



## VI-160 - A IMPORTÂNCIA DA BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBICA EM AQÜÍFEROS IMPACTADOS POR GASOLINA E ETANOL

**Cristina Cardoso Nunes**<sup>(1)</sup>

Engenheira Química pela Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). Doutoranda em Engenharia Sanitária e Ambiental no Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas da Universidade Federal de Santa Catarina (REMAS/UFSC).

**Henry Xavier Corseuil**

PhD em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Orientador e Coordenador do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS/UFSC).

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental Centro Tecnológico -Laboratório REMAS - Campus Universitário - Trindade - Florianópolis - SC - CEP: 88040-970 – Caixa Postal 476- Brasil - Tel: (48) 331-7569 - e-mail: [crisnunes@ens.ufsc.br](mailto:crisnunes@ens.ufsc.br)

### RESUMO

A contaminação de aquíferos por vazamentos de petróleo é uma ameaça para a qualidade das águas subterrâneas devido à alta toxicidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos – BTEX). Altos custos de recuperação têm levado à busca de novas estratégias, destacando-se entre elas a atenuação natural monitorada. A biodegradação é o mecanismo mais importante da atenuação natural destrutiva, constituindo-se o foco de interesse desse estudo. A redução da massa dos contaminantes (BTEX e etanol) foi avaliada como consequência do uso de receptores de elétrons (oxigênio dissolvido) e o aparecimento de subprodutos metabólicos [acetato, íon ferro (II) e metano].

A estimativa de massa dos contaminantes e compostos envolvidos na biodegradação foi realizada através de um estudo comparativo entre três métodos de interpolação, apresentando-se a mínima curvatura como o mais adequado. O tempo de residência do traçador na área experimental balizou o período para a análise da produção dos subprodutos metabólicos.

O rápido esgotamento do oxigênio dissolvido no meio e a magnitude da massa produzida de subprodutos metabólicos, íon Ferro (II) e metano, através da respiração anaeróbica, ressalta a importância do processo anaeróbico na biodegradação de áreas impactadas com gasolina brasileira. Comparando-se a magnitude das massas produzidas de metano e do íon ferro (II) com a massa consumida de oxigênio dissolvido, constata-se que as massas de metano e a do ferro foram muito superiores àquela do oxigênio dissolvido. Esse fato ressalta a importância do conhecimento da biodegradação anaeróbica como estratégia para minimização de áreas impactadas com derramamentos de petróleo e destaca o papel do etanol na composição da gasolina brasileira. Se por um lado, o etanol, por ser o substrato preferencial dos microorganismos, prejudica a biodegradação aeróbica dos hidrocarbonetos de petróleo quando está presente no meio, por outro lado, a quantidade gerada de microorganismos, durante a respiração anaeróbica, para o seu esgotamento é utilizada para a biodegradação dos hidrocarbonetos, intensificando, portanto, a recuperação do meio contaminado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biodegradação anaeróbica, Gasolina, Etanol, Interpolação, Mínima Curvatura.

### INTRODUÇÃO

Com a crescente deterioração das águas superficiais dos meios urbanos, as águas subterrâneas passaram a exercer um importante papel como fonte de abastecimento. A preservação das águas subterrâneas tornou-se uma questão estratégica para a política ambiental de todas as nações do mundo. A contaminação de aquíferos por vazamentos de petróleo é uma das possíveis ameaças da qualidade das águas subterrâneas devido à alta toxicidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos – BTEX). No Brasil, os padrões de potabilidade estão previstos na portaria federal 518 (25.03.2004) do Ministério da Saúde, onde a concentração máxima permitida para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos são de  $5\mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $170\mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $200\mu\text{g.L}^{-1}$  e  $300\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, a constituição da gasolina brasileira com um percentual entre 22-26% volume/volume de etanol acarreta consequências ambientais para a biodegradação como a preferência dos microorganismos pelo etanol em relação aos hidrocarbonetos de petróleo (CORSEUIL et. al., 1998). Altos custos de recuperação têm levado à busca de novas estratégias, destacando-se entre elas a



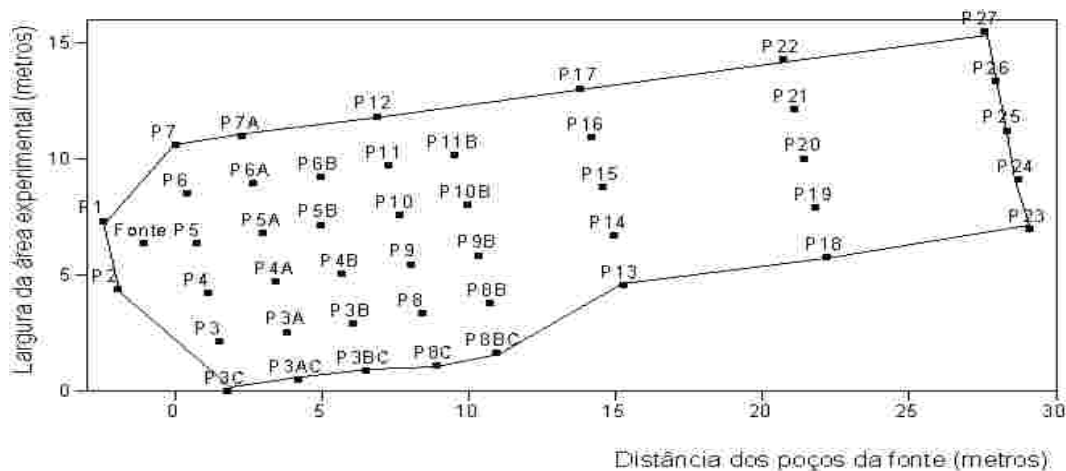
atenuação natural monitorada. A biodegradação é o mecanismo mais importante da atenuação natural destrutiva e é o foco de interesse desse trabalho, isto é, a redução da massa dos contaminantes como consequência do uso de receptores de elétrons (oxigênio dissolvido) e o aparecimento de subprodutos metabólicos [acetato, íon ferro (II) e metano]. Devido ao rápido esgotamento do oxigênio dissolvido em aquíferos contaminados, a biodegradação anaeróbica tem grande importância no processo de atenuação natural e seu conhecimento contribuirá na tomada de decisões técnicas adequadas para minimizar o impacto ambiental causado por derramamentos de petróleo.

A quantificação de contaminantes e dos compostos químicos envolvidos na biodegradação em áreas impactadas é necessária para a avaliação dos riscos potenciais dos contaminantes nos diversos usos da água subterrânea contaminada e do processo de biodegradação. Dentre os métodos utilizados para obtenção de estimativas dos contaminantes em áreas atingidas encontram-se (1) o uso de soluções analíticas e numéricas de equações para a determinação do fluxo da água subterrânea e do transporte dos contaminantes e (2) o uso de interpoladores espaciais para a obtenção de estimativas de massa (COOPER, 1988c). Como exemplo da primeira abordagem podem ser citados: o método de Buscheck e Alcantar, o método da correção pelo traçador e o método baseado no fluxo de massa dos contaminantes (WIEDEMEIER, 1998). Já no segundo grupo, encontram-se os trabalhos de Cooper (1988c), Kitanidis (1996) e Reed (2004). Este estudo utilizou interpoladores espaciais para determinar a massa dos contaminantes e dos subprodutos metabólicos, produzidos no processo de biodegradação de uma área impactada com gasolina comercial brasileira, e para realizar uma comparação da significância dos processos aeróbicos e anaeróbicos para a biodegradação dos contaminantes.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Esse estudo utilizará dados de campo de um derramamento controlado de gasolina num aquífero localizado no campo experimental da Ressacada (Florianópolis). O aquífero foi contaminado com 100 litros de gasolina comercial brasileira contendo 24% de etanol em 1998, 1kg de brometo de potássio (traçador) e monitorado através de 45 poços em 5 diferentes níveis de profundidade (1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 metros) distribuídos nas seguintes distâncias da fonte: 1,5; 3,8; 6,1; 10,8; 15,4; 22,4 e 29,4 metros (figura 1). Os dados utilizados foram obtidos através de 13 campanhas de coleta num período de 68 meses em uma área de aproximadamente 480 m<sup>2</sup>. Para a análise foram escolhidos os parâmetros a seguir: compostos monoaromáticos BTEX, etanol, brometo (traçador), oxigênio dissolvido, íon Ferro (II), acetato, metano.

**Figura 1:** Mapa da área experimental com os poços de monitoramento e limites da área interpolada



Este estudo compara três métodos determinísticos de interpolação (regressão polinomial, inverso da distância ponderada e mínima curvatura) para a geração de superfícies da distribuição espacial e para o cálculo da massa dos hidrocarbonetos de petróleo, etanol, oxigênio dissolvido, íon Ferro (II) e metano. A escolha do melhor método será baseada em três critérios: o melhor ajuste de superfície ( $R^2$ ) através da equação (2), a menor variância, através do teste F e o menor erro de estimativa, avaliado neste estudo através do erro médio quadrático (RMS), equação (3).



## 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

A porcentagem de ajuste da superfície (coeficiente de determinação =  $R^2$ ) é dada por:

$$R^2 = (SQE / SQT) * 100\% , \quad \text{equação (1)}$$

onde:

SQE= soma dos quadrados estimados

SQT= soma dos quadrados totais

Para comparar variâncias entre populações, utiliza-se o teste F formulando-se duas hipóteses:

$H_0$ = a variância dos dados estimados pela superfície encontrada é igual à variância dos dados originais, isto é, não ocorreu ajuste;

$H_1$ = a variância dos dados estimados pela superfície encontrada é menor que a variância dos dados originais, isto é ocorreu ajuste (LANDIM, 2003).

Considerando-se o valor  $F_{\text{calculado}}$  dos dados da amostra, o valor  $F_{\text{crítico}}$ , obtido pela tabela de distribuição, com  $n_1-1$  graus de liberdade no numerador,  $n_2-1$  graus de liberdade no denominador e nível de probabilidade  $\alpha = 0,05$ , se  $F_{\text{calculado}} > F_{n_1-1, n_2-1, \alpha}$  a hipótese nula será rejeitada. (OGLIARI, 2004)

O erro médio quadrático para a estimativa do cálculo da massa é dado por:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n_{\text{est}}} \sum_{j=1}^{n_{\text{est}}} [c_{\text{est}}(\bar{X}) - c_{\text{obs}}(\bar{X})]^2} \quad \text{equação (2)}$$

onde  $n_{\text{est}}$ = número de valores estimados,

$c_{\text{est}}(\bar{X})$  = concentração estimada para cada localidade,

$c_{\text{obs}}(\bar{X})$  =concentração observada para cada localidade (REED, 2004).

A área interpolada está representada na figura 1, sendo que os poços extremos foram escolhidos como limites da área experimental. O comportamento do traçador (KBr), recalcitrante e solúvel em água, balizará o tempo de residência dos contaminantes na área experimental. Nesse período será avaliada a biodegradação aeróbia e anaeróbica dos contaminantes a partir dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos.

## RESULTADOS

### PRIMEIRA ETAPA: ESCOLHA DO MÉTODO DE INTERPOLAÇÃO

Ainda que treze coletas fossem analisadas, cinco coletas foram excluídas desse estudo porque a variância dos dados estimados não foi menor que a dos dados originais, não ocorrendo, portanto, ajuste de superfícies, conforme o teste F. Para todos os parâmetros analisados foram calculados o ajuste de superfície e o erro estimado (RMS) para os cinco níveis de profundidade ( $n=1$ ,  $n=2$ ,  $n=2,5$ ;  $n=3,5$  e  $n=4,5$ ) ao longo de oito coletas, perfazendo um total de quarenta interpolações por parâmetro.

Quanto à estimativa de erro (RMS), o método da mínima curvatura também apresentou o melhor resultado para todos os parâmetros, em todos os níveis ao longo do tempo. Com exceção dos BTEX, os demais parâmetros apresentaram erros baixos. Para os BTEX foram obtidos erros elevados com os 3 interpoladores analisados, sendo que o resultado mais acurado ainda foi o da mínima curvatura. A fim de se obter uma melhor estimativa para os BTEX é importante ainda analisar outros métodos. Vale ressaltar que o método da krigagem ordinária também foi testado, mas a sua utilização ficou prejudicada por não ter sido possível contemplar a condição necessária para a utilização desse método, a qual consiste na dependência espacial dos parâmetros.

Assim, o método da mínima curvatura mostrou-se o mais adequado, tanto para a geração de superfícies representativas da distribuição espacial dos parâmetros considerados, como para o cálculo da massa dos mesmos, sendo que nesse momento será apresentado apenas o cálculo da massa.

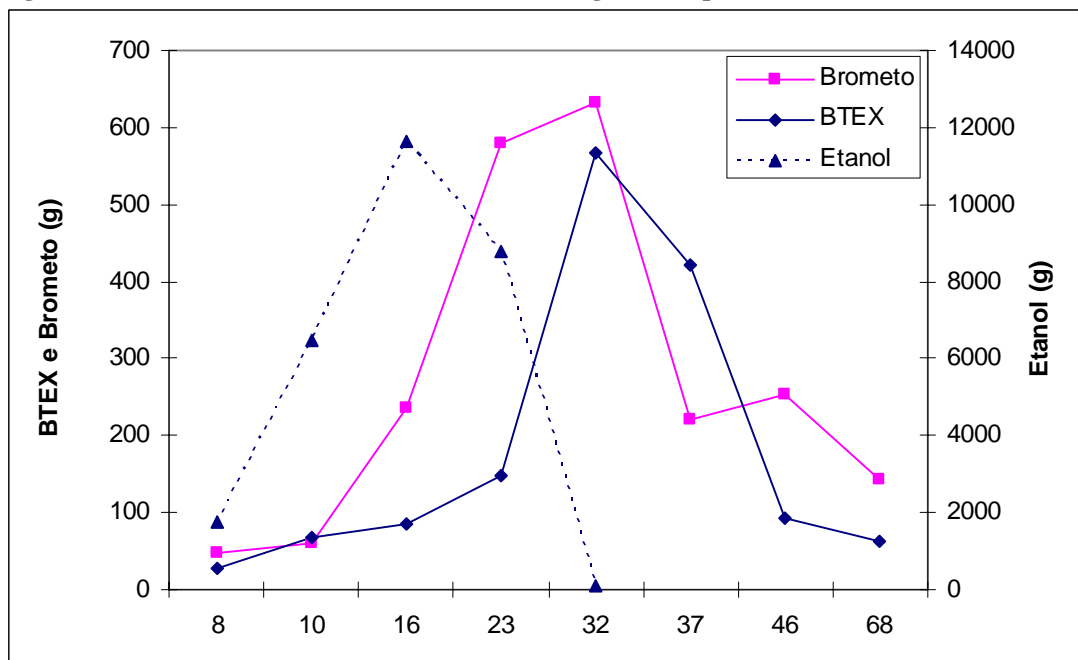


## SEGUNDA ETAPA: CÁLCULO DA MASSA DOS PARÂMETROS EM ANÁLISE

Para aplicação do método da mínima curvatura, os dados de concentração expressos em unidades de massa de soluto por unidade de volume de água do aquífero ( $\mu\text{g.L}^{-1}$  ou  $\text{mg.L}^{-1}$ ) foram transformados em densidades de soluto por área do aquífero ( $\text{mg.m}^{-2}$  ou  $\text{g.m}^{-2}$ ) através da multiplicação pelo coeficiente da porosidade do aquífero e espessura da pluma a fim de se tornarem aditivos (COOPER, 1988b). A porosidade efetiva do solo saturado foi quantificada em 20%, análise realizada no Laboratório de Solos da Universidade Federal de Santa Catarina (FERNANDES, 2002). Quanto à espessura das plumas, foram utilizadas as mesmas áreas de influência no entorno de cada nível de profundidade, conforme o estudo de Schneider (2001). A massa de cada soluto é o resultado do produto da área da grade pela densidade do soluto por área do aquífero, obtida através de interpolação realizada com o software Surfer 8.0.

O traçador (brometo de potássio) foi o indicador do transporte advectivo e dispersivo dentro da área experimental. Sabendo-se que foi utilizado 1 kg do traçador (peso molecular = 119,01 gramas) e que esse composto é conservativo e solúvel em água, a massa máxima possível de íon brometo dissolvida em água corresponde a 671,24 gramas. Pela evolução do comportamento do traçador na área experimental, a partir da variação de massa, constatou-se que aos 32 meses o brometo atingiu o seu pico. Esse pico corresponde a 94 % da massa do íon brometo dissolvido no meio. A quase total recuperação do íon brometo deve-se ao fato desse composto ser conservativo, e, portanto, não ter sofrido biodegradação. Em relação aos contaminantes, as massas de etanol e BTEX solúveis na fonte são da ordem de 19,01 Kg para o etanol e de 7,51 Kg para os BTEX, conforme Fernandes (2002). Em relação ao etanol, a massa máxima interpolada foi aos 16 meses, no valor de 11,67 Kg (61% da massa solúvel na fonte). Quanto aos BTEX, a massa máxima interpolada foi aos 32 meses, na ordem de 567,85 gramas (7,56% da massa solúvel na fonte). Diferentemente do íon brometo, a massa estimada para os contaminantes é resultado do seu processo de distribuição no meio como de sua biodegradação. A partir dos 32 meses, a massa do íon brometo começa a se reduzir na área experimental, e como esse composto é conservativo, pode-se concluir que o fluxo da água subterrânea foi responsável pela saída do íon brometo da área experimental, e conseqüentemente pela diminuição de sua massa. Contatou-se também o esgotamento do etanol aos 32 meses e que processo de biodegradação dos hidrocarbonetos ainda estava em curso aos 68 meses.

Figura 2: Massa do Brometo, BTEX e Etanol ao longo do tempo



A figura 4 apresenta a variação do oxigênio dissolvido e dos subprodutos metabólicos [acetato, metano e íon ferro (II)] ao longo do tempo. A variação do oxigênio dissolvida é influenciada pelo processo de reaeração do meio e sofre oscilações. em sua massa, devido à alternância entre o seu consumo (-) e o processo de reaeração (+). Até 10 meses, predominou o consumo de oxigênio dissolvido (-), entre 10 e 23 meses, a reaeração (+), entre 23 e 32 meses, predominou o consumo, entre 32 e 46, a reaeração, e, por último, entre 46 e 68 meses,



## 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

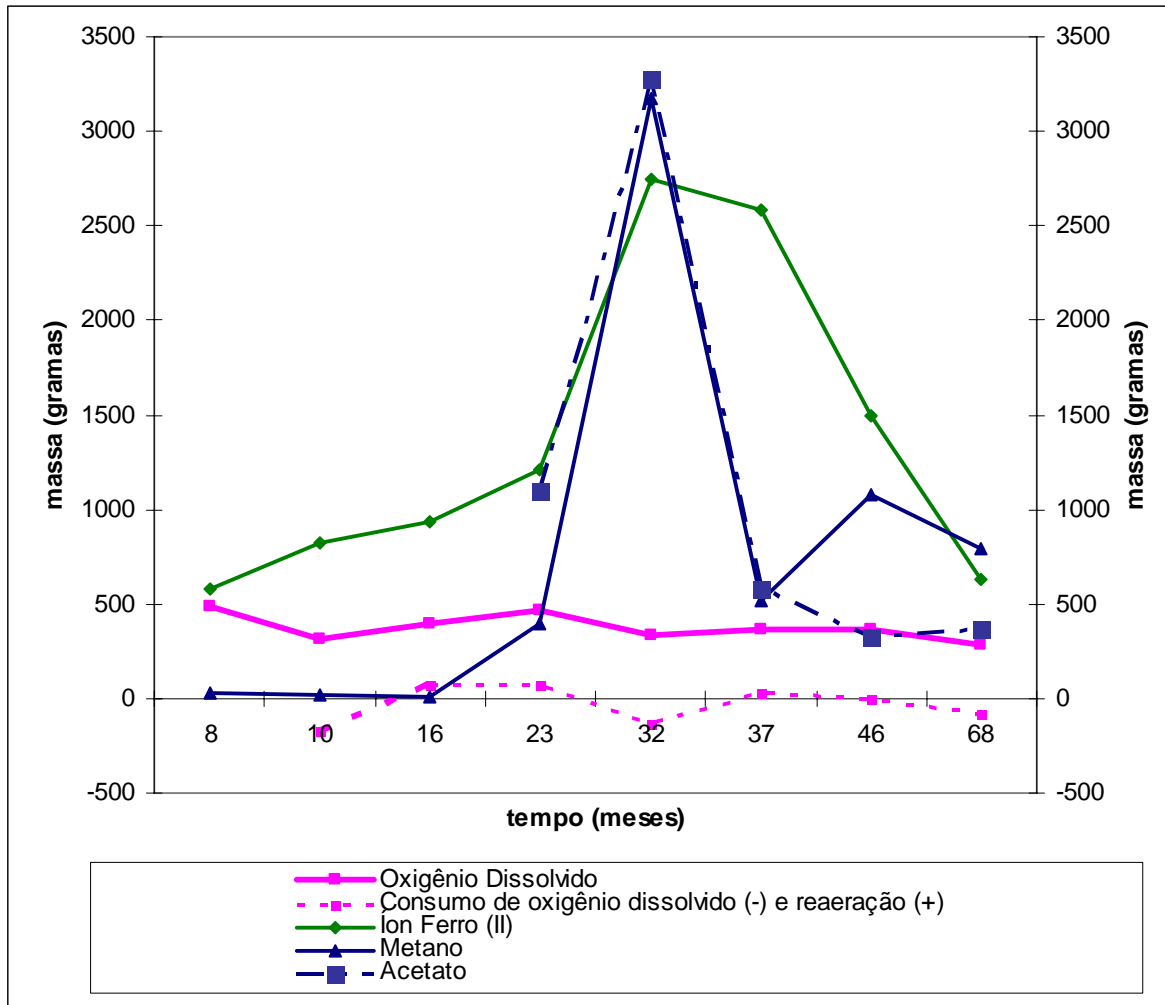
predominou o consumo. É fundamental apontar que o esgotamento do oxigênio no meio levou a uma variação de massa nas zonas externas da área contaminada onde as concentrações do substrato foram menores. Assim, a disponibilidade de oxigênio dissolvido, após 10 meses, é apenas resultado do processo de difusão nas bordas.. Quanto ao processo termodinâmico (KENNEDY et al, 2000), isto é, a seqüência no uso dos receptores de elétrons disponíveis no meio ( $O_2 > \text{Ferro (III)} > CO_2$ ). Verificou-se também que o consumo do oxigênio dissolvido entre 8 e 10 meses correspondeu ao aumento da produção do íon ferro (II) nesse período e que o pico de produção de metano e íon ferro (II), aos 32 meses, correspondeu à fase de consumo do oxigênio dissolvido. Portanto, ficou clara a relação entre o esgotamento do oxigênio dissolvido como receptor de elétrons no meio e o uso de outros receptores [Ferro (III) e o  $CO_2$ ] energeticamente menos favoráveis. Além disso, primeiro ocorreu a produção do íon ferro (II), depois a produção de metano, o que se justifica também pelo processo termodinâmico. A concomitância da ferro-redução e da metanogênese ocorreu a partir dos 23 meses. No entanto, é importante a comparação entre a figura 2 (contaminantes) e a figura 3 (receptores de elétrons e subprodutos metabólicos) para o entendimento da alta produção de ferro (II) e metano aos 32 meses. O etanol aos 16 meses apresentava uma massa de 11,67 kg na área experimental, que num período de 16 meses praticamente se esgotou (aos 32 meses, a massa estimada foi de 79 gramas). A biodegradação do etanol correspondeu a uma alta produção de acetato aos 32 meses (figura 4), a qual por sua vez, levou a uma alta produção de metano no mesmo período. A produção de metano e acetato nesse período foi preponderantemente devido à biodegradação do etanol, haja vista a relação de massa entre os BTEX e etanol presente na fonte e no meio. O pico de massa dos BTEX aos 32 meses, levou também a uma produção de acetato e metano nos meses subseqüentes, porém em escala muito menor. A diminuição da produção do íon Ferro (II) após o esgotamento do etanol foi em escala mais reduzida que a do metano.

Comparando-se a magnitude das massas produzidas do metano e do íon ferro (II) com a massa consumida de oxigênio dissolvido, observa-se que a massa produzida dos subprodutos metabólicos foi muito superior à massa consumida de oxigênio dissolvido durante todo o período analisado. Calculando-se a relação entre a maior massa consumida de oxigênio dissolvido, e as maiores massas produzidas de metano e íon ferro (II) no período analisado, constatou-se que a massa produzida (3271 gramas) de metano foi 19 vezes e a do ferro, 16 (2746 gramas) vezes maior que a massa de oxigênio (171 gramas) utilizada.

Pôde-se, então, concluir que a biodegradação anaeróbica foi responsável pelo esgotamento do etanol. Assim, ainda que a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo tivesse sido prejudicada durante a presença do etanol no meio (figura 2), já que esse substrato é preferencial para os microorganismos, o período de permanência do etanol no meio gerou uma quantidade de microorganismos, que após o seu esgotamento, intensificou a biodegradação anaeróbica dos hidrocarbonetos.



Figura 3: Massa do Oxigênio Dissolvido e dos subprodutos metabólicos ao longo do tempo



## CONCLUSÕES

Dentre os métodos de interpolação avaliados, o método da mínima curvatura obteve o melhor desempenho para o cálculo da massa dos contaminantes, receptores de elétrons, subprodutos metabólicos e do traçador. A partir do cálculo da massa do traçador, constatou-se que o seu tempo de residência na área experimental foi de 32 meses. O esgotamento do etanol aos 32 meses de monitoramento representou uma evidência da preferência dos microorganismos por esse substrato. Quanto ao uso dos receptores de elétrons no processo de biodegradação, concluiu-se que, após a formação de uma zona anaeróbica no aquífero, predominou a ferro-redução e a metanogênese. Comparando-se a magnitude das massas produzidas de metano e do íon ferro (II) com a massa consumida de oxigênio dissolvido, constatou-se que as massas produzidas de metano e a do ferro foram muito superiores à massa de oxigênio utilizada no processo de biodegradação (figura 4). Calculando-se a relação entre a maior massa consumida de oxigênio dissolvido, e as maiores massas produzidas de metano e íon ferro (II) no período analisado, constatou-se que a massa produzida de metano foi 19 vezes e a do ferro, 16 vezes maior que a massa de oxigênio utilizada. Comprovou-se, então, a importância da biodegradação anaeróbica na biodegradação da gasolina brasileira. Esse fato ressalta a importância do conhecimento da biodegradação anaeróbica como estratégia para minimização de áreas impactadas com derramamentos de petróleo e destaca o papel do etanol na composição da gasolina brasileira. Se por um lado, o etanol, por ser o substrato preferencial dos microorganismos, prejudica a biodegradação aeróbica dos hidrocarbonetos de petróleo, quando está presente no meio, por outro lado, a quantidade gerada de microorganismos, durante a respiração anaeróbica, para o seu esgotamento é utilizada para a biodegradação dos hidrocarbonetos, intensificando, portanto, a recuperação do meio contaminado.





## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria ministerial n.518, de 25 de março de 2004. Disponível em: <<http://www.cvs.saude.sp.gov.br>>. Acesso em: julho de 2004.
2. COOPER, R.M.; ISTOCK, J.D. Geostatistics applied to Groundwater contamination. II. Application. *Journal of Environmental Engineering* 114 (2), 287-299, 1988b.
3. COOPER, R.M.; ISTOCK, J.D. Geostatistics applied to Groundwater Pollution. III. Global estimates. *Journal of Environmental Engineering* 114 (4), 915-928, 1988c.
4. CORSEUIL, H.X. et al. The Transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31(1):79-123, 2001.
5. FERNANDES, Marilda. Atenuação da Contaminação de Aquífero submetido a derramamento de gasolina. 2002. 212f. Dissertação (Doutorado em Química).UFSC, Florianópolis, 2002.
6. GOLDEN SOFTWARE 2002. Surfer, version 8.0. Conjunto de programas. 1 CD-Rom.
7. KENNEDY, L.; EVERETT, J.; GONZALES, J. Aqueous and Mineral Intrinsic Bioremediation Assessment (AMIBA) Protocol (Draft). HQ AFCEE/ER, 2000, 286 pp.
8. KITANIDIS, P.K.; SHEN, Kuo-Fuo. Geostatistical Interpolation of chemical concentration. *Advances in Water Resources* 19(6), 369-378, 1996.
9. LANDIM, P.M.B. Análise estatística de dados geológicos. São Paulo: Editora UNESP, 2003.
10. NYER, E.P.; MAYFIELD, P.; HUGHES, J. Beyond the AFCEE protocol for natural attenuation. *Ground Water Monitoring & Remediation* 18(3), 70-77, 1998.
11. OGLIARI, José Paulo. Apostila: Estatística Básica para Ciências Agrônômicas e Biológicas. Com noções de Experimentação. Florianópolis, Departamento de Informática e Estatística (UFSC), 2004.
12. REED, P. M.; ELLSWORTH, T.R.; MINSKER, B. S. Spatial Interpolation Methods for Nonstationary Plume Data. *Groundwater* 42(2), 190-202, 2004.
13. SCHNEIDER Avaliação dos métodos para determinação da taxa de biodegradação de hidrocarbonetos monoaromáticos e ethanol em ambientes subsuperficiais, 2001. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 2001
14. WIEDEMEIER, T.H. ET AL. Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water: U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, EPA/600/R-98/128, 244 p., 1998.