

**REMOÇÃO DE NITRATO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS APÓS
BIORREMEDIAÇÃO DE GASOLINA COM ETANOL**

Ana Cláudia Schneider; Ana Hilda Romero Costa, Henry Xavier Corseuil¹

Resumo – Uma maneira de bioestimular a degradação dos compostos BTEX presentes em áreas contaminadas por gasolina e etanol, é através da injeção de nitrato. No entanto, cuidados devem ser tomados uma vez que o nitrato é parâmetro de controle de qualidade de água. Este estudo demonstrou que a injeção pontual de um substrato orgânico como o melado possibilitou, em menos de 30 dias, a redução de mais de 80% das concentrações de nitrato na área experimental da Fazenda Ressacada em Florianópolis, SC.

Abstract –The degradation of BTEX compounds present in areas contaminated by gasoline and ethanol can be biostimulated by nitrate injection. However, additional care must be taken, since nitrate is a controlled water quality parameter. This study demonstrated that a target injection of an organic substrate such as molasses provided, in less than 30 days, nitrate removals of more than 80% at the Ressacada experimental area in Florianopolis, SC.

Palavras-Chave – nitrato, desnitrificação, sacarose.

INTRODUÇÃO

O sucesso em aplicação de tecnologias de biorremediação de águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol está diretamente associado a uma rápida remoção do etanol que inicialmente interfere na biodegradação dos compostos BTEX (Corseuil e Fernandes, 1999). A biodegradação dos compostos BTEX pode ocorrer em condições aeróbias e anaeróbias, dependendo da disponibilidade dos receptores de elétrons (Alexander, 1994; Wiedemeier et al.,1995). Um dos receptores de elétrons termodinamicamente mais favoráveis para a biodegradação de compostos orgânicos é o nitrato (NO_3^-) (Chapelle, 1993). Assim, uma maneira de se estimular a biodegradação anaeróbica dos compostos BTEX e etanol em uma área contaminada com gasolina comercial poderia ser através da injeção de nitrato.

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Centro Tecnológico – Campus Trindade, C.P. 5040 – CEP 88040-970 – Fone: (48) 3721-7569 – Trindade – Florianópolis – SC, corseuil@ens.ufsc.br

Estudos de laboratório e campo mostram que a injeção de nitrato acelera a biodegradação do etanol diminuindo a demanda de receptores de elétrons importantes para a remoção dos BTEX, o que conseqüentemente impede o avanço das plumas destes contaminantes (Costa et al., 2006; Chen et al., 2008). No entanto, na aplicação da bioestimulação com nitrato é difícil se determinar exatamente qual a taxa de aplicação e pontos de aplicação mais adequados, para equilibrar a massa total de nitrato injetada com a massa de substrato orgânico disponível para o processo de desnitrificação. Desta forma, concentrações de nitrato acima do permitido pela legislação poderão sair da área de aplicação da biorremediação, caso parte da massa injetada não entrar em contato direto com os substratos orgânicos ou, estiver presente em quantidade superior ao necessário para a reação.

Altas concentrações de nitrato na água podem ser tóxicas para animais e crianças, pois o nitrato reduz a capacidade de transporte de oxigênio do sangue. (US EPA, 2008). A Resolução CONAMA nº. 396, de abril de 2008, prevê que a máxima concentração permitida de nitrato, para consumo humano, em águas subterrâneas, é de 10mgN/L ou 45 mgNO₃⁻/L. O objetivo deste trabalho é apresentar resultados de campo de um estudo de remoção da água subterrânea do excesso de nitrato ocorrido durante a realização de um experimento de biorremediação ativa de demonstração da viabilidade da bioestimulação com nitrato para áreas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol.

MATERIAIS E MÉTODOS

Uma grande variedade de microorganismos é capaz de oxidar substratos orgânicos, com a redução do nitrato, para obter energia para seu crescimento (Chapelle, 1993). O substrato orgânico utilizado para a remoção do excesso de nitrato na área experimental foi o melado, cujo composto orgânico principal é a sacarose. A área em estudo, localizada na Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC, é composta por 63 poços multiníveis (com 5 níveis de monitoramento, nas profundidades 2,3m, 2,8m, 3,8m, 4,8m e 5,8m). A Figura 1 mostra a localização dos poços de monitoramento multiníveis, bem como a localização dos poços de injeção.

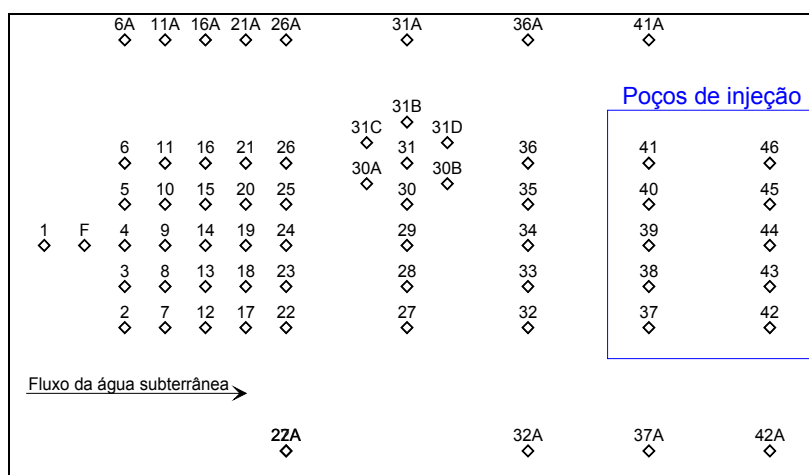


Figura 1 - Localização dos poços de monitoramento e injeção da solução de melado. F representa a localização da fonte

A água subterrânea foi coletada com bomba peristáltica (da marca Millipore, tipo Easy Load), com variador de velocidade; a mesma bomba foi utilizada na injeção da solução de melado nos níveis de monitoramento. A análise dos íons foi efetuada por cromatografia iônica, com o cromatógrafo Dionex (modelo ICS1000 Ion Chromatography System) e Sampler (modelo AS40 – Automated Sampler), equipado com detector de condutividade iônica. O oxigênio dissolvido, pH, potencial de óxido-redução foram determinados no momento da coleta com uma célula de fluxo (Flow Cell QED – MP20).

Para o cálculo da massa de nitrato presente na área foi utilizado o método da mínima curvatura. Os dados de concentração expressos em unidades de massa de soluto por unidade de volume de água do aquífero (mg.L^{-1}) foram convertidos para densidade de soluto por área do aquífero (mg.m^{-2}), multiplicando-se pelo coeficiente de porosidade e espessura da pluma (Nunes e Corseuil, 2007). A massa dissolvida foi calculada como apresentado por Nunes e Corseuil, 2007. .

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na região da fonte, onde está presente a fase pura de gasolina, foi injetado nitrato como receptor de elétrons para a degradação do etanol e dos compostos BTEX em condições desnitrificantes em 6 poços de injeção multiníveis (Costa et al., 2006). A etapa da bioestimulação ocorreu durante 9 meses, sendo que neste período foram adicionados 39 Kg de nitrato na região próxima ao ponto F (Figura 1). A Figura 2 apresenta a massa total de nitrato injetada na área e a massa total de nitrato remanescente durante os últimos três anos, anterior ao início do tratamento para remoção de nitrato (até fevereiro de 2008). Pode-se observar que a massa de nitrato remanescente na área era de aproximadamente 25% da massa total injetada. Esta massa remanescente não foi utilizada no processo de desnitrificação nos últimos 12 meses porque as plumas de nitrato estavam localizadas em região sem a presença de substratos orgânicos.

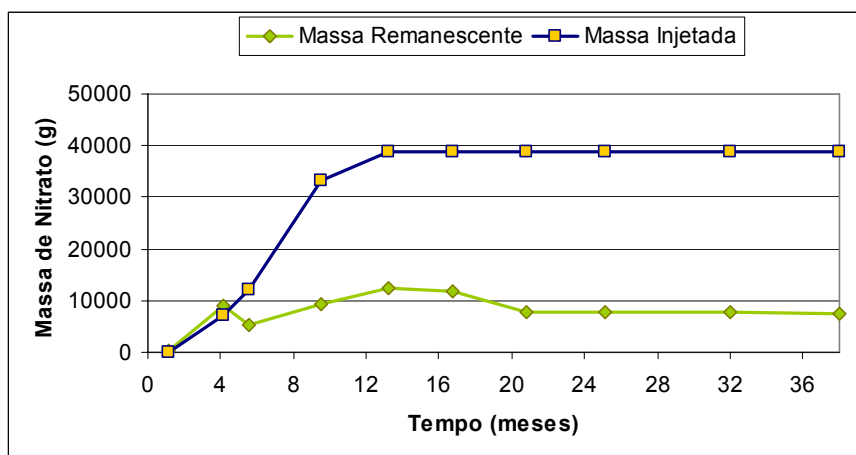
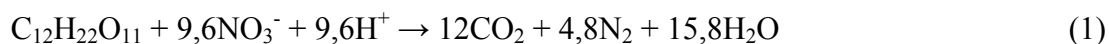


Figura 2 - Massa de nitrato em função do tempo até 38 meses após o derramamento de gasolina

Como a massa de nitrato em excesso tende a sair da área experimental, buscou-se uma alternativa rápida e econômica para impedir o avanço destas plumas. As plumas de nitrato com concentrações acima de $45 \text{ mgNO}_3^-/\text{L}$ em quatro níveis (de 2,8 metros a 5,8 metros de profundidade) em fevereiro de 2008, anterior a injeção de melado, estão apresentadas na Figura 3. As maiores concentrações de nitrato estão localizadas anteriormente às duas últimas linhas de poços de monitoramento. Assim, estas duas últimas linhas de poços (PM 37 a PM 46) (Figura 1), foram utilizadas para avaliar a remoção do excesso de nitrato ainda presente na área experimental com a injeção de um novo substrato orgânico. Nesta região não foi detectada a presença de compostos BTEX, cuja biodegradação poderia ser negativamente influenciada pela presença de melado.

A demanda química de oxigênio (DQO) de 1 g de melado foi determinada em 1,3 g. Como foram injetados na área 5,5 kg de melado, distribuídos igualmente entre todos os poços de monitoramento e níveis (110 g por nível), não haveria oxigênio disponível na área para que a degradação ocorresse em condições aeróbicas. Considerando a sacarose como principal composto orgânico do melado, pode-se representar a reação de biodegradação em presença de nitrato através da seguinte equação, desconsiderando-se a produção de biomassa:



Assim, a degradação de 1 g de sacarose consome aproximadamente 1,74 g de nitrato.

A redução do oxigênio dissolvido, aumento do pH e redução do potencial redox são indicadores de que o nitrato está sendo reduzido pelo processo de desnitrificação. No caso da completa utilização do nitrato, outros processos metabólicos mais redutores, como a fermentação, poderão ocorrer com a produção de acetato. Uma evidência da ocorrência desta seqüência de processos metabólicos pode ser observada para o PM46, nível 4,8m, onde se pode observar a diminuição das concentrações de oxigênio dissolvido, potencial redox e nitrato, e o aumento de pH e acetato (Tabela 1) após a injeção do melado.

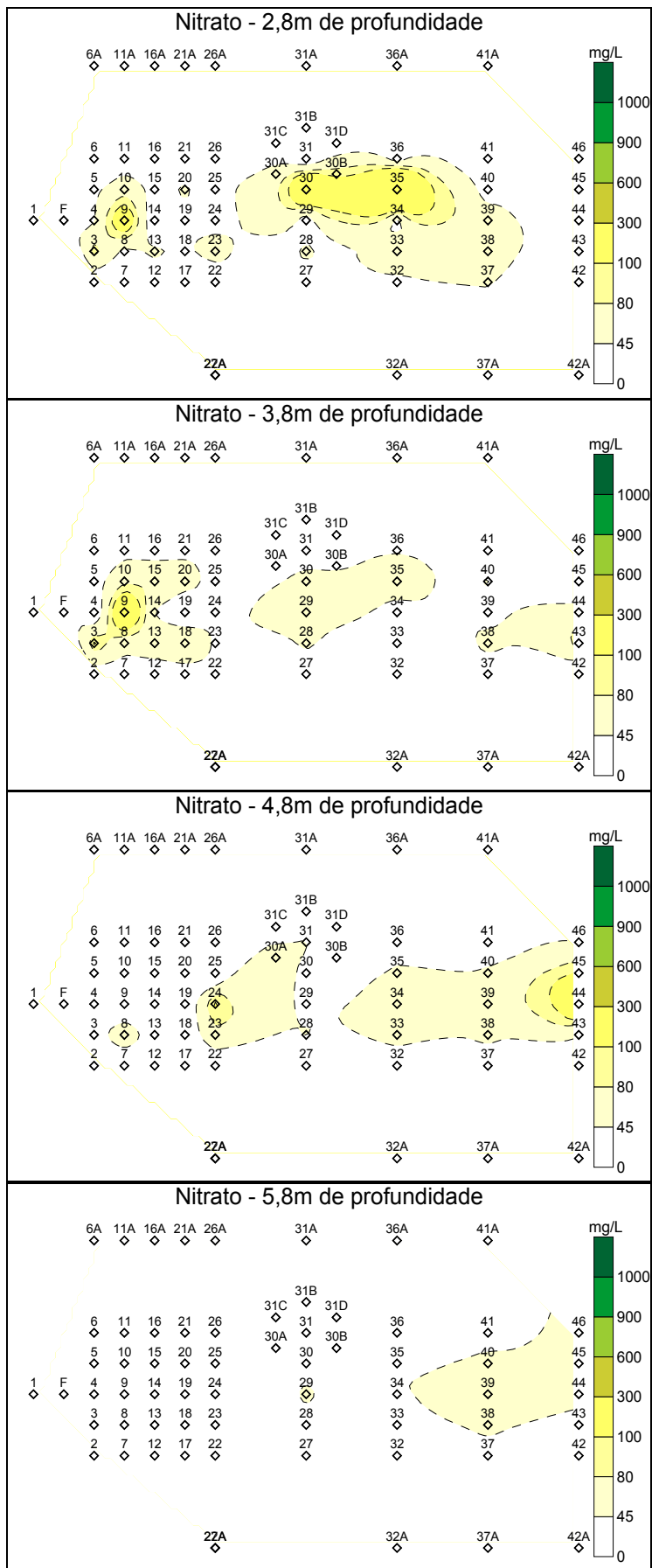


Figura 3 - Plumas de nitrato - Fevereiro/2008 (antes da injeção de sacarose)

Tabela 1 - Parâmetros geoquímicos (PM46 - nível 4,8m)

	Antes da injeção	Após a injeção
Acetato (mg/L)	0	17
Nitrato (mg NO ₃ ⁻ /L)	45	16
Fosfato (mg/L)	0,06	2,17
Sulfato (mg/L)	0	3,8
pH	4,11	5,19
OD (mg/L)	3,16	1,38
Eh (mV)	344	23

A

Figura 4 mostra a análise estatística das concentrações de nitrato imediatamente antes da injeção da solução de melado (1) e 19 dias após (2), nas duas últimas linhas de poços de monitoramento da área experimental. Esta análise está baseada na concentração de nitrato em 25 pontos amostrais por seção, uma vez que cada seção possui 5 poços multiníveis (5 níveis). Na seção PM37 - PM41, o valor da mediana foi reduzido em 95% e, na seção PM 42 –PM46, em mais de 80%. Para ambas as seções, 75% das amostras estavam com concentrações de nitrato inferiores a 15 mgNO₃⁻/L, e portanto, bem abaixo do padrão de potabilidade para o nitrato.

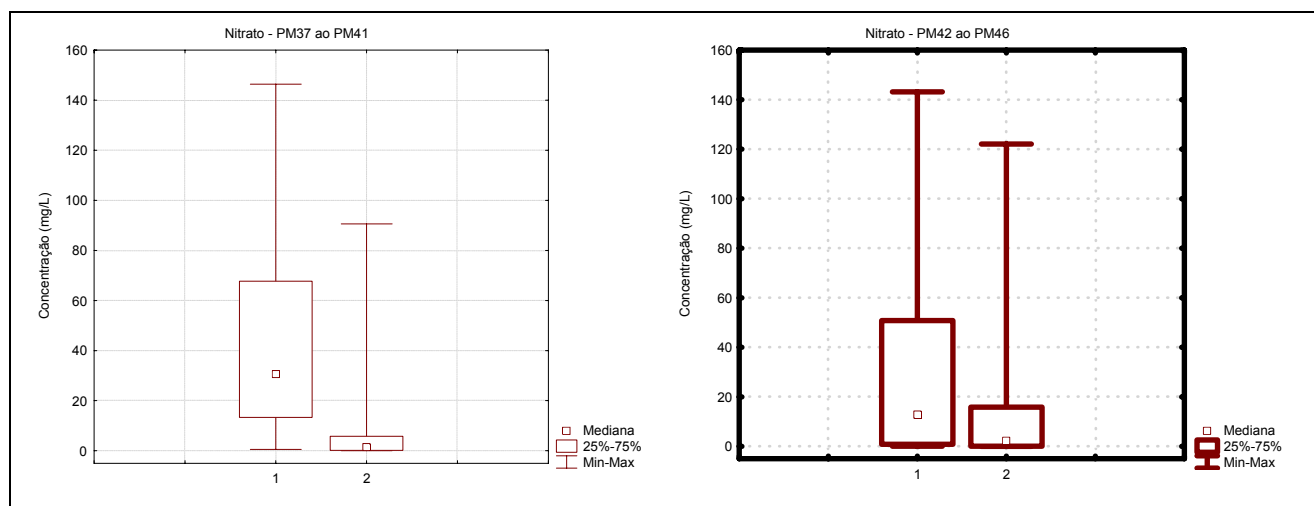


Figura 4 – Concentração de nitrato nas duas seções de poços:
 1 - imediatamente antes da injeção
 2 - 19 dias após injeção de melado

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este experimento de campo indica que é possível, através da injeção de um substrato orgânico como o melado, rapidamente se remover o excesso de nitrato presente em áreas onde este composto tenha sido utilizado em processos de biorremediação ativa. Em apenas 19 dias após a injeção do melado, as concentrações médias nas seções avaliadas foram reduzidas em mais de 80%. O procedimento proposto pode, assim, viabilizar a bioestimulação com nitrato que tem se mostrado altamente eficiente na biorremediação de áreas impactadas por derramamento de gasolina com etanol. No entanto, cuidados devem ser tomados para evitar a injeção de substratos orgânicos em locais onde os compostos BTEX possam migrar, pois o mesmo efeito negativo do etanol que impede a biodegradação dos BTEX poderia ocorrer com o substrato orgânico adicionado para remover o nitrato.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho está sendo financiado com recursos da Rede Temática Conservação de Ecossistemas e Recuperação de Áreas Impactadas (Petrobras/Agência Nacional do Petróleo).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, M., 1994. Biodegradation and Bioremediation. Academic Press, San Diego, California, p.302.

CHAPELLE, F.H., 1993. Groundwater Microbiology & Geochemistry. New York, NY: J. Wiley & Sons, Inc. p.424.

CHEN, D.Y; BARKER, J.F. e GUI, L., 2008. A Strategy for aromatic bioremediation under anaerobic conditions and the impacts of ethanol: A microcosm study. Journal of Contaminant Hydrology, 96, 17-31.

CORSEUIL, H.X., FERNANDES, M., 1999. Co-solvency effect in aquifers contaminated with ethanol amended gasoline. In: NATURAL ATTENUATION OF CHLORINATED PETROLEUM HYDROCARBONS, AND OTHER ORGANIC COMPOUNDS, Conference proceedings from the fifth International In situ and On-site Bioremediation Symposium. San Diego: Battelle Press, p. 135-140.

COSTA, A.H.R., CORSEUIL, H.X., WENDT, M.F., 2006. Biorremediação com injeção de nitrato de águas subterrâneas contaminadas por vazamentos de gasolina. XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas.

NUNES, C.C., CORSEUIL, H.X., 2007. A importância da biodegradação anaeróbica em aquíferos impactados por gasolina e etanol. 23º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental.

US EPA, 2008. United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://www.epa.gov/agriculture/ag101/impactnitrate.html>>. Acessado em: abril de 2008.

WIEDEMEIER, T.H., J.T. WILSON, D.H. KAMPBELL, R.N. MILLER, J.E. HANSEN, 1995. Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater, Revision 0. Vol I. Air Force Center for Environmental Excellence, Brooks Air Force Base, Texas. November 11.