

BIORREMEDIAÇÃO COM INJEÇÃO DE NITRATO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS POR VAZAMENTO DE GASOLINA

Ana Hilda Romero Costa¹; Henry X. Corseuil¹ Marcos Felipe Wendt¹

RESUMO: O principal problema relacionado liberação de combustíveis através do derramamento de tanques de armazenamento subterrâneos em aquíferos reside na dissolução na água subterrânea dos hidrocarbonetos monoaromáticos, denominados de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xilenos). O etanol presente na gasolina comercial é biodegradado preferencialmente na água subterrânea em comparação aos compostos BTEX. A biodegradação dos BTEX em ambientes de subsuperfície está integralmente relacionada à biodegradação do etanol sendo necessário o desenvolvimento de metodologias de remediação que considerem as características da mistura gasolina/etanol. Neste trabalho, visa-se avaliar os efeitos da estimulação anaeróbia na biodegradação da mistura gasolina/etanol na água subterrânea, através da injeção de nitrato como receptor de elétrons. Os resultados preliminares indicam que o nitrato é o principal receptor de elétrons utilizado na biodegradação do etanol. O aumento na massa dos BTEX indica que a taxa de migração destes compostos na água subterrânea ainda é maior que a taxa de biodegradação.

Palavras-chave : biorremediação, BTEX, nitrato.

ABSTRACT: The main problem related fuel release into aquifers due to underground storage tank spills is the dissolution of monoaromatic hydrocarbons, denominated BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes), in groundwater. Studies suggest that ethanol, which is present in Brazilian commercial gasoline, is preferentially biodegraded in groundwater in comparison to BTEX. Since BTEX biodegradation in the subsurface is closely related to ethanol biodegradation, the development of specific remediation methodologies is necessary in order to take into account the characteristics of the gasoline/ethanol mix in subsurface environments. This work aims at evaluating the effects of anaerobic stimulation on the gasoline/ethanol mix biodegradation in groundwater, using nitrate injection as an electron acceptor. The preliminary results suggest that nitrate is the main electron acceptor in ethanol biodegradation. The increase in BTEX mass indicates that the migration rate of these compounds in groundwater is greater than the biodegradation rate.

Keywords: bioremediation, BTEX, nitrate.

1.0 – Introdução

¹ Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Centro Tecnológico - Campus Universitário Trindade, C.P.5040-CEP:88040-970 – F. (48) 331-7569 – Trindade - Florianópolis - SC.
E-mail: hilda@ens.ufsc.br; corseuil@ens.ufsc.br; wendt@ens.ufsc.br

O principal problema relacionado a combustíveis derivados de hidrocarbonetos, como a gasolina, e sua liberação através do derramamento de tanques subterrâneos em aquíferos, reside na dissolução na água subterrânea dos hidrocarbonetos monoaromáticos, denominados de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xilenos), presentes em concentrações significativas na gasolina, onde sua fração em volume pode ser superior a 20% [1]. Os BTEX são compostos leves e que possuem considerável solubilidade em água (150 -1800mg/L), estão entre os mais móveis e potencialmente tóxicos compostos quando liberados no ambiente podendo afetar o sistema nervoso central e causar leucemia em uma exposição crônica . O tolueno, etilbenzeno e os xilenos possuem padrão de potabilidade para consumo humano de 170, 200 e 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, segundo Portaria N°518 do Ministério da Saúde. O benzeno é considerado o mais tóxico dentre os BTEX por se tratar de um composto carcinogênico, com padrão de potabilidade de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [2].

No Brasil, o etanol é o aditivo oxigenado mais utilizado há pelo menos 30 anos, podendo atingir uma porcentagem de até 25% v/v na gasolina comercial brasileira, além de ser combustível substituto para uma parcela dos veículos do país. O etanol pode ser degradado no ambiente de subsuperfície em condições aeróbias e anaeróbias muito mais rápido do que os constituintes da gasolina. O rápido consumo de etanol na subsuperfície provoca uma alta demanda de oxigênio e a uma elevada utilização dos receptores de elétrons disponíveis, que poderiam ser utilizados na biodegradação dos BTEX, aumentando assim a persistência destes compostos no ambiente [3;4;5].

Uma vez que a biodegradação dos BTEX em ambientes de subsuperfície está integralmente relacionada a biodegradação do etanol é necessário o desenvolvimento de metodologias de remediação que considerem as características específicas da gasolina comercial brasileira, isto é, a natureza da mistura gasolina/etanol em ambientes de subsuperfície. Muitas das tecnologias de remediação são baseadas na adição de oxigênio para facilitar a biodegradação. Entretanto, devido às dificuldades em se manter as condições aeróbias em um aquífero contaminado (baixa solubilidade do oxigênio, alta produção de biomassa, baixa porosidade do solo), tem crescido a utilização da injeção de receptores de elétrons alternativos para estimular a biodegradação anaeróbia dos contaminantes [6].

Processos anaeróbios, utilizando receptores de elétrons alternativos (nitrato, ferro, sulfato), têm sido considerados uma alternativa atrativa na biorremediação de locais contaminados com hidrocarbonetos de petróleo. A biorremediação anaeróbia pode ser considerada para a recuperação de locais com derrames de gasolina contendo etanol, especialmente nas proximidades da fonte de contaminação, que é uma zona invariavelmente anaeróbia. A biorremediação com injeção nitrato como receptor de elétrons foi aplicada em estudos que visavam acelerar a biodegradação dos BTEX em condições anaeróbias [6,7.8.9.10]. A desnitrificação é utilizada com sucesso no tratamento de

aquíferos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos [10,7,6]. O nitrato (NO_3^-) pode atuar como receptor de elétrons, resultando na degradação anaeróbia dos compostos orgânicos via o processo de desnitrificação. A utilização de nitrato em remediação de locais impactados por derrame de combustível é uma alternativa mais favorável economicamente do que utilizar o oxigênio [6].

1. 1 - Objetivo

Neste trabalho, visa-se avaliar os efeitos da estimulação anaeróbia na biodegradação da mistura gasolina/etanol em ambientes de subsuperfície, através da injeção de nitrato como receptor de elétrons.

2.0 - Materiais e Métodos

2.1 – Localização e Caracterização da Área de Estudo

O experimento de biorremediação ativa está sendo realizado em escala real, na área experimental II da Fazenda da Ressacada, de propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina. A fazenda experimental está localizada no sul da ilha de Santa Catarina, na região da Tapera, próxima ao Aeroporto Hercílio Luz, no município de Florianópolis, apresentando uma área de 10.026 m².

2.2 - Configuração Experimental

2.2.1 - Instalação dos poços de monitoramento e injeção

Na área experimental II foram instalados, na direção do fluxo da água subterrânea, 42 poços de monitoramento do deslocamento da pluma de contaminação da gasolina e 06 poços para a injeção do receptor de elétrons e nutrientes. O experimento ocupa uma área de 240m², com 30m de comprimento e 8m de largura. Os poços de monitoramento e injeção são multiníveis, desta forma monitoramento e injeção são realizados em 5 níveis diferentes, em profundidades de 2,3; 2,8; 3,8; 4,8 e 5,8m em relação ao nível do terreno.

A distribuição e a identificação dos poços de monitoramento e injeção são mostradas na figura 1. Os poços de injeção estão localizados a uma distância de 1m da fonte de contaminação, sendo 03 poços a montante e 03 poços a jusante da fonte, mostrada em vermelho no desenho esquemática da figura 1. As fileiras de poços de monitoramento estão localizadas a 2, 4, 6, 8, 10,

16, 22, 28m da fonte de contaminação, sendo 40 poços instalados a jusante, 01 poço a montante e 01 poço na própria fonte.

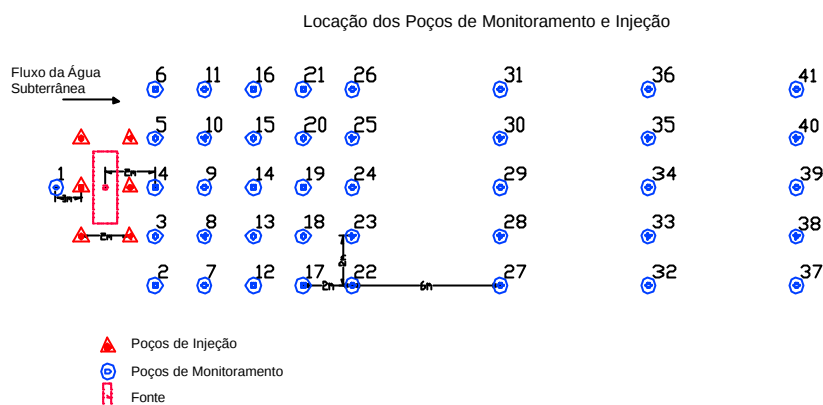


Figura 1 – Distribuição e identificação dos poços de monitoramento e injeção.

2.2.2 – Derramamento controlado

A fonte de contaminação foi criada no dia 22 de dezembro de 2004 com a liberação controlada de 100 litros de gasolina comum (25% etanol), juntamente com 500 gramas de brometo de potássio, previamente dissolvido em 13 litros de água coletada em poço piezométrico existente na área experimental. O brometo foi utilizado como traçador, devido ao fato de mesmo não ser biodegradado. O traçador é uma valiosa ferramenta para estimar a taxa de biodegradação e os parâmetros de transporte (advecção, dispersão, retardo) em uma pluma de contaminação [10]. Para a criação da fonte, o solo foi escavado criando uma área de 1m², aproximadamente, com uma profundidade de 1m a partir da superfície. O volume de gasolina comum utilizado neste experimento foi o mesmo do estudo da atenuação natural realizado por Fernandes [11], visando assim avaliar o comportamento dos BTEX e do etanol agora para a situação da remediação ativa.

2.2.3 - - Estimulação Anaeróbia

Desde o início do experimento de biorremediação ativa, já foram realizados cinco monitoramentos. A injeção de nitrato visando acelerar o processo de biodegradação no aquífero, aumentando assim, a velocidade de degradação do etanol e dos hidrocarbonetos de petróleo, começou a ser realizada 61 dias após a liberação controlada de combustível na área experimental. Utiliza-se neste experimento uma solução de injeção contendo os sais nitrato de sódio (NaNO₃) e

fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4), que fornecem o receptor de elétrons e os nutrientes (N, P). A injeção da solução dos sais é realizada utilizando-se bombas peristálticas multiníveis de marca MILAN (modelo BP-600). Uma vez que as bombas peristálticas são multiníveis, elas permitem que a solução seja infiltrada em todos os cinco níveis de cada poço de injeção, ao mesmo tempo. Durante a injeção utiliza-se um fluxo nas bombas peristálticas de $350\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Inicialmente foi utilizada uma concentração de 5g/L nitrato de sódio para estimular o crescimento da população microbiana. Através de monitoramento da concentração de nitrato no local, se observou que o nitrato estava sendo todo consumido na área da fonte, sendo a concentração modificada, até atingir o valor de 40g/L de nitrato de sódio. As injeções foram realizadas 03 vezes por semana, exceto em dias de chuva.

2.3- Parâmetros de Monitoramento

Na água subterrânea, são determinados os parâmetros geoquímicos, cujas mudanças são muito importantes para documentar e avaliar quantitativamente a biodegradação na área de estudo. As análises de BTEX, etanol e metano foram realizados nas amostras de água subterrâneas utilizando-se um cromatógrafo a gás da HP (modelo 6890 – série II) com Headspace Auto Sampler HP – estático (modelo 7694) equipado com detector por ionização em chama (FID). Os ânions brometo (Br^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}) sulfato (SO_4^{2-}) e acetato (CH_3COO^-) foram analisados por cromatografia iônica, em cromatógrafo Dionex (modelo ICS-1000), equipado com detector de condutividade iônica. As análises de ferro (II) e sulfeto foram conduzidas em espectrofotômetro HACH – DR/2500; seguindo método 3500 -Fe D – método 1,10 fenantrolina para o ferro (II) e o 4500 - S^{2-} D – método colorimétrico azul de metileno para o sulfeto do Standard Method [12]. A determinação da acidez e da alcalinidade foi baseada no método titrimétrico de acordo com o Standard Methods [12] - Métodos 2310B e 2320B.

2.4 – Tratamento dos Dados

Na determinação do fluxo de massa de um contaminante da fonte de contaminação, os dados de concentração do contaminante e o fluxo da água subterrânea são combinados para estimar a taxa de transferência de massa que passa através de uma seção transversal em uma pluma de contaminação [13].

O fluxo de massa é representado matematicamente pela seguinte equação:

$$F_i = C_i \cdot A_i \cdot q \quad (\text{Eq.1})$$

Onde C é a concentração da espécie em um determinado período de tempo na seção transversal (mg.L^{-1}); A é a área de influência associada ao ponto no qual a concentração foi medida (m^2); q é a velocidade de Darcy. Para o cálculo do fluxo de massa no experimento de biorremediação ativa foi utilizada a primeira linha de poços, conforme figura 1, sendo que a área de influência em cada profundidade foi determinada pelo método de polígono de Thiessen. [14]. Para o cálculo do fluxo de massa, considerou-se a velocidade de Darcy igual a $0,002192 \text{ m.d}^{-1}$, gradiente hidráulico igual a $0,006 \text{ m.m}^{-1}$, condutividade hidráulica igual a $134,028 \text{ m/ano}$. A área de influência correspondente às profundidades 2,3 e 2,8m foi igual a $1,5 \text{ m}^2$, e nas profundidades 3,8; 4,8; e 5,8m foram iguais a $2,0 \text{ m}^2$.

A estimativa das massas dos compostos BTEX, etanol e de nitrato presentes na área experimental foram realizadas através do uso de interpoladores espaciais de acordo com metodologia de Cooper & Istok [16]. Neste trabalho foi empregada a mínima curvatura, método já utilizado para a estimativa da massa de contaminantes e metabólicos provenientes de um derramamento de gasolina [16]. Para a estimativa da massa, os dados de concentração expressos em mg.L^{-1} ou $\mu\text{g.L}^{-1}$ são transformados em densidades de soluto por área do aquífero (g.m^{-2} ou mg.m^{-2}). Para tal transformação, os valores de concentrações são multiplicados pelo coeficiente de porosidade do aquífero e pela espessura da pluma, sendo transformados assim em variáveis aditivas [15]. A porosidade efetiva do solo saturado na área experimental foi considerada em 20% [11]. O cálculo da massa foi obtido com o software SURFER 8.0.

3.0 – Resultados e Discussão

3.1 – Biotransformação em Campo do Etanol sob Condições Desnitrificantes

O efeito da injeção de nitrato no meio é avaliado por meio do fluxo de massa e do cálculo da massa, apresentados nas figuras 2 e 3, respectivamente. Analisando-se os resultados do fluxo de massa do etanol e do nitrato (figura 2) após 397 dias do derramamento, verificou-se que a variação no fluxo de massa do etanol e nitrato, na área da fonte de contaminação sofreu influência da biodegradação do etanol, da injeção e desnitrificação do nitrato. A análise indica que o fluxo de massa do etanol está diminuindo, e esta diminuição é devida a biodegradação deste composto na região da fonte de contaminação, possivelmente através da desnitrificação, uma vez que o procedimento de injeção manteve o fornecimento de nitrato para aquela região. O fluxo de massa do nitrato nos mesmos monitoramentos é elevado devido ao processo de injeção frequentemente realizado na área da fonte de contaminação.

Quanto à avaliação da massa (figura 3), os dados indicam que o nitrato injetado na área experimental está sendo consumido no processo de biodegradação. Comparando-se a massa de nitrato adicionada no experimento até o momento e a massa de nitrato remanescente em campo (Figura 3), percebe-se que a massa remanescente em campo é de somente 10,8 kg, enquanto que durante todo o experimento já foram adicionados 38,9 kg de nitrato. A massa de etanol presente na água subterrânea da área experimental após 397 dias de monitoramento foi de 6311g . No caso do nitrato, durante o mesmo período, estimou-se que foram consumidos 28096g de NO_3^- da massa total injetada (38906g de NO_3^-).

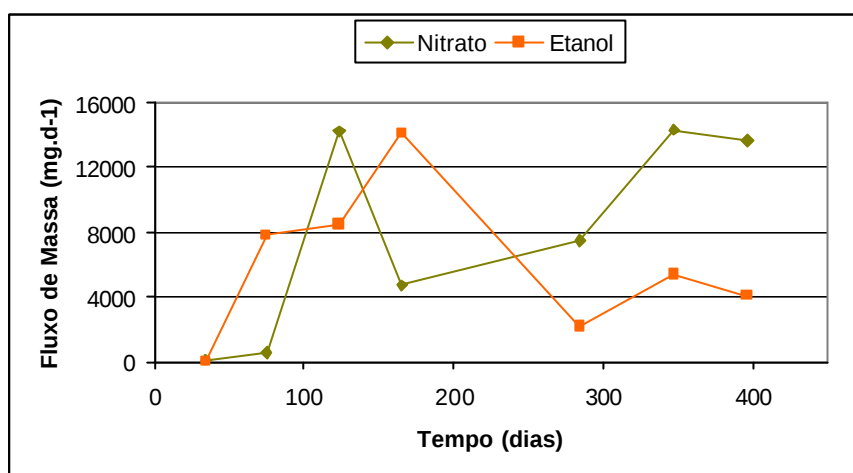


Figura 2 – Fluxo de massa do etanol e do nitrato na região da fonte, 397 dias após o derramamento controlado de gasolina.

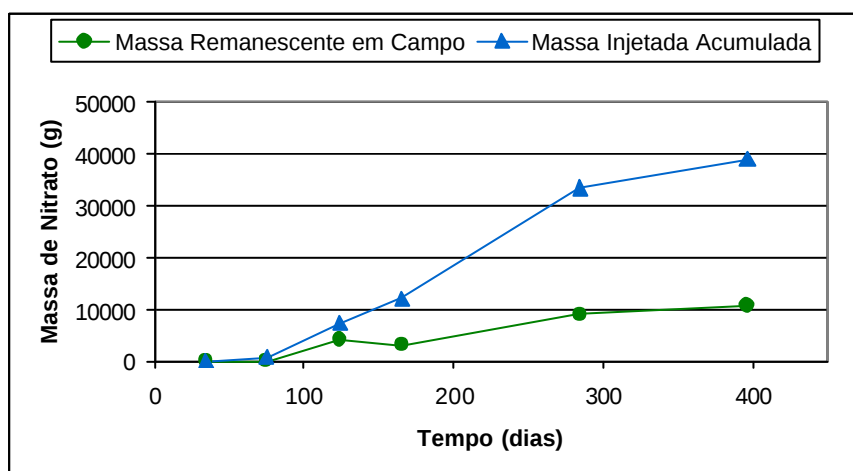
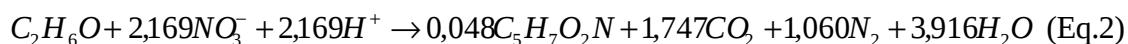


Figura 3 – Massa de nitrato adicionada e remanescente em campo no experimento de biorremediação, 397 dias após o derramamento controlado de gasolina.

Através da relação estequiométrica de biodegradação entre o etanol e o nitrato, mostrada na equação 2, podemos concluir que o processo de desnitrificação consumiu no máximo 9615g de etanol, passados 397 dias da contaminação.



Uma vez que o experimento ainda se encontra em andamento, serão necessários novos monitoramentos para que se possa estimar com maior precisão a quantidade de etanol degradada através da desnitrificação e o papel de outros receptores de elétrons no processo de biodegradação do etanol. Segundo Nunes & Corseuil [23], a massa máxima de etanol na água subterrânea em um experimento de atenuação natural monitorada de um derrame de gasolina foi atingida somente 480 dias após a contaminação. Como neste experimento o tempo decorrido após o derramamento é de 397 dias, ainda não é possível afirmar que o etanol proveniente da fonte tenha se distribuído completamente para o meio.

Considerando que quanto mais rápido ocorrer a biodegradação do etanol e sua completa retirada da área experimental mais cedo os hidrocarbonetos monoaromáticos serão biodegradados, a utilização da biorremediação ativa favorece redução nos custos com monitoramento e mão de obra, além de diminuir os riscos relacionados a receptores a jusante da fonte de contaminação.

3.2 - Comportamento dos Compostos BTEX Sob Condições Desnitrificantes

A massa dos compostos BTEX na água subterrânea apresenta uma tendência de crescimento com o tempo (figura 4), indicando que estes compostos estão sendo transferidos através do processo de dissolução para a água subterrânea. A maior massa foi do composto tolueno (86g) seguido do benzeno (83g), xilenos (36g) e etilbenzeno (11g). A massa total dos BTEX dissolvida é, aproximadamente, 4% da massa total estimada (5,7kg) destes compostos que estaria presente no volume de gasolina utilizado no experimento, indicando que somente uma pequena parcela destes compostos se encontra dissolvida na água subterrânea até o momento. O aumento na massa dos BTEX indica que os principais processos na pluma de contaminação são de dissolução e transporte destes compostos com o fluxo da água subterrânea e que a taxa de migração destes compostos ainda é maior que a taxa de biodegradação.

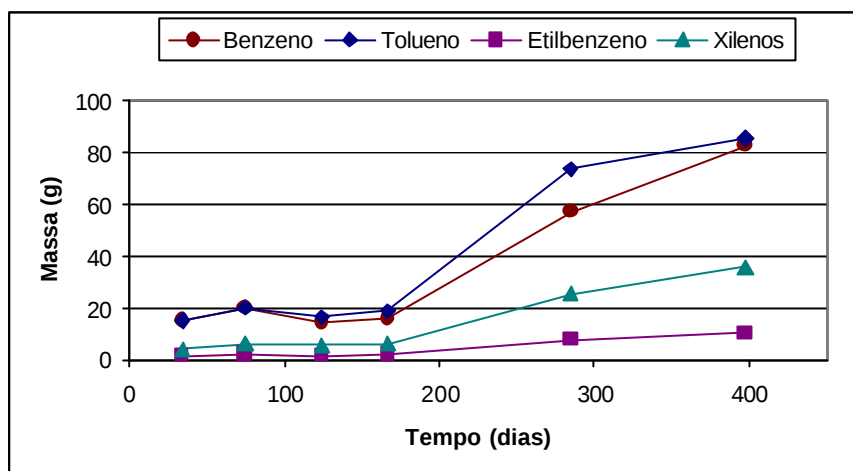


Figura 4 - Massa dos compostos BTEX na água subterrânea da área experimental, 397 dias após o derramamento controlado de gasolina.

A biodegradação dos compostos BTEX sob condições desnitrificantes pode não resultar na completa biodegradação de todos os hidrocarbonetos monoaromáticos. Entretanto, a diminuição da massa total na fonte de contaminação pode influenciar diretamente no deslocamento da pluma de contaminação, fazendo com que a pluma de BTEX pare de avançar e deixe de representar um risco para receptores à jusante da fonte de contaminação.

4.0 - Considerações Finais

Pôde-se concluir que houve utilização do nitrato em campo, sendo sua massa remanescente somente 28% do total já adicionado. Entretanto, ainda é cedo para avaliar a efetividade da metodologia de remediação com nitrato. Esta avaliação dependerá do tempo necessário para a completa degradação do etanol, remediação dos compostos BTEX e utilização do nitrato injetado. Passados 397 dias do derramamento, os resultados indicam que o nitrato está sendo o principal receptor de elétrons utilizado na biodegradação do etanol. Os compostos BTEX ainda se encontram principalmente na fonte de contaminação, em processo de distribuição para o meio. O aumento na massa dos BTEX indica que a taxa de migração destes compostos na água subterrânea ainda é maior que a taxa de biodegradação.

5.0 - Referências Bibliográficas

- [1] NADIM, F.; HOAG, G. E.; LIU, S.; CARLEY, R.J. & ZACK, P. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 26, p.169-178, 2000.
- [2] BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria ministerial N° 518 de 25 de março de 2004. **Lex**: DOU 26/03/2004 Seção 1, pág. 266. Endereço eletrônico< www.uniagua.org.br >.Acesso em março/2005.
- [3] CORSEUIL, H.X.; HUNT, G.S.; SANTOS, R.C.F dos & ALVAREZ, J.J. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. *Water Research*, v.32, n. 7, p. 2065-2072, 1998.
- [4] ALVAREZ, P.J.J. & HUNT, C.S. The effect of fuel alcohol on monoaromatic hydrocarbon biodegradation and natural attenuation. *Revista Latinoamericana de Microbiologia*, v. 44, n.2, p. 83-104, 2002.
- [5] LOVANH, N.; HUNT, C.S. & ALVAREZ, P.J.J. Effect of ethanol on BTEX biodegradation kinetics: aerobic continuous culture experiments. *Water Research*, v. 36, p. 3739-3746, 2002.
- [6] HUTCHINS, S.R.; MILLER, D.E. & THOMAS, A. Combined laboratory/field study on the use of nitrate for in situ bioremediation of a fuel-contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology*, v.32, p.1832-1840, 1998.
- [7] CUNNINGHAM, J.A.; HOPKINS, G.D.; LEBRON, C. & REINHARD, M. Enhanced anaerobic bioremediation of groundwater contaminated by fuel hydrocarbons at Seal Beach, California. *Biodegradation*, v.11, p.159-170, 2000.
- [8] BARBARO, J.R. & BARKER, J.F. Controlled field study on the use of nitrate and oxygen for bioremediation of a gasoline source zone. *Bioremediation Journal*, v.4, n.4, p.259-270, 2000.
- [9] CUNNINGHAM, J.A.; RAHME, H.; HOPKINS, G.D.; LEBRON, C. & REINHARD, M. Enhanced in situ bioremediation of BTEX-contaminated groundwater by combined injection of nitrate and sulfate. *Environmental Science and Technology*, v.35, p.1663-1670, 2001.
- [10] SCHREIBER, M.E. & BAHR, J.M. Nitrate-enhanced bioremediation of BTEX-contaminated groundwater: parameter estimation from natural-gradient tracer experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, v.55, p.29-56, 2002.
- [11] FERNANDES, M. *Atenuação natural da contaminação de aquífero submetido a derramamento de gasolina*. 2002. Tese de Doutorado. Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina.
- [12] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 18th edition, Washington, DC, 1992.

- [13] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – API (2003). Groundwater remediation strategies tool. Regulatory Analysis and Scientific Affairs Department, n.4730, EUA, December 2003.
- [14] KAO, C.M. & WANG, C.C. Control of BTEX migration by intrinsic bioremediation at a gasoline spill site. *Water Research*, v. 34, n. 13, p3413-3423, 2000.
- [15] COOPER, R.M.; STOCK, J.D. Geostatistics applied to groundwater contamination I. Methodology. *Journal of Environmental Engineering*, v.114, n.2, p.270-286, 1988.
- [16] NUNES, C.C. & CORSEUIL, H.X. A importância da biodegradação anaeróbica em aquíferos impactados por gasolina e etanol. ANAIS DO 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. p.1-7, 2005.