

INTEMPERIZAÇÃO DE FONTES DE DIESEL EM SISTEMAS SUBSUPERFICIAIS

Deise Paludo^{1,2}; Mariana Moller de Limas^{1,3}, Henry Xavier Corseuil^{1,4}

No ambiente subterrâneo, as fontes de contaminação estão sujeitas a processos físicos, químicos e biológicos que influenciam na persistência, mobilidade e/ou redução da massa dos seus constituintes. Este conjunto de processos, denominado intemperismo, inclui a dissolução, biodegradação e volatilização. O objetivo deste trabalho foi avaliar a intemperização dos hidrocarbonetos de petróleo em duas fontes de óleo diesel, sendo uma sob influência de etanol, e relacionar o esgotamento das fontes com o risco à saúde humana. A intemperização foi analisada a partir do cálculo do fluxo de massa dos hidrocarbonetos. Os resultados mostraram que os hidrocarbonetos monoaromáticos foram afetados pelo efeito co-solvente do etanol e que as concentrações remanescentes estão abaixo dos valores de intervenção para áreas contaminadas. O fluxo de massa dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oscila ao longo do tempo indicando que estes ainda estão em processo de dissolução na região da fonte.

Palavras-chave: intemperismo, óleo diesel, fluxo de massa.

In subsurface environments, the contamination sources are subject to physical, chemical and biological processes which influence the persistence, mobility and/or mass reduction of their compounds. These processes altogether are denominated weathering and include dissolution, biodegradation and volatilization. This work aimed at evaluating petroleum hydrocarbon weathering in two different diesel sources, one of them under ethanol influence, and associating source depletion to human health risk. Weathering was analyzed from hydrocarbon mass flux calculations. Results showed that monoaromatic hydrocarbons were affected by ethanol cosolvency, and that the remaining concentrations are under preliminary remediation goals for contaminated areas. Polycyclic aromatic hydrocarbon mass flux varies with time, indicating that these compounds still undergo the dissolution process in the source.

Key-words: weathering, diesel oil, mass flux.

¹Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Centro Tecnológico – CTC, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – ENS, Laboratório de Remediação de Solos e Águas Subterrâneas – REMAS, Campus Universitário, Trindade, Florianópolis, SC, Cx. P. 476, CEP. 88040-970, Fone: (48) 3331-7569, Fax: (48) 3234-6459.

²Eng. Sanitarista e Ambiental. Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. E-mail: deise@ens.ufsc.br

³ Aluna de graduação do curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Bolsista de iniciação científica. E-mail: mariana@ens.ufsc.br

⁴PhD. em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. E-mail: corseuil@ens.ufsc.br

1 - Introdução

A indústria do petróleo cresce progressivamente desde os anos trinta até hoje. A alta demanda e o consumo de derivados de petróleo, juntamente com o aperfeiçoamento das técnicas de exploração e o descobrimento de novos campos petrolíferos estimula a construção de navios petroleiros, terminais, refinarias, oleodutos e postos de abastecimento. Em consequência, aumentam a quantidade de petróleo e derivados que são liberados no meio ambiente em decorrência das falhas nas operações de transporte e armazenamento [1]. Nos postos de revenda ou distribuidoras, os combustíveis são armazenados em tanques subterrâneos. A falta de manutenção dos tanques representa um sério risco de contaminação. Dentre estes cenários, vazamentos simultâneos em tanques de armazenamento de etanol e combustíveis derivados do petróleo (por exemplo, o óleo diesel) são passíveis de ocorrência.

Alguns estudos têm demonstrado que a presença de etanol no ambiente subterrâneo afeta a intemperização dos hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos – BTEX) e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Os principais efeitos observados pela presença do etanol em áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo são: (i) o aumento das concentrações dos hidrocarbonetos na água subterrânea, decorrente do incremento da solubilidade aquosa dos compostos, provocado pelo efeito co-solvência [2]; (ii) o aumento da distância percorrida pelos contaminantes devido ao fluxo da água subterrânea, decorrente do aumento da massa destes contaminantes [3] e redução da sorção na fração orgânica dos hidrocarbonetos dissolvidos; (iii) consumo preferencial do etanol pelos microorganismos que resulta na diminuição da atividade microbiológica devido à toxicidade, alteração do meio, consumo de nutrientes e de receptores de elétrons presentes no solo, principalmente o oxigênio dissolvido [4]; (iv) intensificação da biodegradação dos hidrocarbonetos dissolvidos no meio após o esgotamento da massa de etanol, provocado pela grande quantidade de biomassa gerada para a degradação do etanol [4], [5].

A composição de combustíveis presentes no solo e na água subterrânea de áreas impactadas pode variar ao longo do tempo. Isto ocorre porque os hidrocarbonetos do petróleo estão sujeitos à atuação de um conjunto de processos naturais que, combinados, influem na persistência, mobilidade e redução da massa dos contaminantes. Este conjunto de processos inclui a dissolução, a biodegradação e a volatilização, e recebe a denominação de intemperismo ou atenuação natural [6].

Para a avaliação da intemperização de fontes de contaminação, a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (USEPA) [7] recomenda o cálculo do fluxo de massa para a estimativa da quantidade de massa de contaminantes que é liberada da fonte pelo processo de dissolução. Este método permite avaliar a quantidade de massa que se movimenta no tempo, através de uma área de

controle e é, geralmente, expressa em unidade de massa por tempo [8]. Segundo o Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute – API*) [8], este método fornece ao usuário um meio de estimar o fluxo de massa em uma linha de base e o tempo necessário para que ocorra a redução da massa de contaminantes na área da fonte (tempo de remediação). Esta estimativa permite, portanto, uma avaliação de como diferentes processos de remediação podem reduzir o fluxo de massa dos contaminantes, bem como o tempo de remediação, e da necessidade ou não do emprego de técnicas de remediação ativa para assegurar condições que não ofereçam riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a intemperização dos hidrocarbonetos de petróleo em duas fontes de contaminação por óleo diesel, sendo uma sob influência de etanol. Considerando o objetivo principal, este trabalho pretendeu: (i) avaliar a persistência dos hidrocarbonetos mono e policíclicos aromáticos na água subterrânea contaminada, determinando-se a variação temporal do fluxo de massa dos hidrocarbonetos através de uma seção transversal a jusante de cada fonte de contaminação; (ii) analisar a interferência do etanol na intemperização de fontes de contaminação de óleo diesel; (iii) comparar as concentrações de hidrocarbonetos remanescentes nas fontes com padrões de potabilidade e valores orientadores de intervenção utilizados em avaliações de risco à saúde humana em áreas impactadas.

2 - Materiais e Métodos

Este trabalho foi desenvolvido a partir de dados de concentração aquosa de hidrocarbonetos de petróleo obtidos pelo monitoramento de dois experimentos de campo. Ambos os experimentos foram idealizados a fim de simular derramamentos subsuperficiais de óleo diesel, sendo um deles sob influência de etanol. A partir das concentrações de etanol e dos hidrocarbonetos mono e policíclicos aromáticos na água subterrânea, foi possível quantificar o fluxo de massa dos contaminantes através de uma seção transversal a jusante da fonte de contaminação, o que permitiu avaliar a interferência do etanol sobre a intemperização das fontes de óleo diesel.

Os experimentos com derramamentos controlados de óleo diesel foram realizados sob coordenação do Laboratório de Remediação de Solos e Águas Subterrâneas na Fazenda Experimental Ressacada, que pertence à Universidade Federal de Santa Catarina e está localizada na região sudoeste da ilha de Florianópolis. Cada experimento é constituído por: (a) uma fonte de contaminação (cava de 1m de comprimento x 1m de largura x 1m de profundidade), na qual foram derramados, em 17 de dezembro de 2000, (i) 20 litros de óleo diesel e (ii) 20 litros de óleo diesel e 20 litros de etanol; em cada fonte de contaminação foi adicionada uma solução aquosa com 750 mg de brometo de potássio (KBr), um composto conservativo (não sofre biodegradação nem sorção) e

originalmente ausente no aquífero, utilizado como traçador do fluxo da água subterrânea; (b) 23 poços multiníveis (1,0; 2,0; 3,0 e 4,0m de profundidade abaixo do nível do terreno) para monitoramento das concentrações aquosas de contaminantes e variações hidroquímicas da água subterrânea.

Desde a liberação dos combustíveis nas fontes, em dezembro de 2000, até maio de 2006 foram realizadas dez campanhas de monitoramento na área contaminada com diesel e sete campanhas na área contaminada com diesel e etanol. Nos monitoramentos foram analisadas as concentrações aquosas de etanol, dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX – benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA – naftaleno, metilnaftaleno, dimetilnaftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno) e do traçador brometo de potássio.

As análises foram realizadas em cromatógrafo gasoso da *Hewlett Packard* (modelo 6890 – série II), equipado com detector por ionização em chama (FID). Os compostos BTEX e etanol foram analisados segundo o método EPA/8015A e os HPA conforme o método 3510B [9]. O traçador brometo de potássio foi analisado por cromatografia líquida em cromatógrafo *Dionex* (modelo IC -1000), equipado com detector de condutividade iônica [10].

A avaliação da intemperização das fontes foi realizada pela determinação da variação temporal do fluxo de massa dos compostos BTEX Total, benzeno, etanol, HPA Total e naftaleno através seção transversal delimitada por três poços de monitoramento a jusante das fontes. Neste trabalho o fluxo de massa (F) foi calculado a fim de verificar a variação temporal da quantidade de massa disponibilizada pelas fontes de contaminação e é representado matematicamente pela Equação 1:

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

onde: C_i é a concentração amostrada em um determinado período de tempo [M/L³]; A_i é a área de influência associada ao ponto no qual a concentração foi medida [L²]; q é a velocidade de Darcy, que representa o produto do gradiente hidráulico pela condutividade hidráulica [L/T¹]; i representa a posição do ponto onde a concentração foi amostrada. As áreas de influência foram determinadas pelo método do polígono de Theissen, que, neste caso, são os quadriláteros formados pelos segmentos de retas que separam os pontos de monitoramento de modo equidistante. Este método é usualmente empregado em estudos hidrogeológicos [11].

O fluxo de massa total que atravessa a seção transversal formada por três poços a jusante da fonte é dado pelo somatório dos fluxos de massa de cada área de influência. A Figura 1 mostra as dimensões das áreas de influência associadas a cada ponto amostral. As áreas de influência dos

pontos amostrais são de $0,7\text{m}^2$ para o nível $N=1,0\text{ m}$ e para os demais níveis são de $1,0\text{m}^2$. Considerando que o gradiente hidráulico médio na área experimental é $0,003\text{ m/m}$ e a condutividade hidráulica média do meio é $1,4 \times 10^{-3}\text{ cm/s}$ [12], a velocidade de Darcy utilizada foi igual a $1,32\text{ m/ano}$.

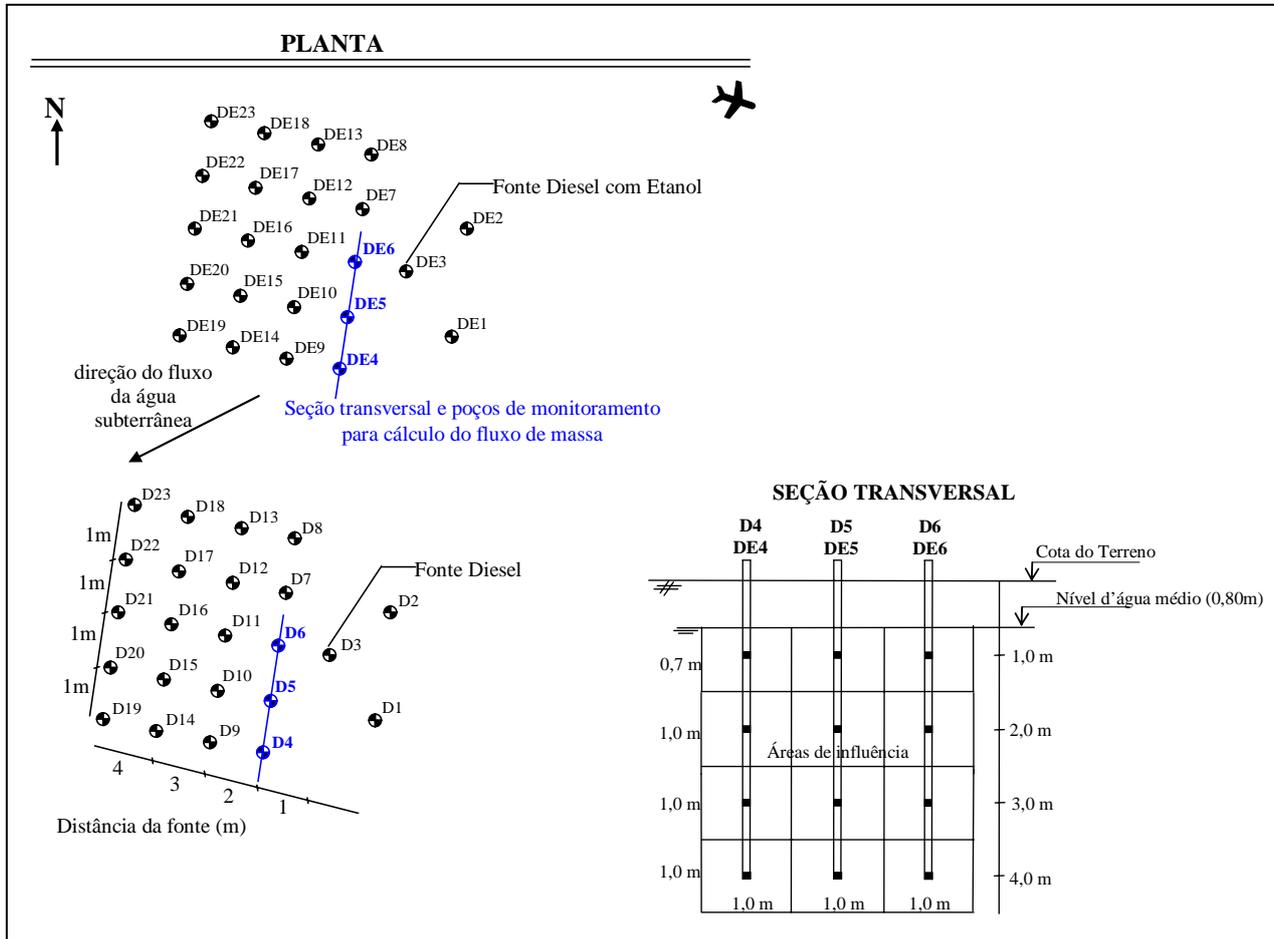


Figura 1. Pontos de amostragem em planta e áreas de influência na seção transversal de fluxo.

Para avaliação do risco potencial que as concentrações remanescentes na área poderiam causar à saúde humana em caso de exposição, as concentrações dos hidrocarbonetos detectadas no monitoramento mais recente, em abril de 2006, foram comparadas com valores orientadores baseados na toxicidade à saúde humana. Além da Portaria N° 518, de 26 de março de 2004, do Ministério da Saúde [13], que estabelece os padrões de potabilidade e aceitação para consumo humano, foram utilizadas três tabelas de referência nesta avaliação: (i) Valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) [14]; (ii) Valores de intervenção da Lista Holandesa [15]; (iii) Valores preliminares (Preliminary Remediation Goals - PRGs), da USEPA [16].

3 - Resultados e Discussão

Considerando que a dissolução é o principal mecanismo de redução da massa nas fontes de contaminação, a variação do fluxo de massa dos hidrocarbonetos na região a jusante das fontes é uma medida indireta da massa de contaminantes que está sendo intemperizada. Neste trabalho o cálculo do fluxo de massa foi utilizado para verificar a ocorrência de intemperização em fontes de óleo diesel e avaliar os efeitos da presença de etanol em uma das fontes.

Nos gráficos da Figura 2 estão representados os fluxos de massa do somatório dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) e do benzeno, respectivamente. Considerando que a área da fonte e a quantidade de óleo diesel liberado foram similares em ambos os experimentos, verifica-se que o fluxo de massa tanto do benzeno quanto dos BTEX, através da seção transversal a jusante da fonte, foi maior na área contaminada com óleo diesel sob influência do etanol, na qual o maior fluxo de massa de BTEX Total monitorado foi de 68,38 mg/dia, enquanto na área do diesel foi de 29,90 mg/dia. Quanto ao benzeno, o fluxo de massa na área com etanol (18,39 mg/dia) foi 4 vezes superior ao observado na área sem o álcool (4,52 mg/dia).

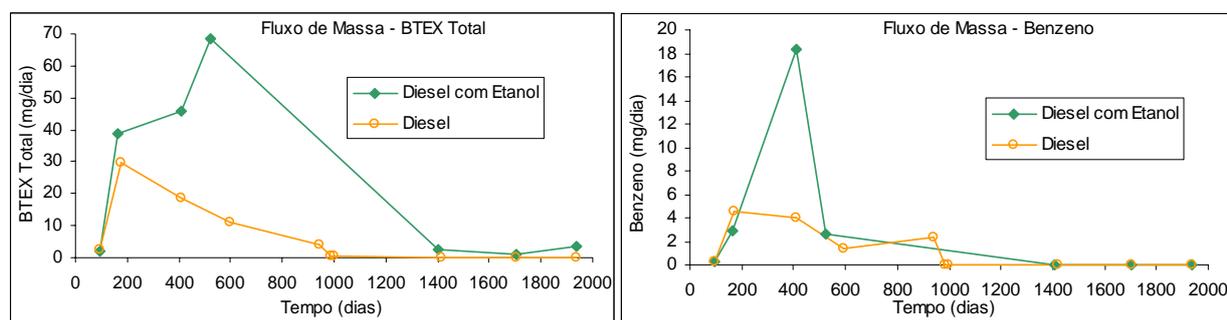


Figura 2. Fluxo de massa dos compostos BTEX e benzeno.

Usando dados de concentração aquosa referentes ao monitoramento das duas fontes de óleo diesel, sendo uma com presença de etanol, durante o período de 1 ano e 8 meses KAIPPER [2] observou que, devido a rápida transferência do etanol para a água subterrânea e/ou o intemperismo do etanol na subsuperfície, não foi observado o efeito co-solvência nas concentrações aquosas dos hidrocarbonetos mono e policíclicos aromáticos. No entanto, neste trabalho, com o fluxo de massa através de uma seção transversal a jusante da fonte de contaminação foi possível observar o efeito co-solvente do etanol sobre a solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos.

Conforme os resultados do fluxo de massa dos compostos BTEX para a área sob influência do etanol (Figura 2), nota-se que, após 1935 dias da liberação dos combustíveis (coleta realizada em abril deste ano), ainda há aporte de massa na região a jusante da fonte (3,63 mg/dia). Uma das

justificativas possíveis para a continuidade do fluxo de massa na área do diesel com etanol é a ocorrência de uma região de fluxo advectivo mais lento nesta área do que na área do diesel.

Em um estudo sobre o intemperismo de fontes de contaminação em águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina comercial brasileira (com adição de 24% de etanol), SCHNEIDER [5] comprovou que, após um período de baixa transferência de massa dos compostos BTEX a partir da fonte para a água subterrânea, houve aumento do fluxo de massa destes compostos provocado pelo processo de dissolução e ausência de biodegradação. Nesta fase a degradação dos BTEX foi limitada pelo consumo dos nutrientes e receptores de elétrons disponíveis, utilizados para a degradação preferencial do etanol. Após a exaustão do etanol na região da fonte, o fluxo de massa dos BTEX começou a diminuir, o que foi atribuído ao uso dos compostos BTEX como substrato principal para a biomassa remanescente da biodegradação do etanol [5].

A Figura 3 apresenta a variação do fluxo de massa dos compostos BTEX em presença de etanol. Este gráfico mostra que, enquanto o etanol esteve presente na região da fonte, o fluxo de massa dos BTEX estava aumentando. Devido ao grande intervalo de tempo (882 dias) entre o 4º e 5º monitoramentos não é possível afirmar se o esgotamento do etanol na região da fonte coincidiu com o decaimento do fluxo de massa dos BTEX.

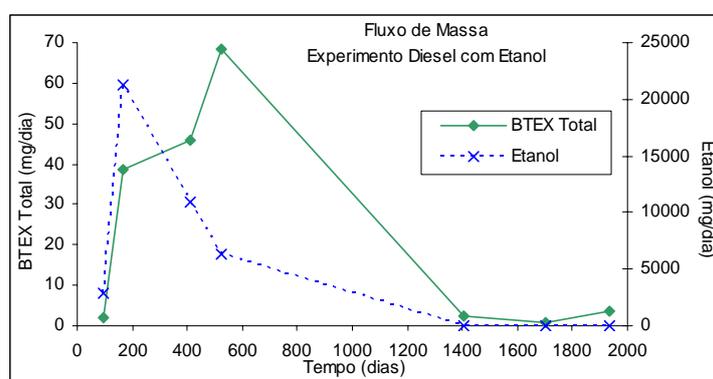


Figura 3. Fluxo de massa do etanol e dos compostos BTEX no experimento de diesel com etanol.

Na Figura 4 são apresentados os resultados referentes ao fluxo de massa dos HPA e do composto naftaleno, respectivamente. A partir destes gráficos não foi possível verificar o efeito co-solvência no fluxo de massa dos HPA, possivelmente devido a: (i) rápida transferência do etanol para a água subterrânea ou seu esgotamento na subsuperfície; (ii) baixa solubilidade aquosa dos HPA. As variações do fluxo de massa dos HPA na região a jusante da fonte, observadas inclusive no monitoramento mais recente, (Figura 4), podem ser consideradas como indicativo da ocorrência do processo de dissolução dos compostos policíclicos aromáticos na fonte de contaminação. Com as informações disponíveis não foi possível explicar o elevado fluxo de massa de HPA (24,54 mg/dia)

detectada no 5º monitoramento (1404 dias após a contaminação) na área experimental diesel com etanol.

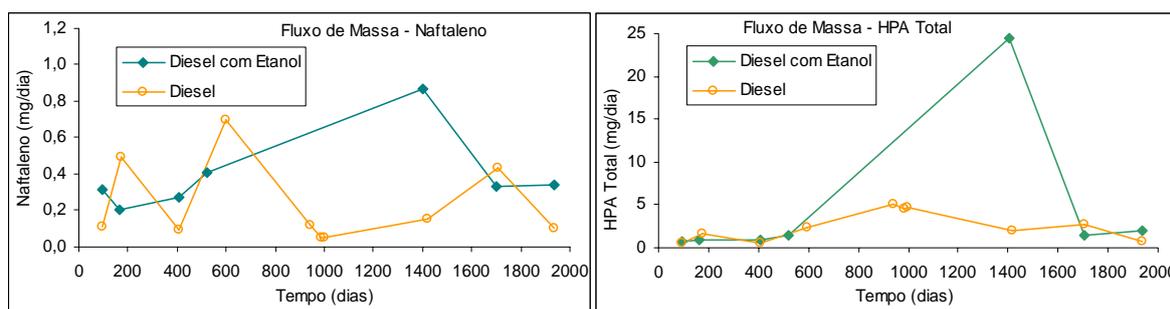


Figura 4. Fluxo de massa dos compostos HPA e naftaleno nos dois experimentos.

As concentrações dos compostos BTEX remanescentes nas fontes de contaminação foram comparadas com os valores orientadores para intervenção em áreas contaminadas. Esta comparação mostrou que as concentrações presentes na fonte estão abaixo dos valores utilizados na comparação e, também, abaixo do padrão de potabilidade exigido pelo Ministério da Saúde, indicando a ocorrência de intemperização da fonte de contaminação, aproximadamente 5 anos após o derramamento. Quanto aos compostos HPA, no experimento do diesel com etanol, estão acima dos valores de intervenção as concentrações dos seguintes hidrocarbonetos: antraceno (18,87 µg/L), fluoranteno (2,34 µg/L), criseno (1,90 µg/L), benzo(k)fluoranteno (2,38 µg/L) e benzo(a)pireno (114,30 µg/L). Na área experimental contaminada com diesel estão acima dos valores orientadores consultados as concentrações dos HPA: fluoranteno (9,14 µg/L), benzo(a)antraceno (32,06 µg/L), criseno (15,61 µg/L), benzo(b)fluoranteno (3,25 µg/L), benzo(k)fluoranteno (2,51 µg/L) e benzo(a)pireno (2093,12 µg/L).

4 - Conclusão

Este estudo foi realizado com base em dados de concentração aquosa de hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) e policíclicos aromáticos (HPA) obtidos pelo monitoramento de dois experimentos com derramamentos controlados de diesel e diesel com etanol ao longo de 5 anos e 4 meses. As concentrações de hidrocarbonetos na água subterrânea foram utilizadas para determinar a variação temporal do fluxo de massa destes contaminantes através de uma seção transversal à jusante de cada fonte de contaminação.

A partir do cálculo do fluxo de massa nas duas áreas experimentais foi possível observar o efeito de co-solvência do etanol sobre a solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos BTEX, que pode ser verificada pelo maior fluxo de massa (em mg/dia) detectado na sob influência do etanol quando comparado com o fluxo na área experimental do diesel puro.

Nos experimentos realizados, não foi possível observar, através do fluxo de massa, a influência do etanol no aumento da solubilidade (efeito co-solvência) dos compostos HPA. Possivelmente, isto se deve à rápida transferência e intemperização do etanol na região da fonte. Estima-se que os HPA ainda estejam em processo de dissolução, devido às oscilações do fluxo de massa destes contaminantes a partir das fontes.

5 - Referências Bibliográficas

- [1] CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Vazamentos de Óleo**. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/acidentes/vazamento/vazamento.asp>> Acessado em 6 de março de 2006.
- [2] KAIPPER, B. I. A. **Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados por Óleo Diesel**. 2003. 179p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 2003.
- [3] CORSEUIL, H. X., KAIPPER, B. I. A., FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. **Water Research**, v.38, n.6, p.1449-1456, 2004.
- [4] NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. A Importância da Biodegradação Anaeróbica em Aquíferos Impactados por Gasolina e Etanol. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005, Campo Grande/MS. **Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Campo Grande: ABES, 2005. p.576.
- [5] SCHNEIDER, M. R. **Intemperismo de Fontes de Contaminação em Aquíferos Impactados por Derramamentos de Gasolina e Álcool e a Influência sobre o Risco à Saúde Humana**. 2005. 175p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 2005.
- [6] AFCEE - AIR FORCE CENTER FOR ENVIRONMENTAL EXCELLENCE. **Light Nonaqueous-Phase Liquid Weathering at Various Fuel Release Sites**. Science and Engineering Division, Texas, August 2003, 211 p.
- [7] U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Monitored Natural Attenuation for Ground Water**, Seminar Notes, EPA/625/K-98/001, Washington, DC. September 1998.
- [8] API - AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Groundwater Remediation Strategies Tool**. Regulatory Analysis & Scientific Affairs Department, Publication Number 4730, EUA, December 2003.
- [9] U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Choosing the correct procedure**. Chaper two, 1996. CD-ROM.
- [10] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater**, 18th Edition. Washington, DC. 1992.
- [11] KAO, C. M.; WANG, C. C. **Control of BTEX Migration by Intrinsic Bioremediation at a Gasoline Spill Site**. *Water Research*, v. 34, n. 13, p. 3413-3423, 2000.

- [12] KULKAMP S. M. **Atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com derramamento simultâneo de óleo diesel e etanol**. 2003. 212p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 2003.
- [13] BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria Ministerial Nº 518 de 25 de março de 2004. **Lex**: DOU 26/03/2004, Seção 1, pág. 266. Disponível em www.uniagua.org.br. Acessado em 26 de maio de 2006.
- [14] CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL: Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. **Decisão de Diretoria Nº 195-2005- E**, de 23 de novembro de 2005: CETESB, 2005.
- [15] MINISTRY OF VROM. **Dutch Ministry of Housing, Physical Planning and the Environment. Groundwater and soil remediation intervention values**. (1994). RIVM report 725201007.
- [16] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Preliminary Remediation Goals (PRGs) - tools for evaluating and cleaning up contaminated sites**. Region 9 PRGs 2002 Table. Disponível em: <http://www.epa.gov/region09/waste/sfund/prg/index.htm>.