

INFLUÊNCIA DO ETANOL NA BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM UM AQUÍFERO CONTAMINADO COM UMA MISTURA DE DIESEL ETANOL

Marivania Scremin Kulkamp¹; Henry Xavier Corseuil² & Carlos José de Amorim Jr.³

Resumo - A contaminação de aquíferos por vazamentos de petróleo tem gerado preocupação a nível mundial, devido à alta toxicidade dos hidrocarbonetos aromáticos presentes. Os hidrocarbonetos monoaromáticos são substâncias perigosas para a saúde humana, podendo afetar o sistema nervoso central, sendo que o benzeno pode causar leucemia, e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos apresentam atividade cancerígena e mutagênica. Uma particularidade dos combustíveis brasileiros é a utilização do etanol como combustível alternativo ou misturado a gasolina, sua presença em áreas contaminadas com diesel pode agravar os problemas gerados. Em sistemas ambientais o etanol age como co-solvente, aumentando a solubilidade aquosa dos hidrocarbonetos de petróleo, influenciando na migração e biodegradação dos contaminantes. Com o aumento do número de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo, houve a necessidade de buscar métodos capazes de solucionar os sérios problemas que surgiram, com eficiência e minimizando os custos, sendo assim, os estudos realizados neste trabalho pretendem focalizar a atenuação natural monitorada de águas subterrâneas contaminadas por diesel em experimentos de campo e de laboratório, e analisar a influência do etanol na biodegradação e transporte dos contaminantes.

Abstract - The petroleum leaks contamination in aquifers has been generating world concern because of its aromatic hydrocarbon high toxicity. These monoaromatic hydrocarbon compounds are dangerous for human health as they can affect the central nervous system. In special benzene can cause leukemia, and the polycyclics aromatic hydrocarbon have caused cancer and genetic mutation activity. In Brazil ethanol is used as sole fuel or added to gasoline. Spills of pure ethanol and diesel can areas increases the environmental problems, because ethanol acts as a co-solvent, increasing the aqueous solubility of petroleum hydrocarbon, which affects the contaminants migration and biodegradation. As the number of petroleum polluted areas increases, there is the need to look for efficient and affordable methods capable to solve this serious issue. This study

¹ Universidade Federal de Santa Catarina Departamento de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, campus Universitário s/n, Florianópolis - Santa Catarina, cep: 88010970. Tel: 0482463621 mari@ens.ufsc.br.

² Universidade Federal de Santa Catarina Departamento de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, campus Universitário s/n, Florianópolis - Santa Catarina, cep: 88010970. Tel: 3317569. corseuil@ens.ufsc.br.

³ Universidade Federal de Santa Catarina Departamento de graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, campus Universitário s/n, Florianópolis - Santa Catarina, cep: 88010970. Tel: 3317569. amorim@ens.ufsc.br

analyzes the monitored natural attenuation of controlled release experiment with diesel and ethanol in order to evaluate biodegradation and transport of the main contaminants.

Palavras-chave: Biorremediação, Diesel, Águas subterrâneas.

INTRODUÇÃO

Frente ao novo quadro mundial que se forma a partir de ecossistemas alterados pela poluição e degradação, surge uma questão de extrema importância, a preservação dos mananciais de água potável. Com tanta água no planeta pode parecer insensato falar em crise de abastecimento, e ao contrário do que pensamos o problema não está apenas na sua finitude, mas também na sua má distribuição e principalmente na sua deterioração.

Com a crescente contaminação das águas superficiais, as águas subterrâneas passaram a exercer um importante papel como fonte de abastecimento, constituindo uma grande reserva de água doce do planeta em virtude da sua abundância, qualidade e baixo custo de exploração, e apesar da extrema importância dos aquíferos, as águas subterrâneas estão sendo contaminadas com o uso abusivo de agrotóxicos, fertilizantes, fossas sépticas, aterros sanitários e principalmente por depósitos subterrâneos de produtos químicos e combustíveis.

A contaminação de aquíferos por vazamentos de petróleo em tanques de armazenamento é uma preocupação a nível mundial e tem sido muito discutida também no Brasil, devido a alta toxicidade dos hidrocarbonetos aromáticos presentes. Os hidrocarbonetos monoaromáticos são substâncias perigosas para a saúde humana, e podem afetar o sistema nervoso central dos seres humanos e animais, sendo que o benzeno pode causar leucemia, e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos apresentam atividade cancerígena e mutagênica, muitos destes compostos ou seus produtos metabólicos são capazes de reagir diretamente com o DNA [1].

A crise de petróleo em 1973 estimulou a criação do Programa Nacional do Alcool com o intuito de substituir a gasolina. No entanto, houve um excesso na produção de gasolina em 1980 e tal expectativa não ocorreu, e o etanol foi então adicionado à gasolina [2]. Apesar das inúmeras vantagens existentes com a utilização do etanol como combustível, em ambientes subterrâneos, o etanol age como um co-solvente, aumentando significativamente a solubilidade aquosa dos hidrocarbonetos de petróleo, afetando a degradação, migração e destino dos contaminantes [3].

Com o aumento das áreas impactadas com hidrocarbonetos de petróleo, surge a necessidade de novas tecnologias capazes de solucionar os problemas gerados, bem como diminuir os altos custos proporcionados pelas tecnologias existentes. Com este intuito, os estudos realizados no Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS) em parceria com Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes) e a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pretendem focalizar a

atenuação natural monitorada de águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo em experimentos de campo e de laboratório, e determinar a influência do etanol na biodegradação de uma área contaminada com uma mistura de diesel etanol.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Entre os derivados do petróleo, está o óleo diesel líquido amarelado, de cheiro característico, seus vapores são mais densos que o ar, podendo inflamar-se a distância. O diesel pode entrar em contato com o organismo por absorção cutânea, ingestão ou inalação, podendo causar irritações, se ingerido a absorção de líquido pelos pulmões pode causar pneumonia ou em maiores concentrações possui ação mutagênica e cancerígena [4].

O diesel é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), incluindo os hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) benzeno, tolueno, etilbenzeno, orto, meta e para-xilenos, e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno, indeno(1,2,3-cd)pireno. Nos EUA, a Environmental Protection Agency (EPA) determinou, a nível mundial, a inclusão destes 16 HPAs na lista dos contaminantes orgânicos prioritários, devido à elevada toxicidade e ao fato de serem resistentes à biodegradação [5, 6, 7].

Em derramamentos com derivados do petróleo, uma das principais preocupações é a contaminação de reservatórios subterrâneos que sejam utilizados como fonte de abastecimento. Nestes casos, para melhor compreender o comportamento dos constituintes do diesel no solo é fundamental conhecer algumas propriedades físico-químicas, o processo de transporte e a migração de seus constituintes. Entre as propriedades físico-químicas é necessário conhecer: a solubilidade aquosa, pressão de vapor, a constante da lei de Henry (K_H), o coeficiente de partição solo-água (K_d), o coeficiente de partição água-octanol (K_{OW}), o coeficiente de partição carbono orgânico-água (K_{OC}), a densidade e viscosidade, propriedades estas utilizadas para determinar os coeficientes de partição dos contaminantes orgânicos entre as diferentes fases do sistema [8].

Na área contaminada, os diversos compostos constituintes do diesel estarão presentes no subsolo como líquido de fase não aquosa (NAPL), e apesar de não serem muito solúveis, em contato com a água subterrânea os hidrocarbonetos presentes irão se dissolver parcialmente, sendo que os BTEX são os constituintes mais solúveis, atingindo rapidamente o lençol freático. A solubilidade destes contaminantes pode ser estimada conhecendo-se a solubilidade do composto puro em água e sua fração molar no diesel [9].

Um fator muito importante no estudo dos contaminantes de petróleo no meio ambiente, está diretamente relacionado com a utilização do etanol como combustível. Nas indústrias petrolíferas e químicas, nas companhias de distribuição, e posto de gasolina onde os tanques subterrâneos de armazenamento de óleo diesel são geralmente instalados próximos aos tanques de etanol, em caso de derramamento ou vazamento, grandes proporções de óleo diesel poderão entrar em contato com o álcool, e as interações entre os contaminantes e o etanol podem afetar o comportamento destes no sistema [9, 10]. A adição de etanol pode aumentar a solubilidade dos hidrocarbonetos em água e aumentar a mobilidade do BTEX e HPAs dissolvidos, além de dificultar a biodegradação natural dos contaminantes [11].

As medidas mais utilizadas para o tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo são a escavação e a incineração, no caso dos aquíferos faz-se o bombeamento seguido de tratamento, métodos estes caros e muitas vezes desnecessários. Surge então a perspectiva de utilizar a atenuação natural monitorada, método este que vem sendo empregado com sucesso na recuperação de locais contaminados com derivados de petróleo, representado uma solução eficiente, com menores custos e riscos à saúde.

A biorremediação é um processo natural que envolve processos físicos, químicos e biológicos, explorando a capacidade que alguns microrganismos possuem em degradar contaminantes químicos e compostos tóxicos, transformando-os em sub-produtos menos prejudiciais ao meio, podendo ser observado pela simples diminuição dos contaminantes no aquífero ou representado por reações de oxi-redução resultantes das atividades microbianas na presença de receptores de elétrons e nutrientes [3]. Os microrganismos presentes catalisam as reações, aeróbica ou anerobicamente, causando uma variação nas propriedades químicas do solo ou água, portanto a variação dos parâmetros geoquímicos é um forte indicador do tipo de processo envolvido. Os principais parâmetros geoquímicos envolvidos no processo são: oxigênio dissolvido, nitrato, manganês dissolvido, ferro ferroso, sulfato, metano, alcalinidade, potencial redox, pH, temperatura e acidez[12].

MATERIAIS E MÉTODOS

O transporte e transformações da pluma de contaminação estão sendo avaliados em uma área contaminada com uma mistura de 20 litros diesel, 20 litros de etanol e 1Kg de brometo de potássio. Estes monitoramentos foram iniciados no ano 2001. Para coletar as amostras de água contaminada foram instalados 23 piezômetros com 4 níveis de profundidades (Figura 1). Serão realizadas análises periódicas de benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos totais, etanol, trimetilbenzeno, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (naftaleno, metilnaftaleno, antraceno, etc). Para avaliar os

processos de transformação serão analisados, oxigênio dissolvido, potencial redox, acidez, alcalinidade, nitrito, nitrato, sulfatos, cloretos, brometos, acetato e metano.

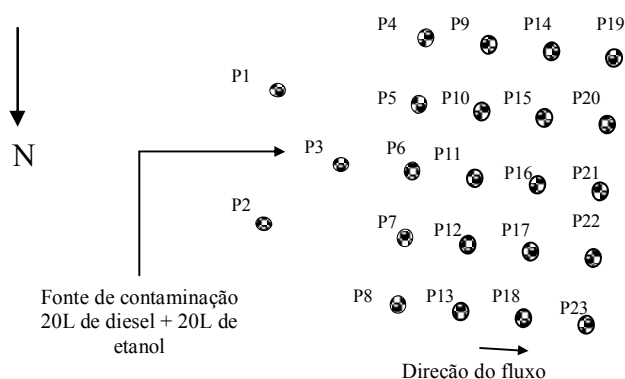


Figura 1- Representação esquemática dos poços de monitoramento da área experimental contaminada por óleo diesel mais etanol.

Até o momento foram realizadas três amostragens no período de janeiro de 2001 a março de 2002. Todos os equipamentos utilizados na coleta de amostras foram montados, limpos e calibrados previamente em laboratório e usados na determinação dos seguintes parâmetros da água subterrânea: temperatura, pH, condutividade, potencial redox e oxigênio dissolvido. As amostras foram coletadas com uma bomba peristáltica, deve-se utilizar diferentes mangueiras de silicone (*Masterflex® Tygon*) para cada poço de monitoramento. As demais análises foram realizadas nos laboratórios de cromatografia do departamento de pós-graduação em engenharia ambiental. As amostras para análise de HPAs foram preservadas em tiosulfato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, e as de BTEX e metano em HCl 1 mol L^{-1} .

As análises das concentrações dos contaminantes foram realizadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama seguindo os métodos da EPA 8015 para os BTEX e etanol [14], 8270B para os HPAs [15], 2720 para o metano [16]. Para a análise dos íons acetato, nitrato, brometo, cloreto, sulfato e fosfato, foi utilizado a técnica de cromatografia líquida com detector de condutividade iônica, segundo o método 4110B da EPA [17]. As análises de Ferro e sulfito, foram realizadas por espectroscopia segundo o método do Standard Method [18]. Oxigênio dissolvido, potencial redox, pH e condutividade, foram analisados potenciométricamente pelos métodos 4500-OG, 2580B, 4500-H⁺B e 2510B respectivamente. [18].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises realizadas comprovaram a presença de hidrocarbonetos de petróleo nas áreas próximas à fonte de contaminação. Na última análise realizada, março de 2002, a maior concentração detectada foi para o benzeno no poço P₄ 4982.0 µg L⁻¹. A figura 2 mostra a distribuição do benzeno na pluma de contaminação. Os demais hidrocarbonetos monoaromáticos foram detectados nos mesmos poços, todos com concentrações menores.

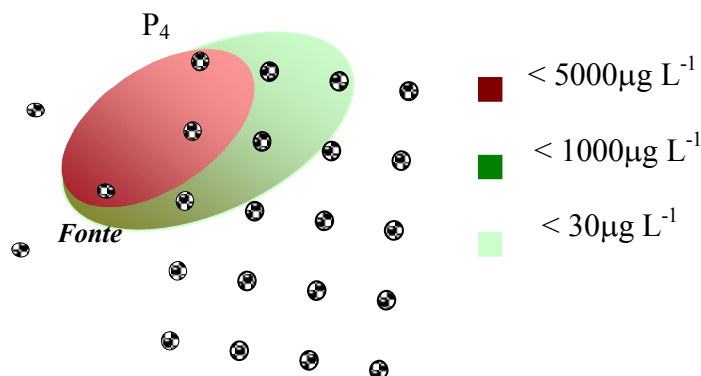


Figura 2- Variação da concentração de Benzeno na pluma de contaminação.

Os resultados obtidos na fonte de contaminação mostram que a concentração de benzeno está aumentando significativamente em função do tempo (Figura 3), demonstrando claramente que o sistema não estabilizou, o que provavelmente acarretará em um aumento na pluma de contaminação, e conseqüentemente das concentrações dos contaminantes. Também foi observado um aumento na concentração dos demais hidrocarbonetos monoaromáticos. Os maiores valores detectados na última coleta foram: 2284,2 µg L⁻¹ para o tolueno, 466,59 µg L⁻¹ para o etilbenzeno, 4168 µg L⁻¹ para o somatório dos orto, meta e para xilenos e 854 µg L⁻¹ para o trimetilbenzeno. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos apesar de possuírem baixa solubilidade em água, também foram detectados nos pontos próximos a fonte de contaminação, a maior concentração encontrada foi para o naftaleno 72,61 µg L⁻¹, antraceno 9,40 µg L⁻¹, criseno 70,81 µg L⁻¹ e B(a)antraceno 5,40 µg L⁻¹, os demais HPAs apresentaram concentrações menores que 5,0 µg L⁻¹.

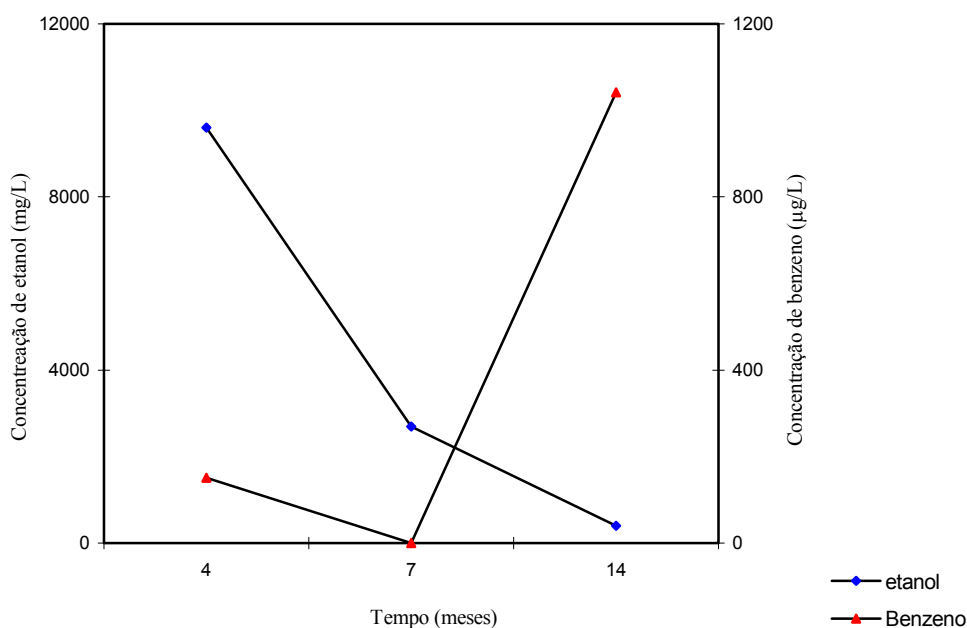


Figura 3- Variação da concentração de etanol e Benzeno em função do tempo.

A figura 4 mostra que as concentrações de etanol e oxigênio dissolvido diminuíram significativamente. Nas áreas próximas a fonte de contaminação, onde foram detectadas as maiores concentrações de hidrocarbonetos, observou-se menores concentrações de etanol e oxigênio dissolvido, tais observações indicam que o etanol presente está sendo biodegradado aerobicamente, consumindo assim o oxigênio disponível e transformando parte da área em um sistema anaeróbico. Nos poços de monitoramento próximos a fonte de contaminação as concentrações de oxigênio dissolvido encontradas foram menores do que $2,0\text{mg L}^{-1}$.

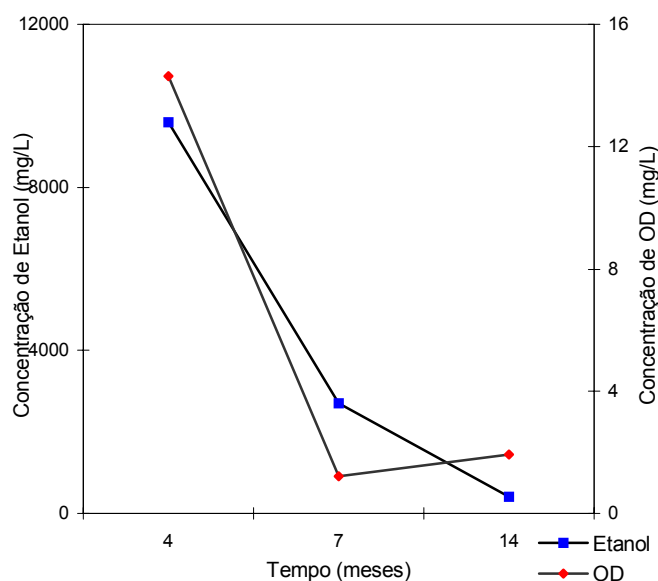


Figura 4- Variação da concentração de etanol e oxigênio dissolvido em função do tempo na fonte de contaminação.

A determinação da concentração de brometo é muito importante. Por ser uma substância conservativa o brometo não sofre nenhum tipo de alteração no meio, sendo assim, sua principal função é auxiliar nos estudos referentes ao transporte da pluma de contaminação. Como podemos observar claramente na figura 5 as maiores concentrações de brometo foram detectadas nos mesmos poços onde foram encontradas as maiores concentrações dos hidrocarbonetos (figura 2). Devido a sua alta mobilidade, o íon brometo foi detectado em quase todos os poços analisados.

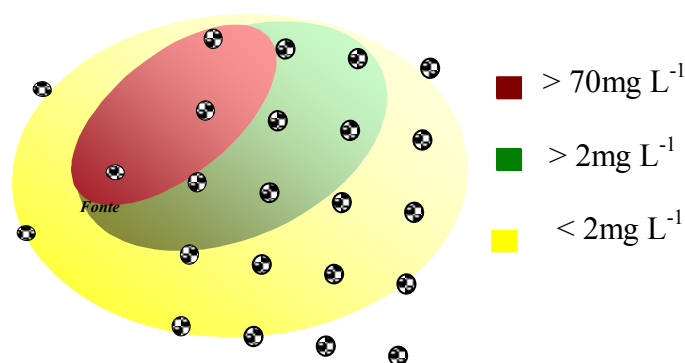


Figura 5- Variação da concentração do brometo na pluma de contaminação.

Os demais fatores geoquímicos analisados mostram que houve um aumento na concentração de íons em solução, fator este que pode ser comprovado com o aumento da condutividade (figura 6). A condutividade representa a capacidade de condução de corrente elétrica devido a presença de íons em solução. As análises realizadas mostraram que nos poços próximos a fonte de contaminação, houve um aumento nas concentrações de ferro II, nitrato, sulfato e brometo, o aumento da concentração destes íons indica que está ocorrendo atenuação natural via redução de ferro, sulfato e nitrato, fato este esperado, tendo em vista que todo o oxigênio disponível foi consumido. Os baixos valores de potencial de oxi-redução mostrados na figura 6 confirmam a formação de uma zona anaeróbica na área próxima aos poços mais contaminados.

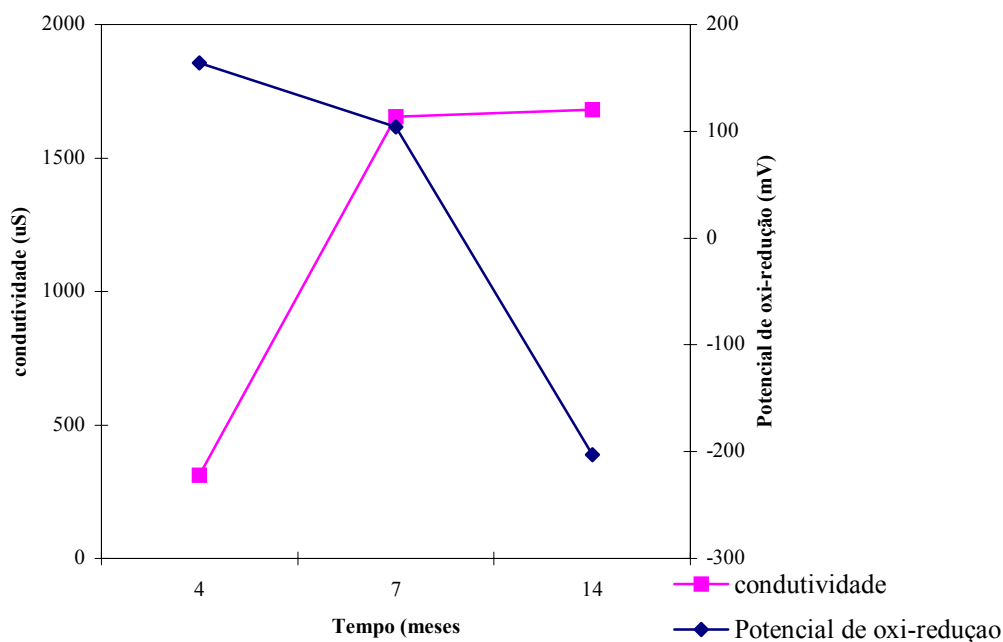


Figura 5- Variação da condutividade e dos valores de potencial de oxidação-redução nos poços próximos a fonte de contaminação

CONCLUSÃO

Os estudos realizados até o momento mostraram a presença de hidrocarbonetos de petróleo na fase dissolvida, com um aumento das concentrações dos hidrocarbonetos próximos a fonte de contaminação, demonstrando claramente que não houve estabilização da pluma. As maiores concentrações encontradas foram de $4982,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para o benzeno e $2284 \mu\text{g L}^{-1}$, $466,59 \mu\text{g L}^{-1}$ para o etilbenzeno, $4168 \mu\text{g L}^{-1}$ para o somatório dos orto, meta e para xilenos e $854 \mu\text{g L}^{-1}$ para o trimetilbenzeno. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos também foram detectados nos pontos próximos a fonte de contaminação, a maior concentração encontrada foi para o naftaleno $72,61 \mu\text{g L}^{-1}$, antraceno $9,40 \mu\text{g L}^{-1}$, criseno $70,81 \mu\text{g L}^{-1}$ e B(a)antraceno $5,40 \mu\text{g L}^{-1}$, os demais HPAs apresentaram concentrações menores que $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Quanto ao etanol, as concentrações próximas à fonte diminuíram significativamente. Na primeira análise obteve-se uma concentração de $9604,36 \text{mg L}^{-1}$, que diminuiu para $2951,4 \text{mg L}^{-1}$, esta diminuição da concentração ocorreu principalmente por dois fatores, o transporte da pluma de contaminação do etanol e a biodegradação aeróbica do mesmo, uma vez que as concentrações de oxigênio dissolvido e os valores do potencial de oxidação-redução estão menores. Portanto os resultados obtidos até o momento demonstram que a biodegradação do etanol acontece preferencialmente em relação aos demais contaminantes, consumindo assim todo o oxigênio disponível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-NETTO, P.D. A; MOREIRA, C.J; DIAS, X. E; ARBILA, G; FERREIRA, V. F. L; OLIVEIRA, S. A; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): Uma revisão metodológica. **Química Nova**, V.23(6), p. 765-773, 2000.
- 2-SANTOS, R.C.F. **Impacto do etanol na biodegradação de compostos hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados por derramamento de gasolina**. 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1996.
- 3-CORSEUI, H.X. & MARINS, M.D. Contaminação de águas subterrâneas por derramentos de gasolina: o problema é grave?, **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.2, n.2, p. 50-54, 1997.
- 4-ANCAP: Capturado em 22 abril., 2002. On-line. Disponível na internet <http://www.ancap.com.uy>.
- 5-GABARDO, I. T. Metodologia analítica para determinação de HPAs em amostra de solo, água e sedimentos, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES, Petrobras), 1995.
- 6-FRAN LAI, While, L. Automated precolumn concentration and high-performance liquid chromatographic analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in water using a single pump and a single valve. **Journal of Chromatography**, v.692, p.11-20, 1999.
- 7-BOUZIGE, M. PICHON, V., HENNION, M. Class-Selective immunosorbent for trace-level determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in complex sample matrices, used in off-line procedure or on-line coupled with liquid chromatography/ Fluorescence and diode array detections in series. **Environ. Sci. Technol.** v. 33, p. 1916-1925, 1999.
- 8-KAIPPER, B. I. A. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos do óleo diesel em aquíferos contaminados por petróleo**. 2001. 60 p. Exame de Qualificação (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 9-CORSEUIL, H. X., FERNANDES, M. Co solvency effect in aquifers contaminated with ethanol-amended gasoline v. 5, n.1, p.135. The Fifth International In Situ and On-site Bioremediation Symposium, San Diego, California, April 22-22,1999.

- 10-BARKER, J.F., PATRICK, G.C.; MAJOR, D. Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer. **Ground Water Monitoring**. v. 7, n. 1, p. 64-71, 1992
- 11-FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados por gasolina**. 1997. 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 12-BENETTI, B. L. **Avaliação do potencial de atenuação natural de hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo em presença de etanol**. 1999. 70 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 13-CORSEUIL, H.X.; AIRES, J.R.; & ALVAREZ, P.J.J. Implications of the presence of ethanol on intrinsic bioremediation of BTX plumes in Brazil: hazardous waste and hazardous materials, v.13, n. 2, p. 213-221, 1996.
- 14-Environmental Protection Agency U. S. EPA, Method 8015B, Nonhalogenated Organics using GC/FID, capturado em 07 abril. Online. Disponível na Internet <http://www.ntis.gov> and <http://epa.gov>
- 15-Environmental Protection Agency U. S. EPA, Test Method for evaluation solid waste physical/chemical methods, 8270B, Semivolatile Organic compounds by Chromatography mass Spectrometry (CG-MS): capillary column technique, 1996. CD
- 16 - Environmental Protection Agency U. S. EPA, method 2720, 1996. CD-ROM.
- 17 - Environmental Protection Agency U. S. EPA, methods 4110B, 1996. CD-ROM.
- 18 Standard Methods, for examination of water and wastewater. 1992. 18^{ed}. EPS Group, Inc. Hanover, Maryland.