



VI-238 - INFLUÊNCIA DO ETANOL NA VOLATILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX E NO COMPORTAMENTO DA FASE LIVRE EM DERRAMES DE GASOLINA E ETANOL

Alexandra Rodrigues Finotti⁽¹⁾

Engenheira Civil, Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutora em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Professora/Pesquisadora do Departamento de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia e do Instituto de Saneamento Ambiental da Universidade de Caxias do Sul. (ISAM/UCS/RS).

Cláudia Echevengua Teixeira⁽²⁾

Bióloga pela Universidade de Caxias do Sul (UCS/RS). Mestre em Gerenciamento de Recursos Hídricos e Saneamento (UNICAMP/SP). Doutora em Engenharia Civil pela Universidade de Sherbooke.

Irajá do Nascimento Filho⁽³⁾

Licenciatura em química pela Pontifícia Universidade Católica(PUC). Mestre em química analítica ambiental (IQ-UFRGS). Doutor em química analítica ambiental (IQ-UFRGS).

Franciele Fedrizzi⁽⁴⁾

Acadêmica de Engenharia Ambiental na Universidade de Caxias do Sul (UCS/RS).

Endereço⁽¹⁾: Rua Francisco Getúlio Vargas , 1130 - Petrópolis – Caxias do Sul - RS - CEP: 95070-560 - Brasil - Tel: (51) 3218-2748 - e-mail: ffedriz1@ucs.br

RESUMO

A gasolina é constituída de uma mistura de hidrocarbonetos voláteis. No Brasil a gasolina é misturada ao etanol com proporção variando entre 20 a 26%. Esta mistura modifica o comportamento físico e químico de solos contaminados por este produto, em especial da fase livre. O presente trabalho tem por objetivo avaliar a influência do teor de etanol nas taxas de volatilização dos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e o comportamento da fase livre em derrames de gasolina e etanol. Um equipamento de cromatografia a gás por ionização de chama (GC/FID) foi utilizado para a análise da volatilização dos hidrocarbonetos monoaromáticos. A fase livre foi avaliada em poços de monitoramento e através de uma equação matemática que relaciona suas espessuras no poço e no solo. As espessuras são diretamente relacionadas às características físicas do solo e variam muito em função da presença do etanol e das oscilações da temperatura. Os resultados obtidos até o presente momento permitem concluir que, ao contrário do que ocorre nas misturas ideais, os perfis de volatilização dos BTEX não podem ser previstos apenas com base nas características físico-químicas de cada composto isoladamente. A equação proposta para relacionar as espessuras real e aparente tem se mostrado promissora, apesar de necessitar ainda de ajustes.

PALAVRAS-CHAVE: Gasolina, contaminações, fase livre, BTEX, volatilização.

INTRODUÇÃO

A mistura da gasolina com o etanol, realizada no Brasil em proporções que variam de 20 a 26%, traz benefícios como a substituição de combustível fóssil por biomassa e redução das emissões, porém tal mistura modifica o comportamento físico e químico, de alguns componentes da gasolina, quando ocorre a contaminação do solo.

A diferença de comportamento dos BTEX na gasolina misturada ao etanol, a utilização desta mistura como combustível automotivo em todo o território nacional e o fato do Brasil ser o país que adiciona o maior percentual de etanol na gasolina são justificativas suficientes para o desenvolvimento deste estudo que visa a produção de conhecimento para avaliação e resolução de um problema nacional.

A gasolina é constituída de uma mistura de hidrocarbonetos voláteis, os hidrocarbonetos monoaromáticos denominados BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) constituem a maior parte da gasolina e, caracterizam-se por apresentar elevada solubilidade e elevado potencial de migração. Uma alta concentração de etanol na água pode facilitar a transferência dos BTEX presentes na gasolina para a fase aquosa,



aumentando a solubilidade dos hidrocarbonetos aromáticos na água subterrânea (FERNANDES e CORSEUIL, 1996).

A contaminação de solos e águas subterrâneas com hidrocarbonetos do petróleo tende a liberar vapores que migram da superfície para o ar, expondo, principalmente, o ser humano a inalação de compostos que podem oferecer riscos a sua saúde (CHIARANDA, 2006). O benzeno é cancerígeno, pode causar leucemia, vertigens, tremores, desequilíbrio do sistema nervoso central e, quando contamina os aquíferos, causa a sua inutilização para consumo humano (SANTOS *et al*, 1996). Segundo a Resolução do Conama Nº 357/2005, a concentração máxima para o benzeno em águas doces é de 0,01 mg/L. A inalação de altas concentrações dos vapores da gasolina, por exemplo, pode deprimir o sistema nervoso central, causando sensações de embriaguez, inconsciência, podendo levar até a morte (ACGIH, 2001).

Uma das primeiras atividades de remediação de áreas contaminadas é a retirada da fase livre, que corresponde à porção da contaminação no meio poroso que se encontra em um grau de saturação cujas forças capilares não impedem a sua movimentação (FINOTTI, 2003). A verificação do volume de produto é feita através da instalação de poços de monitoramento e leitura da espessura da fase livre (aparente). Entretanto, a espessura no poço de monitoramento é diferente da espessura no meio poroso (real), sendo necessária uma equação matemática que as relacione (Oliveira, 1997; Pereira, 2000).

A avaliação ambiental deste tipo de contaminação requer, entre outras ações, a quantificação dos volumes de produtos livres no aquífero.

OBJETIVOS

Os objetivos específicos do projeto relacionam-se com a avaliação da relação entre as espessuras real e aparente em reatores experimentais montados em laboratório e contaminados com gasolina pura e gasolina com etanol e a avaliação da influência do etanol na volatilização de BTEX da gasolina brasileira.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos em duas colunas de acrílico com 0,97 m de altura e 0,35 m de diâmetro. As duas colunas foram montadas de forma a simular um aquífero com zona saturada, franja capilar e zona parcialmente saturada. As colunas apresentam um poço de monitoramento simulado através de um meio tubo de 0,05 m de diâmetro, ranhurado e acoplado à parede da coluna. As colunas foram preenchidas com areia de granulometria selecionada (diâmetro variando de 0,15 a 0,35 mm). Realizou-se a embebição das colunas com água destilada e posterior drenagem com objetivo de formar a franja capilar no meio poroso. O passo seguinte foi a contaminação da Coluna 1 com 2 litros de gasolina pura e da Coluna 2 com 2 litros de gasolina com 24% de etanol anidro (v/v), com a formação da fase livre em ambas colunas. As colunas foram vedadas na parte superior onde foi colocado um saco coletor de gases. O processo da montagem dos experimentos pode ser visualizado na Figura 1. Ressalta-se que alguns tubos volumétricos foram acoplados às colunas, a fim de fornecer a real medida do topo da espessura no meio poroso, como mostra a Figura 1D. A partir de então, realizou-se o monitoramento diário das espessuras real e aparente das colunas, assim como da temperatura ambiente, e o monitoramento semanal dos vapores coletados. As análises qualitativas e quantitativas foram realizadas através de cromatografia a gás com detecção por ionização de chama – GC/FID. As amostras gasosas (0,3 mL) foram injetadas no cromatógrafo para identificação de benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzeno. Sendo que a identificação foi feita por comparação com os tempos de retenção dos padrões, nas mesmas condições de corrida.



Figura 1. Processo de montagem dos experimentos.

RESULTADOS

ESPESSURAS DA FASE LIVRE

Na Tabela 1 são apresentadas as médias das espessuras real e aparente monitoradas nas colunas durante o período experimental.

Tabela 1. Variação média das espessuras real e aparente durante o período experimental.

VARIAÇÃO MÉDIA DAS ESPESSURAS DE CONTAMINAÇÃO		
	INICIAL (0 a 80 dias)	
	ESPESSUR A REAL (cm)	ESPESSURA APARENTE (cm)
GASOLINA PURA	13,58	23,71
GASOLINA COM ETANOL	11,86	5,51

A espessura real é a espessura de gasolina lida no meio poroso e a espessura a aparente é a espessura lida no poço de monitoramento. É possível verificar que há uma diferença entre as espessuras de fase livre tanto real quanto aparente em função da presença de etanol. A espessura aparente é maior que a espessura real na coluna com gasolina pura. Já na coluna com gasolina e etanol, as espessuras, real e aparente, apresentaram um comportamento bem particular. E finalmente verifica-se que comparando as espessuras nas duas colunas elas se mostram maiores na coluna com gasolina pura do que na coluna com gasolina e etanol. Entretanto, a espessura real de gasolina com etanol se apresentou maior do que a espessura aparente diferentemente de outros experimentos realizados em condições semelhantes (Finotti et. al., 2006; Finotti et. al. 2007; Finotti, 2003; Ferreira, 2003; Pereira, 2000). Esta observação pode ser explicada pelo fato da areia usada neste



experimento ter granulometria menor do que as demais citadas o que leva a uma retenção de gasolina maior pelo meio poroso aumentando as espessuras da franja capilar de gasolina. As observações indicaram que o sistema pode não ter entrado em equilíbrio, havendo a necessidade de mais volume de gasolina no meio contaminado de forma a reproduzir as observações anteriores.

VAPORES COLETADOS NAS COLUNAS

A variação da concentração dos BTEX totais nos vapores emitidos pelas contaminações, durante o período experimental é apresentada nas Figura 2 e 3.

O aumento das concentrações de BTEX na fase de vapor da mistura gasolina e etanol é diretamente influenciada, entre outros fatores, pela presença de etanol. Na simulação de areia contaminada com gasolina e etanol, as concentrações dos BTEX totais aumentam durante o período experimental, tanto na contaminação com gasolina pura como na contaminação com gasolina 24% de etanol anidro (v/v). Avaliando o comportamento das concentrações ao longo do tempo, verifica-se uma maior concentração dos hidrocarbonetos na coluna 1, provavelmente em função da maior solubilidade dos BTEX em etanol, fato que forçaria estes compostos a permanecer na fase líquida. Desta forma pode-se inferir que os perfis de volatilização dos BTEX não podem ser previstos apenas com base nas características físico-químicas de cada composto quando o etanol está presente na gasolina (Pumphrey et al., 2000).

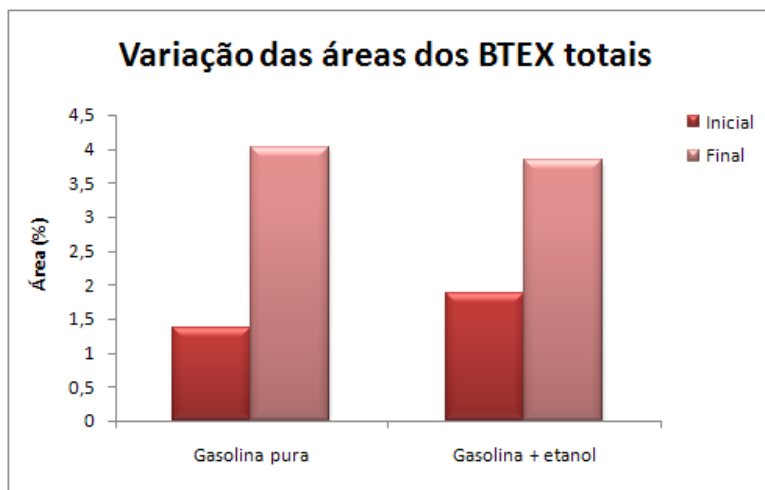


Figura 2. Variação da concentração dos BTEX nos experimentos.

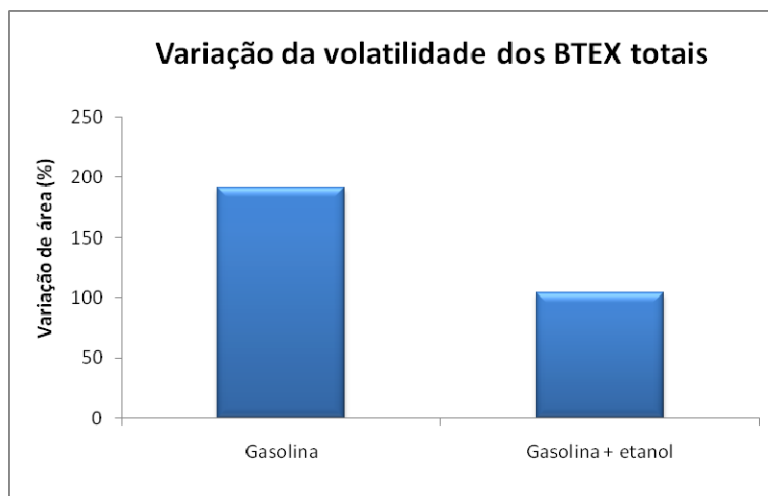


Figura 3. Variação da concentração dos BTEX nos experimentos.



CONCLUSÕES

A caracterização da areia usada nas colunas ensaiadas em laboratório demonstrou se tratar de um meio poroso mal selecionado, ou seja, com grãos com uma pequena faixa de granulometria e com grãos de pequeno diâmetro indicando alta retenção.

O monitoramento das espessuras real e aparente das colunas mostrou que, durante grande parte do período experimental, as espessuras na coluna com gasolina pura apresentaram-se maiores do que na coluna com gasolina e etanol, sendo que a diferença entre a espessura real e aparente é razoavelmente maior na coluna com gasolina pura.

Os resultados obtidos pelo monitoramento cromatográfico das amostras foram que os BTEX totais apresentaram crescimento de concentração na fase de vapor ao longo do período experimental. Neste contexto, pode-se concluir que além da concentração de etanol, outros fatores ambientais e efeitos de matriz podem estar interferindo na volatilização dos compostos. Os resultados obtidos até o momento permitem concluir que os perfis de volatilização dos BTEX não podem ser previstos apenas com base nas características físico-químicas de cada composto, isoladamente como pode ser feito em misturas ideais.

Deste modo, a pluma de voláteis em contaminações com gasolina e etanol se mostrou alterada com relação à pluma de gasolina pura e merece maiores estudos para determinação da magnitude dos riscos ao meio ambiente.

O projeto encontra-se em fase de estudo dos dados obtidos no desenvolvimento desse experimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA Nº 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasil, 17 de março de 2005.
2. CORDAZZO, J. 2000. Modelagem e simulação numérica no derramamento de gasolina acrescida de álcool em águas subterrâneas. Tese de mestrado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina.
3. DECRETO FEDERAL. Lei Nº 2.607. Dispõe sobre a adição de álcool etílico anidro a combustível à gasolina. Brasil, de 28 de maio de 1998.
4. FAY, E. F. *et al.* Degradação abiótica de xenobióticos. In.: Microbiologia Ambiental. Jaguariuna: Embrapa. Pg. 125-140, 1997.
5. FERNANDES, M., CORSEUIL, H. X. 1996. Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: Efeito cosolvência. In: 3º Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (SIBESA), Gramado, junho/96.
6. FERREIRA, S. M. Relação entre a espessura real e aparente da gasolina com etanol e da gasolina pura em colunas de laboratório. Tese de doutorado. Instituto de Geociências. São Paulo: Universidade de São Paulo. 2003
7. FINOTTI, A. R. 2003. Efeitos da transferência de massa na relação matemática entre espessura real e aparente em fase livre de gasolina com etanol nas contaminações subterrâneas. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Porto Alegre.
8. FINOTTI, A. R., FEDRIZI, F. NASCIMENTO FILHO, I. TEIXEIRA, C. E. Caracterização de Fase Livre e Volatilização em Derrames e Gasolina e Etanol. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte, MG, Brasil. 2007.
9. FINOTTI, A. R., PANAROTTO, C.T. e CAGLIARI, J. Fase Livre em Derrames e Gasolina e Etanol: Caracterização e Biodegradação. Congresso Brasileiro de Engenharia Geotécnica. Curitiba, 2006.
10. HEATH, R. C., 1983. Hidrologia básica de água subterrânea. Edição Estados Unidos: U. S. Department of the Interior.
11. KAIPPER, B. I. A., 2003. Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel. Tese de doutorado. Florianópolis : Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós Graduação em Química.
12. MARKEWITZ, K. *et al.* 2004. Anaerobic biodegradation of organic by-products leachate by interaction with different mine tailings. Journal of Hazardous Materials, 110, pg. 93-104.
13. MELO, I. S., AZEVEDO, J. L. Como Isolar microrganismos degradadores de moléculas xenobióticas. In.: Microbiologia Ambiental. Jaguariuna: Embrapa. Pg. 167-184, 1997.



14. PEREIRA, M. A. C. Alteração da espessura da fase livre da gasolina sob ação co-solvente do etanol. São Paulo: USP, 2000. Dissertação, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
15. PUMPHREY, J. A.; Brand, J. L. and Scheler, W. A. Fuel, 2000, 79, 1405.
16. ROSATO, Y. B. Biodegradação do petróleo. In.: Microbiologia Ambiental. Jaguariuna: Embrapa. Pg. 307-334, 1997.