

AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE BIODEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX E ETANOL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS POR GASOLINA

Márcio R. Schneider¹; Ana Paula O. Amorim² & Henry X. Corseuil³

Resumo - O coeficiente de biodegradação é um parâmetro chave na avaliação de risco ambiental de áreas contaminadas por derramamentos de hidrocarbonetos de petróleo. Neste estudo foi determinado o coeficiente de biodegradação, baseado em uma cinética de primeira ordem, para os compostos BTEX e etanol utilizando os dados de concentração obtidos em oito amostragens em um experimento de liberação controlada de gasolina com etanol. Os coeficientes de biodegradação de cada um dos compostos BTEX e etanol foram determinados usando os métodos: correção com o trimetilbenzeno, Buscheck e Alcantar, fluxo de massa e o modelo de transporte e transformação Bioscreen. Os resultados mostraram que o modelo de transporte e transformação foi o método que melhor se ajustou às condições de fluxo transiente das plumas de BTEX e etanol. Os coeficientes de biodegradação calculados com o modelo mostraram as seguintes meias-vidas: etanol = 0,60 ano, tolueno = 0,70 ano, benzeno = 1,00 ano, etilbenzeno e xilenos totais = 1,20 ano. No entanto, devido à interferência do etanol na degradação dos compostos BTEX, o modelo Bioscreen e outros modelos que não incorporam a interferência de substratos múltiplos não são adequados para prever corretamente o comportamento de plumas de gasolina com etanol.

Abstract - Biodegradation rate is a key parameter to perform an environmental risk assessment of hydrocarbon petroleum contaminated sites. In this study was determined first-order biodegradation rate for a gasohol controlled release experiment site using data of BTEX and ethanol concentrations of eight sampling campaigns. The rates of individual BTEX compounds and ethanol were estimated using the methods of trimethylbenzene correction, Buscheck and Alcantar, mass flux, and Bioscreen fate and transformation model. Results showed that the fate and transport model is the method that best fits transient state flow conditions of BTEX and ethanol plumes. Biodegradation first-order coefficients calculation with the model showed the following half-lives: ethanol = 0.60

¹ Doutorando do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Pesquisador/bolsista do CNPq. Departamento de Engenharia Ambiental – Campus Universitário – Trindade. C.P. 476 – CEP 88010-970 – Florianópolis – SC. E-mail: schneider@ens.ufsc.br.

² Graduada do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC – Bolsista de iniciação científica do CNPq. E-mail: anapaula@ens.ufsc.br.

³ Professor Dr. do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina: E-mail corseuil@ens.ufsc.br.

year, toluene = 0.70 year, benzene = 1.00 year, ethyl benzene and total xylenes = 1.20 year. However, due to the interference of ethanol on BTEX degradation, neither Bioscreen nor any other model that do not incorporate multiple substrate interference are adequate to correctly predict the behavior of gasohol plumes.

Palavras-chave: Gasolina; Etanol; Coeficiente de biodegradação.

INTRODUÇÃO

No Brasil, o etanol vem sendo misturado à gasolina a mais de 20 anos na tentativa de minimizar os problemas relacionados às emissões gasosas de veículos automotivos e a poluição atmosférica. Nos Estados Unidos, o MTBE adicionado à gasolina vem sendo substituído pelo etanol em função dos problemas de contaminação das águas subterrâneas. Devido ao desconhecimento dos possíveis efeitos ambientais que a adição do álcool à gasolina pode causar às águas subterrâneas, desde 1995 a Petrobrás, em parceria com a Universidade Federal de Santa Catarina, tem estudado a influência da interação da gasolina com etanol sobre os ambientes subsuperficiais.

A solução de gasolina e etanol resulta em complexas interações físicas, químicas e biológicas entre os dois compostos, podendo limitar a seleção de tecnologias de remediação usualmente empregadas no caso de derramamentos de hidrocarbonetos do petróleo. A presença do etanol no aquífero pode aumentar a massa de hidrocarbonetos na água subterrânea devido ao efeito co-solvência [1], além disso, os microorganismos presentes no solo podem utilizar o etanol como substrato preferencial, deixando de degradar os hidrocarbonetos do petróleo [2].

Em um derramamento de gasolina comercial (com 20 a 24% de etanol), o etanol se solubiliza totalmente na água subterrânea. Neste caso, a alta concentração inicial do etanol pode aumentar a concentração dos contaminantes ambientalmente mais importantes, como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (isômeros *orto*, *meta* e *para*), conhecidos como BTEX [3]. Além disso, a extensão e a persistência de plumas de hidrocarbonetos está diretamente relacionada à massa de etanol presente na fonte de contaminação e a taxa de biodegradação dos contaminantes. A presença de uma grande massa de hidrocarbonetos do petróleo e etanol na água subterrânea pode elevar consideravelmente os custos de remediação em relação às contaminações sem álcool.

As plumas de BTEX podem alcançar maiores extensões quando o etanol está dissolvido na água subterrânea. Este efeito pode ser justificado pela alta velocidade de degradação do etanol em relação aos constituintes da gasolina [4]. O efeito do etanol sobre o comprimento e a permanência da pluma de BTEX no aquífero dependerá da velocidade da degradação do etanol.

A avaliação do risco em aquíferos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo é realizada através de modelos matemáticos que têm como parâmetro-chave os coeficientes de biodegradação.

Atualmente, não existem informações na literatura sobre taxas de biodegradação de plumas de gasolina com etanol em condições reais. Portanto, o objetivo deste estudo foi comparar quatro métodos usualmente empregados no cálculo dos coeficientes de biodegradação de locais contaminados por derramamentos de petróleo e derivados.

DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O local de estudo está inserido na Fazenda Experimental Ressacada, propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina. Possui uma área de 12 m x 30 m em região plana com cotas que variam suavemente entre -0,10 e 0,50 m em relação ao nível do mar. A área experimental possui 45 poços orientados de acordo com o sentido de fluxo da água subterrânea para o monitoramento do deslocamento da pluma de gasolina e do traçador. Cada poço possui 4 a 5 pontos de monitoramento, nas profundidades 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 m em relação à cota do terreno. A contaminação da área experimental foi realizada em 1º de dezembro de 1998, com 100 litros de gasolina comercial (24% etanol). Além disso, foi adicionado ao ambiente subterrâneo 1 kg de brometo de potássio (KBr) para cumprir a função de traçador e auxiliar na determinação dos parâmetros de fluxo.

As características hidrogeológicas da área experimental foram determinadas através de diversos ensaios realizados em campo e laboratório. O solo foi caracterizado como areia fina cinza de granulometria uniforme, porosidade efetiva de 20%, densidade de 1,7 kg.L⁻¹, gradiente hidráulico médio igual a 0,018 m/m, condutividade hidráulica média de 1 x 10⁻⁴ cm.s⁻¹ e velocidade de fluxo da água subterrânea de 2,8 m.ano⁻¹.

A caracterização geoquímica revelou que a fração de carbono orgânico do solo é de 0,06%. Os valores de pH variam de 4,5 a 6,5 e a alcalinidade total de 0,0 a 54,0 mg.L⁻¹. A variação da temperatura da água subterrânea durante o período de amostragem foi de 18 a 26 °C. Quanto aos receptores de elétrons, necessários para a ocorrência das reações de oxidação e redução, foram determinadas concentrações de oxigênio dissolvido de 0,0 a 7,0 mg.L⁻¹. Já as concentrações de nitrato, sulfato, fosfato, metano e ferro ferroso dissolvidos foram mais baixas, variando de 0,13 a 0,62 mg.L⁻¹ de NO₃-N, 0,3 a 4,3 mg.L⁻¹, 0,12 a 0,9 mg.L⁻¹ PO₄-P, 0,00 a 0,01 mg.L⁻¹ e 0,0 a 4,4 mg.L⁻¹, respectivamente. A variação da concentração dos receptores de elétrons é função das reações bioquímicas que acontecem durante o processo de biodegradação e a recarga do aquífero. O potencial de oxidação-redução variou na faixa de 82 a -224 mV, indicando a presença de processos degradativos aeróbios e anaeróbios.

METODOLOGIA

Desde dezembro de 1998 foram realizadas oito campanhas de monitoramento no experimento de liberação controlada de gasolina com etanol na Fazenda Ressacada. Através de cromatografia gasosa foram analisadas as concentrações de BTEX, etanol, 1,2,4 e 1,3,5-trimetilbenzeno. As concentrações do traçador KBr foram analisadas através de cromatografia iônica. Com os dados de concentração dos contaminantes e as características hidrogeológicas do aquífero foram determinados os coeficientes de biodegradação de cada um dos compostos BTEX e do etanol dissolvidos na água subterrânea. A metodologia incluiu a correção com o trimetilbenzeno, a técnica de Buscheck e Alcantar, a técnica do fluxo de massa e o uso do modelo Bioscreen.

O método da correção com o trimetilbenzeno utiliza um traçador constituinte da pluma de hidrocarbonetos de petróleo, para corrigir as concentrações dos compostos BTEX. A correção é necessária para a obtenção de um coeficiente de biodegradação que seja independente de outros mecanismos que resultem em decaimento das concentrações como a dispersão, diluição, volatilização e a sorção. Neste estudo, foi utilizado como traçador o composto 1,3,5-trimetilbenzeno, por ser recalcitrante a biodegradação na zona anaeróbia da pluma e por sua similaridade aos compostos BTEX em relação à migração no aquífero [5]. As concentrações corrigidas de cada contaminante foram determinadas através da equação:

$$C_{B,corr} = C_B \left(\frac{TMB_A}{TMB_B} \right) \quad (1)$$

onde $C_{B,corr}$ é a concentração corrigida de BTEX em um ponto B , C_B é a concentração de BTEX medida no ponto B , TMB_A é a concentração de trimetilbenzeno medida no campo no ponto A e TMB_B é a concentração de trimetilbenzeno medida no campo no ponto B . O ponto B representa sempre um ponto amostral à jusante do ponto amostral A , no trecho onde foi efetuada a correção. Neste estudo, foram efetuadas as correções em 5 pontos ao longo do eixo central da pluma de contaminação. Plotando-se os dados em um gráfico semilogarítimo, verificou-se que as concentrações corrigidas dos contaminantes se aproximam a uma cinética de primeira ordem. Desta forma, foi possível calcular a constante de biodegradação λ através da equação:

$$C_{B,corr} = C_A e^{-\lambda t} \quad (2)$$

onde $C_{A,corr}$ é a concentração medida à montante do ponto B , e t é o tempo de deslocamento entre os dois pontos. A constante λ procurada corresponde ao coeficiente angular da curva obtida nos gráficos semilogarítmicos das concentrações corrigidas de cada um dos compostos BTEX em função do tempo. Os valores de λ foram obtidos ao longo da área monitorada nos pontos A, B, C, D e E, como mostrado na Figura 1.

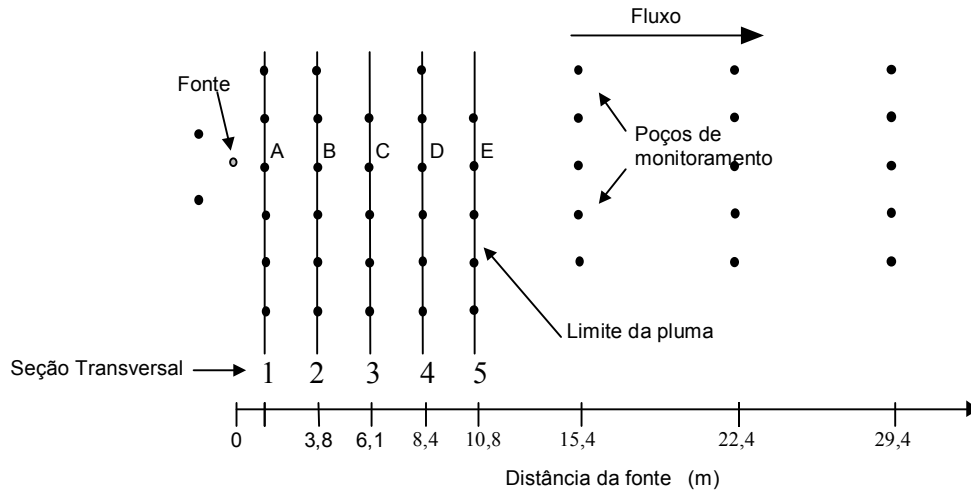


Figura 1. Área experimental e poços de monitoramento

O Segundo método empregado é conhecido como Método de Buscheck e Alcantar [6]. Este método utiliza a solução analítica unidimensional apresentada por Bear [7] para interpretar a configuração em estado estacionário da pluma de contaminação ao longo do caminho de fluxo. A constante de biodegradação de primeira ordem (λ) é determinada através da seguinte equação:

$$\lambda = \left(\frac{v_c}{4\alpha_x} \right) \left\{ \left[1 + 2\alpha_x \left(\frac{k}{v_x} \right) \right]^2 - 1 \right\} \quad (3)$$

Onde v_c é a velocidade de migração do contaminante no aquífero, α_x é a dispersividade longitudinal e k/v_x é a inclinação da curva plotada em um gráfico semilogarítmico da concentração dos contaminantes em relação à distância da fonte, no caminho de fluxo ABCDE (Figura 1). O valor de k/v_x foi determinado através da análise de regressão linear.

O terceiro método utilizado para estimar a degradação dos compostos BTEX e etanol foi o Fluxo de Massa [8, 9]. Foram determinados os fluxos de massa em cada uma das cinco seções transversais da pluma de contaminação através do somatório dos fluxos de massa (F_i) calculados em cada área de influência A_i para a concentração C_i na velocidade da água subterrânea (v_{xi}), através da equação:

$$F_i = C_i \cdot A_i \cdot v_{xi} \quad (4)$$

Os coeficientes de biodegradação (λ) foram determinados através da Equação 5, onde F_x é o fluxo de massa total na distância x e F_0 é o fluxo de massa total na 1ª seção transversal. A Figura 2 apresenta a seção transversal da pluma e os pontos de amostragem.

$$F_x = F_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot x) \quad (5)$$

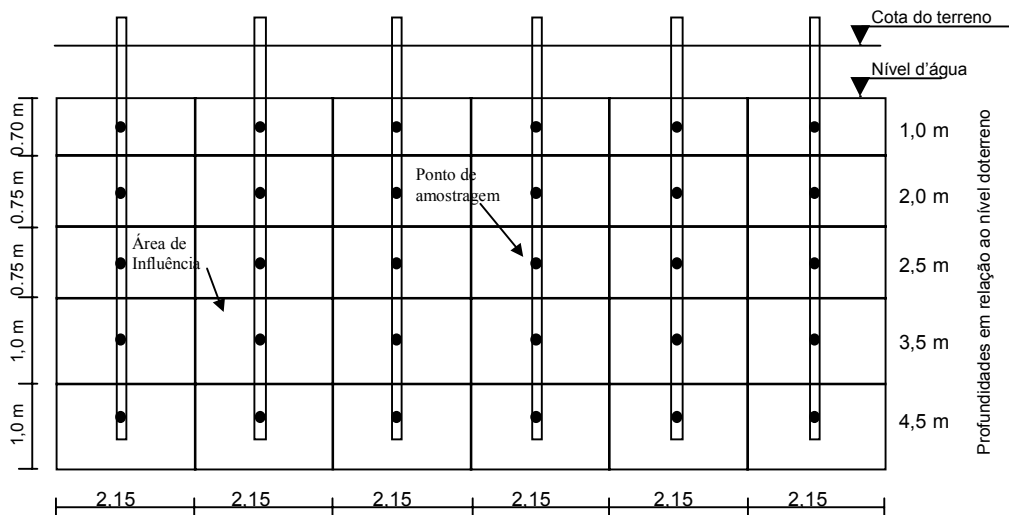


Figura 2. Diagrama da seção transversal 1: pontos de amostragem e áreas de influência

O quarto método empregado neste estudo foi o modelo de transporte e transformação Bioscreen. O software de domínio público é uma ferramenta para simular o comportamento de plumas originadas por derramamentos de petróleo [10]. O modelo é representado matematicamente por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda C \right] \quad (6)$$

onde C é a concentração do contaminante dissolvido, t é o tempo, D_x é a dispersão hidrodinâmica, v_x é a velocidade da água subterrânea, x é a distância da fonte, λ é a constante de biodegradação e R é o fator de retardo. Neste estudo, o coeficiente λ foi determinado através de simulações no modelo Bioscreen, variando-se o coeficiente de decaimento de primeira ordem até que os valores preditos pelo modelo se ajustassem aos dados de campo observados. Foram utilizados dados hidrogeológicos do aquífero, geometria da pluma e dados de campo das concentrações dos compostos BTEX, etanol e do traçador KBr para calibração do modelo. O coeficiente de retardo utilizado nas simulações foi adotado como sendo igual a um ($R=1$), isto porque os ensaios de sorção realizados em laboratório indicaram que os contaminantes não adsorvem ao solo devido à influência do etanol.

RESULTADOS

Os resultados obtidos através do monitoramento dos contaminantes no eixo central da pluma de contaminação são apresentados na Tabela 1. Os valores da constante de decaimento de primeira ordem, λ , dos compostos BTEX e etanol, determinados pelos métodos da correção com o trimetilbenzeno, Buscheck e Alcantar, fluxo de massa, e o modelo Bioscreen são apresentados na Tabela 2.

Tabela 1. Concentrações dos Contaminantes no Eixo Central da Pluma

Ponto	Distância da Fonte (m)	Benzeno ($\mu\text{g/L}$)	Tolueno ($\mu\text{g/L}$)	Etilbenzeno ($\mu\text{g/L}$)	Xilenos totais ($\mu\text{g/L}$)	1,3,5-TMB ($\mu\text{g/L}$)	Etanol (mg/L)
A	1,5	11411	21706	2304	7475	25	1027,88
B	3,8	7146	18239	2031	6673	271	638,62
C	6,1	1645	2240	368	1343	45	143,77
D	8,4	537	339	123	372	44	19,28
E	10,7	11	-	-	-	-	-

Tabela 2. Constante de decaimento de primeira ordem (λ) e meia-vida dos compostos BTEX.

Contaminante	Correção 1,3,5-TMB		Buscheck & Alcantar		Fluxo de Massa		Modelo Bioscreen	
	λ (ano^{-1})	$t_{1/2}$ (ano)	λ (ano^{-1})	$t_{1/2}$ (ano)	λ (ano^{-1})	$t_{1/2}$ (ano)	λ (ano^{-1})	$t_{1/2}$ (ano)
Benzeno	1,57	0,44	1,75	0,40	2,22	0,31	0,69	1,00
Tolueno	2,37	0,29	2,63	0,26	2,95	0,23	0,99	0,70
Etilbenzeno	1,68	0,41	1,72	0,40	2,99	0,23	0,58	1,20
Xileno	1,72	0,40	1,75	0,40	2,48	0,28	0,58	1,20
Etanol	*	*	2,37	0,29	3,29	0,21	1,15	0,60

* O método da correção com o trimetilbenzeno não pode ser empregado para o etanol.

O método da Correção com o trimetilbenzeno não foi adequado para este estudo porque o 1,3,5-TMB foi biodegradado no ponto A (Figura 1). Nestas condições, a razão BTEX/TMB aumentou na primeira seção à jusante da fonte de contaminação, provocando uma diminuição dos valores de λ . O método de Buscheck e Alcantar considera a pluma em estado estacionário, condição esta que não foi encontrada neste estudo. Na maioria dos casos as plumas de contaminação não estão em estado estacionário, ou seja, estão migrando continuamente (expandindo ou contraindo), o que tornou limitada a aplicação deste método. O método do fluxo de massa não diferencia se o decaimento das concentrações é devido à dispersão, volatilização, diluição e/ou biodegradação. Neste caso, os valores de λ encontrados referem-se a um coeficiente de degradação geral e não um coeficiente de biodegradação. Além disso, o método do fluxo de massa é mais apropriado para o caso de liberação dos contaminantes em pulso.

O modelo de transporte e transformação Bioscreen superou as limitações associadas aos métodos anteriores, não requerendo que a pluma estivesse em estado estacionário. Nas simulações,

o fator de retardo (R) dos compostos BTEX foi assumido como igual a 1, devido à baixa fração de matéria orgânica no aquífero e a influência do efeito do etanol sobre a sorção dos hidrocarbonetos do petróleo. A Figura 3 apresenta as curvas de decaimento de primeira ordem para os compostos BTEX e etanol, ajustadas aos dados de campo. As curvas apresentadas pelo modelo não se ajustam bem aos dados próximos a região da fonte. Isto ocorreu por que nesta região o etanol está presente em maiores concentrações, e os compostos BTEX não foram degradados devido a preferencial biodegradação do etanol.

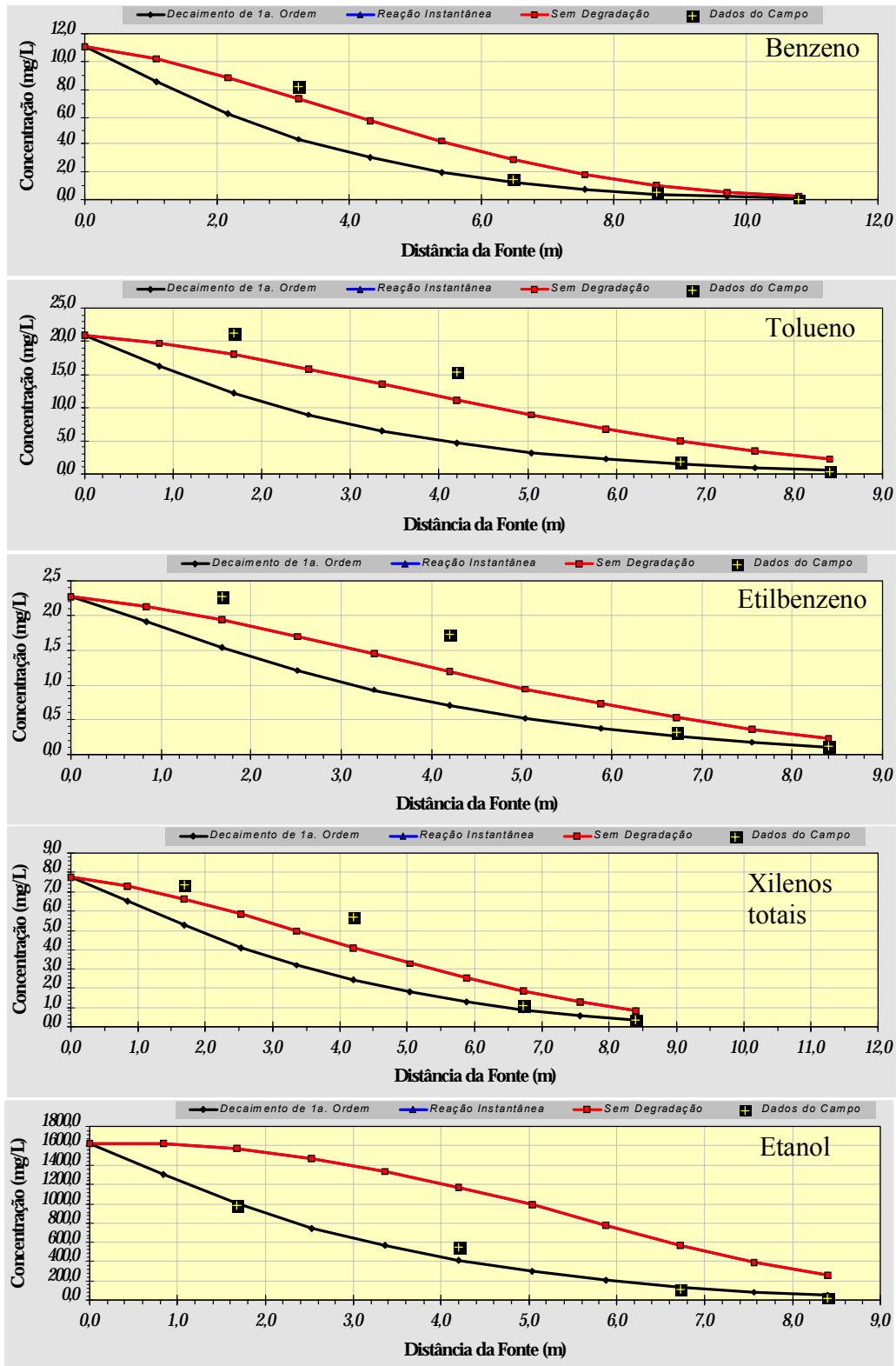


Figura 3. Curvas de decaimento de primeira ordem ajustados aos dados de campo no modelo Bioscreen. As curvas superiores em cada gráfico referem-se ao decaimento devido aos mecanismos de transporte e, as curvas inferiores, somente a biodegradação.

CONCLUSÃO

O uso de diferentes métodos para estimar os coeficientes de biodegradação dos compostos BTEX e etanol em aquíferos contaminados com gasolina comercial mostrou que o modelo de transporte e transformação foi o que melhor se adequou a condição de fluxo transiente dos contaminantes. O cálculo dos coeficientes cinéticos de biodegradação com o modelo revelou as seguintes meias-vidas: etanol = 0,60 ano; tolueno = 0,70 ano, benzeno = 1,00 ano; etilbenzeno e xilenos totais = 1,20 ano. Estes coeficientes podem ser empregados em modelos analíticos ou numéricos de transporte e transformação para avaliação do risco ambiental no caso de derramamentos de hidrocarbonetos de petróleo e etanol. Além disso, estes resultados indicaram uma taxa de biodegradação para o etanol muito inferior a inicialmente esperada, o que pode resultar em acréscimo no comprimento das plumas de BTEX no caso de derramamentos em que o etanol está presente. Na região próxima a fonte de contaminação onde o etanol apresentava maiores concentrações, não foi possível ajustar as curvas de decaimento de primeira ordem aos dados de campo dos compostos BTEX. Isto ocorreu porque o modelo Bioscreen e outros modelos que não incorporam a interferência de substratos múltiplos não são adequados para prever corretamente o comportamento de plumas de gasolina com etanol.

Apesar do grande potencial de contaminação dos solos e águas subterrâneas por gasolina com etanol proveniente de vazamentos em tanques armazenamento subterrâneos, atualmente, não existem modelos matemáticos para a simulação do comportamento dos hidrocarbonetos do petróleo em presença de etanol. Em função disso, a Universidade Federal de Santa Catarina e a Petrobrás estão desenvolvendo um modelo para prever a migração dos contaminantes em um aquífero. O modelo de avaliação de risco ambiental, para os casos de derramamento de petróleo e derivados, considera a influência do etanol na solubilidade e na biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo.

AGRADECIMENTOS

Expressamos agradecimentos aos órgãos financiadores: Petrobrás, Finep - Financiadora de Estudos e Projetos e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Corseuil, H.X., Fernandes, M., Co-solvency Effect in Aquifers Contaminated ethanol amended gasoline. In: *Natural Attenuation of Chlorinated Petroleum Hydrocarbons, and other Organic Compounds, 3., Conference Proceedings from the Fifth International In situ and On-site Bioremediation Symposium*, San Diego, Battelle Press, pp. 135-140, 1999.
2. Corseuil, H.X., Hunt, C.S., Santos, R.C.F., “The influence of oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTEX biodegradation”, *Water Research*, Vol.32, No.7, pp.2065-2072, 1998.
3. Powers, S.E., Corseuil, H.X., Hunt, C.S., Heermann, S.E., Rice, D., Alvarez, P.J.J. “The transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol.” *Critical Reviews In Environmental Science And Technology*, Vol. 31, No.1, pp. 79-131, 2001.
4. Chapelle, F.H., *Ground-water microbiology and geochemistry*, New York, Jonh Wily & Sons, 424 p., 1993.
5. Wiedemweier, T.H., Swanson, M.A., Wilson, J.T., Kampbell, D.H.; Miller, R.N., Hansen, J.E., “Approximation of Biodegradation Rate Constants for Monoaromatic Hydrocarbons (BTEX) in Ground Water, *Ground Water Monitoration and Remediation*, Vol. 16, pp. 186-194, 1996.
6. Buscheck, T.E., Alcantar, C.M., Regression Techniques and Analytical Solutions to Demonstrate Intrinsic Bioremediation. In: *Proceeding of the Battele International Symposium on In Situ and On-Site*, Columbus, OH Batelle Press, pp. 109-116, 1995.
7. Bear, J., *Hydraulics of Ground Water*, New York: McGraw Hill, 1979.
8. Borden, R.C., Daniel, R.A., Lebrun, L.E. Davis, C.W. Intrinsic Biodegradation of MTBE and BTEX in a Gasoline-Contaminated Aquifer, *Water Resources Research*, Vol. 33, No. 5, p. 1105-1115, 1997.
9. Kao, C.M., Wang, C.C., Control of BTEX Migration by Intrinsic Bioremediation at a Gasoline Spill Site. *Water Research*, Vol.34, No.13, pp. 3413-3423, 2000.
10. Newell, C.J., McLeod, R.K., Gonzales, J.R., Bioscreen Natural Attenuation Decision Support System, Version 1.4 revisions, *Ground Water Services, Inc.*, Houston, TX, 1996.