de fluxo advectivo e dispersivo.

Tecnologias aplicadas na remediação de áreas impactadas por derramamentos de gasolina devem considerar os efeitos decorrentes da presença do etanol. A biodegradação dos compostos BTEX está comprovadamente ocorrendo, mesmo com a influencia negativa do etanol. Desta forma, a tecnologia da Atenuação Natural Monitorada é uma alternativa viável e econômica para derramamentos de gasolina de baixo risco, onde a rota de exposição seja a água subterrânea.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2003. Disponível em ANP < [http://www.anp.gov.br/conheca/apresenta.asp#secao\\_3](http://www.anp.gov.br/conheca/apresenta.asp#secao_3) > Acessado em: 14 de Janeiro de 2004.
2. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, CETESB. Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo 1998 – 2000 Disponível em CETESB <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/agua\\_geral.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/agua_geral.asp)> . Acessado em: 11 de janeiro de 2004.
3. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria no 518, de 25 mar. 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Disponível em < <http://www.saude.gov.br> >, acessado em 01 de novembro de 2004.
4. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY EPA - Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites – 1999. Disponível em EPA Acessado em <<http://www.epa.gov>>. Acessado em: 12 de janeiro de 2003
5. CORSEUIL H.X., ALVAREZ P.J.J. Natural biorremediation of aquifer material contaminated with gasoline-ethanol mixture. **Revista de Microbiologia** v 27. n.1 , p19-26, Jan/Mar. 1996



## 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

6. CORSEUIL, H.X., MALAMUD, E.S.T., SCHNEIDER, M.R.. O intemperismo de fontes de contaminação e análise de risco em locais contaminados por derramamento de gasolina e álcool. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003, Joinville Anais... Joinville: ABES, 2003. p.234-235
7. 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.
8. 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.