



VI-129 - AVALIAÇÃO DA ATENUAÇÃO NATURAL DO BIODIESEL DE SOJA PURO (B100) E DA MISTURA DIESEL/BIODIESEL (B20) EM SISTEMAS SUBSUPERFICIAIS

Helen Simone Chiaranda⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutoranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Cássio Moraes Schambeck

Graduando do curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Bolsista de Iniciação Científica PIBIC/CNPq.

Henry Xavier Corseuil

PhD em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Orientador e coordenador do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS/UFSC).

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS). Campus Universitário - Trindade - Florianópolis - SC - CEP: 88040-970 - C.P.476 - Brasil. Tel: +55 (48) 3721-7569 - e-mail: simonech@ens.ufsc.br.

RESUMO

A crescente demanda mundial de energia, a crise no fornecimento de óleo mineral e o vigoramento do Protocolo de Kyoto, reascenderam a necessidade por fontes alternativas de energia. A implementação do uso de biodiesel no setor de transportes foi uma das soluções encontradas para diminuir a poluição atmosférica gerada pelos gases formadores do efeito estufa. Apesar de ser considerado um combustível de origem renovável e biodegradável, sabe-se que os sistemas de distribuição e armazenamento de combustíveis, geralmente, estão localizados na subsuperfície e, desta forma, no caso de um vazamento, pouco se tem conhecimento sobre os reais impactos da interação do biodiesel e da mistura diesel/biodiesel com o solo e a água subterrânea e dos riscos toxicológicos associados à liberação destes no meio ambiente. A partir da liberação controlada de 100 L de biodiesel puro de soja (B100) e 100 L da mistura B20 (20% em volume do biodiesel metílico derivado de óleo vegetal de soja e 80% em volume de diesel fóssil) na subsuperfície, iniciou-se o estudo dos impactos do biodiesel e da mistura diesel/biodiesel no meio subterrâneo. Os resultados aqui apresentados são preliminares e indicam as principais características do solo e da água subterrânea das áreas experimentais em estudo (B100 e B20).

PALAVRAS-CHAVE: Atenuação Natural Monitorada, Biodiesel, Água Subterrânea.

INTRODUÇÃO

Frente à realidade mundial de busca por fontes alternativas de energia, uma das soluções encontradas foi a implementação do uso de biodiesel no setor de transportes. No Brasil, a partir de janeiro de 2005, o Governo passou a autorizar a adição de 2% em volume deste combustível alternativo ao diesel comercial brasileiro. A obrigatoriedade de se cumprir, no mínimo, esse percentual teve início a partir de janeiro de 2008 (BRASIL, 2005). Em julho de 2008, o percentual obrigatório passou a ser de 3%, segundo decisão do Conselho Nacional de Política Energética (BRASIL, 2008) e um máximo de 5% será obrigatório a partir de 2013 (BRASIL, 2005).

Conforme a Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005, o biodiesel é definido como um “*biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil*” (BRASIL, 2005). Dentre as espécies de plantas oleaginosas estudadas para a produção nacional de biodiesel, a soja tem sido, até o momento, a principal matéria-prima utilizada, dada a grandeza do agronegócio da soja no mercado brasileiro (PARENTE, 2003; RAMOS et al., 2003). A mamona, ao contrário, defendida pelo governo como alternativa ideal para a inserção da agricultura familiar na cadeia de produção de biodiesel, tem sido descartada pela maioria das fabricantes do combustível, uma vez que a



Agência Nacional do Petróleo (ANP) considera a viscosidade desta oleaginosa imprópria para a produção do combustível sem a adição do óleo de outras matérias-primas (ANP, 2008).

Apesar de ser considerado um combustível de queima limpa, de origem renovável e biodegradável, não há disponibilidade de pesquisas científicas no mundo, em escala real, sobre os impactos em ambientes subsuperficiais decorrentes de derramamentos de produtos como o biodiesel e destes misturados a combustíveis fósseis. Tais informações são essenciais na determinação de estratégias prudentes de gerenciamento ambiental previamente à utilização do biodiesel em larga escala e, conseqüentemente, à ocorrência de derramamentos.

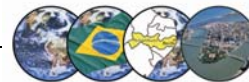
A exigência em se adicionar o biodiesel ao diesel comercialmente distribuído no Brasil e a insuficiência de informações relativas à interação deste biocombustível no meio ambiente, motivaram a realização deste estudo. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo principal a apresentação dos resultados preliminares e esperados do estudo que visa avaliar o processo natural de atenuação do biodiesel de soja puro (B100) e da mistura diesel/biodiesel (B20) no ambiente subterrâneo e a influência dos compostos do biodiesel no transporte e destino dos principais hidrocarbonetos aromáticos constituintes do diesel fóssil (BTEX e HPA) no caso de um derramamento da mistura B20 na subsuperfície.

INFLUÊNCIA DO BIODIESEL NO TRANSPORTE E DEGRADAÇÃO DO DIESEL

Estudos têm sido conduzidos a respeito da degradação microbiológica do biodiesel, os quais têm mostrado que o biodiesel realmente degrada. Experimentos de laboratório foram conduzidos por DeMello et al. (2007) a fim de avaliar o comportamento do biodiesel e das misturas diesel/biodiesel em ambiente marinho. Foram criados diferentes microcosmos a partir da mistura de água do mar com diesel fóssil (B0), B8, B25 e B100. Os resultados revelaram que os FAME (ésteres metílicos de ácidos graxos, do inglês *fatty acid methyl esters*) foram degradados a uma taxa, aproximadamente, igual a dos n-alcenos e mais rapidamente que os outros hidrocarbonetos do combustível fóssil. Segundo estes experimentos, a presença dos FAME até poderia reduzir a biodegradação inicial dos n-alcenos do diesel fóssil, mas esta diferença só foi observada na primeira semana de experimentação. Desta forma, acredita-se que, após um curto período de tempo, amostras de uma área contaminada com a mistura diesel/biodiesel se tornariam indistinguíveis das amostras de uma área contaminada com diesel fóssil. DeMello et al. (2007) também constataram que os FAME C16 degradaram mais rapidamente que qualquer FAME C18 e que a taxa de degradação entre os FAME C18 não correspondia ao grau de saturação, diferentemente do proposto por Miller e Mudge (1997) de que os FAMES C18 insaturados eram degradados mais rapidamente que os FAMES C16. A alta meia vida observada para os FAME e a não alteração da massa avaliada na amostra controle, sugeriram que uma hidrólise abiótica não tenha influenciado as perdas observadas durante o experimento.

Com o intuito de avaliar a biodegradação aeróbia de B20 de soja em meio aquoso, Prince et al. (2008) também realizaram experimentos de laboratório e, assim como DeMello et al. (2007), observaram que os FAMES foram degradados, aproximadamente, à mesma taxa que os n-alcenos do petróleo. Os resultados mostraram que os hidrocarbonetos do diesel e os ésteres do biodiesel são rapidamente degradados em sistemas aquáticos quando o diesel está presente em relativamente baixos níveis (de 100 a 400 ppm) e na presença de baixos níveis de nitrogênio e fósforo biologicamente disponíveis.

Zhang et al. (1998) estudaram a biodegradabilidade de vários tipos de biodiesel em um sistema aquático através do método da evolução do CO₂ e de análises de DBO₅, DQO e cromatografia gasosa (CG). Misturas de diesel/biodiesel (B20, B50 e B80) também foram avaliadas. Os resultados demonstraram que todos os tipos de biodiesel puro avaliados são prontamente biodegradáveis, ou seja, irão sofrer uma biodegradação rápida e completa em ambientes aquáticos aeróbios. Para as misturas de biodiesel com diesel, percebeu-se que quanto maior o volume do éster na mistura, maior a porcentagem da evolução do CO₂. Na análise com CG para a mistura B50, observou-se que o diesel fóssil na mistura degradou duas vezes mais rápido que sozinho. Esta observação sugere que, na presença de ésteres, os microorganismos utilizam os ácidos graxos como fonte de energia para promover a degradação do diesel fóssil e, aparentemente, atacam os ácidos graxos do biodiesel e as cadeias alifáticas do diesel fóssil ao mesmo tempo e às mesmas taxas ao invés de favorecer somente os ácidos graxos. Em relação ao biodiesel puro (B100), Zhang et al. (1998) concluíram que a biodegradação deste é mais fácil e mais rápida do que a biodegradação do diesel fóssil (B0) (segundo o método da evolução do CO₂). Algumas possíveis razões para isso seriam: i) pelo fato de o biodiesel ser constituído de ácidos



graxos puros, as enzimas responsáveis por suas quebras naturalmente já existem; ii) todos os ácidos graxos são cadeias de hidrocarbonetos com dois átomos de oxigênio, até mesmo na forma de éster, o que os torna muito ativos biologicamente, ao contrário dos alcanos e alcenos que não têm oxigênio em suas cadeias e, portanto, não são prontamente biodegradados; iii) a composição do diesel de petróleo é quimicamente mais complexa que a do biodiesel: além dos alcanos e alcenos, cerca de 30% do diesel fóssil é composto por aromáticos, o que lhe confere uma maior toxicidade e maior resistência à degradação do que as cadeias alifáticas de hidrocarbonetos.

Assim como a biodegradação, a toxicidade do biodiesel é outro quesito vem sendo estudado recentemente. Lapinskiene et al. (2006) compararam o diesel fóssil ao biodiesel através da determinação da toxicidade dos materiais analisados e da avaliação quantitativa da transformação microbiana destes materiais em solos aerados. Os níveis de toxicidade foram medidos através da respiração e da atividade das dehidrogenases dos microorganismos no solo, enquanto a avaliação da biotransformação foi avaliada pelo balanço de carbono dos produtos finais. Os resultados dos testes de toxicidade indicaram que o diesel fóssil tem propriedades tóxicas a concentrações no solo acima de 3% (w/w) enquanto o biodiesel não as apresenta até uma concentração de 12% (w/w) (concentração de saturação do óleo no solo). A avaliação quantitativa dos processos microbiológicos de transformação indicaram que, no diesel, existem mais compostos que são resistentes à oxidação microbiológica e estes compostos são utilizados para a síntese de materiais húmicos, enquanto que os compostos orgânicos presentes no biodiesel são facilmente acessíveis como fonte de energia e são melhor biotransformados. Também foi possível assumir que a quantia de microorganismos era significativamente maior nas amostras de solo contendo biodiesel.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são considerados de difícil biodegradação e deste modo, substâncias que possam ser adicionadas para estimularem sua biodegradação são potenciais auxiliares no processo de biorremediação. Taylor e Jones (2001) realizaram experimentos em laboratório e em campo para avaliar a biorremediação dos compostos policíclicos aromáticos presentes no piche de carvão através da adição de biodiesel e de diesel fóssil. Os resultados indicaram que a restrita transferência de massa e biodisponibilidade dos HPA são os principais fatores que limitam a degradação destes compostos do piche. A adição tanto do biodiesel quanto do diesel fóssil, juntamente com nutrientes inorgânicos, resultou no aumento da degradação de alguns HPA em relação às amostras sem tratamento algum ou somente com a adição de nutrientes, e as maiores diminuições ocorreram nos componentes de dois e três anéis. Esse aumento na degradação da maioria dos HPA de dois e três anéis provavelmente foi resultado do aumento da transferência de massa dos HPA do piche sólido para a solução devido a processos de solubilização e dispersão causados pela adição do biodiesel e do diesel fóssil (efeito surfactante). A adição do biodiesel e do diesel pode também ter induzido o aumento da atividade microbiana, uma vez que estes compostos passaram a atuar como uma fonte biodisponível de carbono. A comparação entre os tratamentos com biodiesel e diesel motor na degradação dos HPA permitiu concluir que a maior solubilidade do piche no biodiesel (95%), em relação ao diesel motor (87%), pode ser, inicialmente, prejudicial aos microorganismos, uma vez que pode aumentar a disponibilidade de substâncias tóxicas. Além disso, os microorganismos podem ter a capacidade de hidrolisar os ésteres metílicos do biodiesel a metanol, o qual, em altas concentrações, pode ser inibidor do crescimento microbiano. Apesar disso, os resultados indicaram que o biodiesel é capaz de solubilizar e aumentar a biodisponibilidade dos HPA do piche nos solos.

Estudos de campo relacionados à influência da utilização de biocombustíveis, como o etanol, na degradação de compostos derivados de petróleo indicaram que, no caso de um derramamento subsuperficial de gasolina com etanol, este último é o principal substrato orgânico a ser inicialmente lixiviado para a água subterrânea e, devido à sua alta solubilidade, permanece presente na fase aquosa em concentrações com ordens de magnitude muito maiores que os compostos aromáticos do grupo BTEX. A maior biodisponibilidade do etanol e sua maior facilidade de degradação fazem com que este composto seja degradado preferencialmente, levando a um aumento na atividade da biomassa na água subterrânea. O rápido decaimento das concentrações de BTEX próximas da fonte, após a exaustão do etanol, poderia ser atribuído a esse aumento da biomassa estimulado durante a biodegradação do etanol (NUNES e CORSEUIL, 2007). Da mesma forma, espera-se que a maior biodegradabilidade do biodiesel possa estimular a atividade dos microorganismos de forma a aumentar a degradação dos compostos do diesel fóssil presentes na mistura diesel/biodiesel.

METODOLOGIA

Este estudo está sendo desenvolvido na Fazenda Experimental Ressacada, de propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), sob coordenação do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS). Trata-se de uma região relativamente plana (com declividades que variam de 0 a 3%), situada a 5,5 m de altitude em relação ao nível do mar e próxima a regiões de mangue.



Figura 1: Localização da área experimental.

Para a determinação da disposição dos experimentos foi necessário avaliar a direção do fluxo da água subterrânea local. Para isso foram monitorados 19 piezômetros ao redor da área experimental, a fim de se determinar alguns parâmetros como a condutividade hidráulica saturada e a variação do nível do lençol freático. A condutividade hidráulica na porção saturada do local foi determinada através de testes de *slug* realizados pelo Laboratório de Estudo de Bacias (LEBAC), da UNESP. O método utilizado foi o de *Hvorslev* (1951). A partir dos valores obtidos de condutividade hidráulica saturada e do monitoramento das flutuações do nível do lençol freático nos poços piezométricos foi possível simular a direção preferencial do fluxo da água subterrânea no local através do modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco¹).

A geologia local também influencia o movimento da água subterrânea e, conseqüentemente, das plumas de contaminação. Desta forma, para a caracterização física do solo da área experimental, foram realizados estudos quanto à determinação do perfil estratigráfico, da granulometria, da porosidade efetiva e dos tipos de argilominerais presentes nas principais camadas que constituem o ambiente subterrâneo da região. Para o conhecimento da coluna estratigráfica, sondagens foram realizadas utilizando-se o “*Prospecting Kit for Soils*” da *Mastrad Ltd.* As análises granulométricas foram realizadas pelo Laboratório de Mecânica dos Solos, do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina, através de ensaios de peneiramento e sedimentação, segundo a norma proposta pela ABNT, NBR 7181/84 (ABNT, 1984). As análises de difratometria de raios-x foram realizadas pelo Laboratório de Difração de Raios X, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Todas as amostras foram analisadas via difração de raios-x sob a forma de *amostra orientada*. Algumas camadas de solo também foram selecionadas para determinação da porosidade efetiva (η_e), parâmetro que representa o volume de água drenável. Os ensaios com essa finalidade foram realizados no Laboratório de Irrigação e Drenagem, do Centro de Ciências Agrárias da UFSC, através do emprego do método da *Mesa de Tensão* (LEAMER e SHAW, 1941).

Para o desenvolvimento deste trabalho foram instalados poços de monitoramento de água subterrânea em duas áreas experimentais em que houve a liberação controlada de 100 L de biodiesel puro de soja (B100) e 100 L da mistura B20 (20% em volume do biodiesel metílico derivado de óleo vegetal de soja e 80% em volume de diesel fóssil) na subsuperfície. Para cada produto liberado foram instalados 36 poços, cada um com 5 níveis de monitoramento (localizados a 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 m de profundidade em relação ao nível do terreno). A

¹ O SCBR é um modelo matemático bidimensional que está sendo desenvolvido pelo Laboratório REMAS, com a participação da empresa ESSS, através de um projeto de pesquisa entre a UFSC e a PETROBRAS. O SCBR simula o transporte e transformação de compostos dissolvidos em águas subterrâneas, avalia o risco devido à exposição a esses compostos e é um dos únicos modelos que consideram a interferência do etanol na mobilidade dos hidrocarbonetos dissolvidos de petróleo (CORSEUIL et al, 2006).



disposição dos experimentos no local teve como base a direção do fluxo da água subterrânea, um indicativo da tendência de migração das plumas de contaminantes dissolvidos (Figura 1).

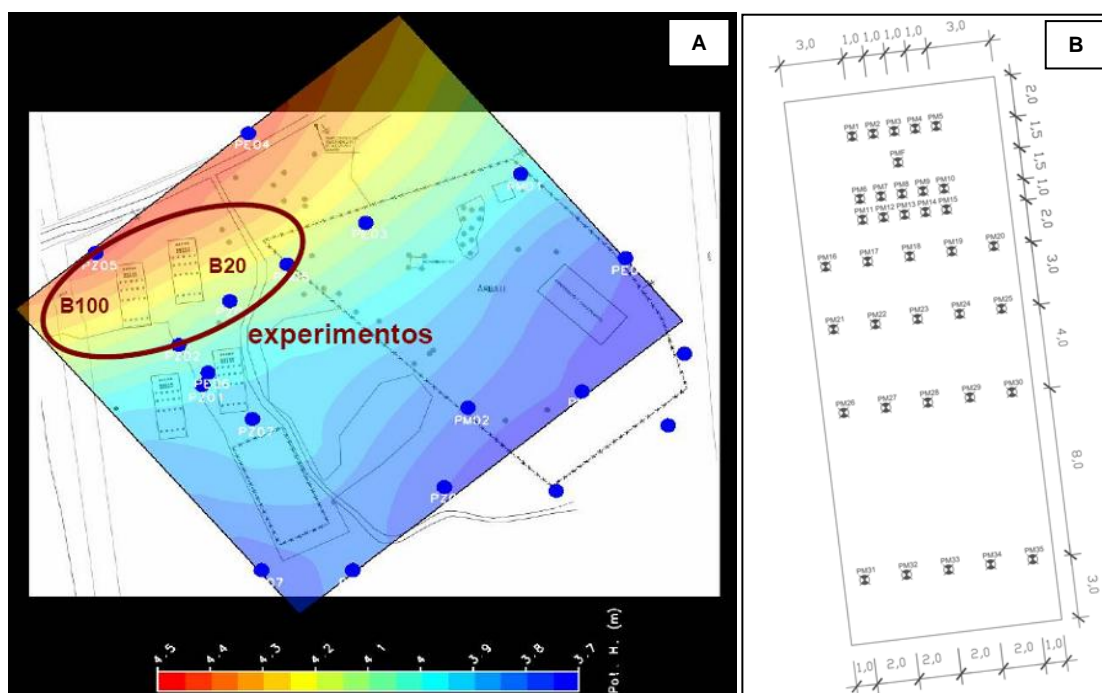


Figura 2: Experimentos de monitoramento das plumas de biodiesel: A) Mapa potenciométrico simulado através do modelo SCBR, indicando a direção preferencial do fluxo local e a disposição dos experimentos; B) Detalhe da disposição dos poços de monitoramento.

MONITORAMENTO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

As tecnologias de remediação podem ser classificadas em tecnologias ativas e passivas. Dentre as tecnologias ativas podem ser citadas a bioestimulação acelerada *in situ*, a aspersão de ar e a bioventilação. Já as tecnologias passivas de remediação ocorrem sem a intervenção do homem, como por exemplo a atenuação natural monitorada que se baseia na redução da massa, concentração e mobilidade dos contaminantes dissolvidos na água, ao longo do tempo e da distância do local de derramamento, devido a processos físico-químicos e biológicos naturais. Dentre esses processos, a biodegradação é considerada o mais significativo, pois reduz a massa dos contaminantes, transformando-os em moléculas mais simples (como água e dióxido de carbono) ou simplesmente convertendo-os a subprodutos não tóxicos. A biodegradação dos compostos orgânicos ocorre através de reações de oxidação-redução, em que os contaminantes (doadores de elétrons) são oxidados na presença de receptores de elétrons (O_2 , NO_3^- , Fe^{+3} , SO_4^{+2} , CO_2), produzindo espécies reduzidas, conhecidas como subprodutos metabólicos (como acetato, propionato e butirato) e produtos finais (como H_2O , N_2 , Fe^{+2} , S^{-2} , CH_4). A variação destes indicadores no ambiente indicam a ocorrência de biodegradação dos contaminantes e identificam quais processos estão ocorrendo (WIEDEMEYER et al, 1999). Desta forma, a metodologia proposta neste trabalho para avaliação do processo de atenuação natural do biodiesel de soja puro e misturado ao diesel fóssil (B100 e B20) se baseia no monitoramento dos principais contaminantes dissolvidos na água subterrânea (BTEX e HPA), bem como dos principais indicadores hidrogeoquímicos de biodegradação.

Ainda que a presença do biodiesel no meio possa ser verificada pela presença de seus ésteres (nesse caso específico, metil palmitato, metil estearato, metil oleato, metil linoleato e metil linolenato), a identificação dos mesmos no meio subterrâneo é dificultada pela sua baixa solubilidade em água. Desta forma, o processo de biodegradação desses compostos no meio aquoso será avaliado através da identificação dos ânions considerados subprodutos metabólicos de sua biodegradação (acetato e butirato). Os ânions acetato, propionato e butirato serão analisados em cromatógrafo a gás da HP (Hewlett Packard), modelo 6890N, com amostrador automático, equipado com detector por ionização em chama (FID), conectado a um computador com o Software *ChemStation Plus*. O gás de arraste será o hélio, com velocidade de $1,9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A coluna



capilar é de polietilenoglicol HP INNOWAX. As temperaturas do injetor e detector serão mantidas, respectivamente, a 220°C e 250°C. A temperatura inicial de forno será mantida a 110°C durante 3 minutos, depois será elevada de 110°C até 185°C a 10°C.min⁻¹ (durante 3 minutos) e até 240°C a 30°C.min⁻¹ (durante 2 minutos).

As amostras de água subterrânea são coletadas utilizando-se bomba peristáltica e, para cada poço, é utilizada uma mangueira *Masterflex® Tygon* (que não reage com os componentes do óleo diesel e do óleo vegetal), evitando, assim, contaminação de um poço para outro. Temperatura, pH, condutividade específica, oxigênio dissolvido, potencial de oxidação-redução (Eh^0) e salinidade são analisados diretamente no campo através de um analisador *Micropurge® Flow Cell*, modelo MP20. As amostras destinadas à análise de BTEX são armazenadas em um frasco de vidro de 40mL, com tampa plástica e septo de teflon, contendo o conservante HCl (1 mol.L⁻¹) para manter o pH abaixo de 2,0, a fim de inibir a atividade microbiana. As demais amostras são coletadas em frascos de vidro âmbar de 300 mL com tampa plástica e tampulho plástico recoberto com teflon. Para as análises de HPA, os frascos contêm o conservante tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃), 0,008%.

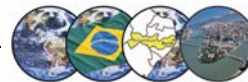
Para as análises dos compostos BTEX e metano é utilizado um cromatógrafo a gás da HP (*Hewlett Packard*), modelo 6890 – série II, com *Headspace Auto Sampler* HP – estático (modelo 7694) equipado com detector por ionização em chama (FID), conectado a um computador com o Software *ChemStation Plus*. O gás de arraste é o hélio, com velocidade de 2,0 mL.min⁻¹. A coluna capilar é de sílica fundida HP 1 (metil siloxano) n° 19095z-123 (HP, USA). As temperaturas do injetor e detector são mantidas, respectivamente, a 260°C e 280°C, para os BTEX, e a 190°C e 250°C, para o metano. A temperatura é programada da seguinte maneira para os BTEX: de 70°C até 120°C a 5°C.min⁻¹ e até 210°C a 30°C.min⁻¹. Para o metano as análises são realizadas a temperaturas de 40°C até 250°C a 30°C.min⁻¹. O limite de detecção do CG nas condições de análise é de 1µg.L⁻¹ tanto para os compostos BTEX quanto para o metano. As soluções-padrão para BTEX são preparadas com o padrão *UST Modified Gasoline Range Organics*, da SUPELCO, segundo a norma EPA/8015A – *Aromatic Volatile Organics by Gas Chromatography* (USEPA, 1996). Para o metano, a solução-padrão é preparada a partir do padrão 99,999% de pureza.

As amostras de HPA são extraídas com diclorometano pelo método de extração líquido-líquido em funil de separação (Método EPA/3510B) (USEPA, 1996). O extrato final é concentrado em 1 mL com fluxo de nitrogênio. As análises são realizadas segundo o método 8015B da EPA em cromatógrafo a gás, modelo HP 6890-série II, equipado com detector por ionização em chama (FID). As separações ocorrem em uma coluna capilar HP-5 (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) com 0,53 mm de diâmetro interno, 30 m de comprimento e espessura do filme de 1 µm. O forno tem temperatura inicial de 70°C com taxa de aquecimento a 6°C.min⁻¹ até 200°C e, na sequência, 12°C.min⁻¹ até 300°C e isoterma de 2 minutos. Gases: fluxo de H₂: 30 mL.min⁻¹, fluxo de ar: 300 mL.min⁻¹, fluxo make-up (He): 30 mL.min⁻¹. A quantificação dos HPA é realizada pelo método da padronização externa com o auxílio do Software *ChemStation Plus*. Os limites de detecção para os HPA (razão sinal-ruído de 3:1) são: naftaleno (4µg.L⁻¹), acenafileno (5µg.L⁻¹), acenafeno (6µg.L⁻¹), fluoreno (6µg.L⁻¹), fenantreno (7µg.L⁻¹), antraceno (7µg.L⁻¹), fluoranteno (7µg.L⁻¹), pireno (7µg.L⁻¹), benzo(a)antraceno (9µg.L⁻¹), criseno (12µg.L⁻¹), benzo(b)fluoranteno (7µg.L⁻¹), benzo(k)fluoranteno (7µg.L⁻¹), benzo(a)pireno (7µg.L⁻¹). O padrão para os HPA é o *PAH-Mix 9* da empresa *Dr. Ehrenstorfer GmbH*.

Os ânions brometo (Br⁻), cloreto (Cl⁻), nitrato (NO₃⁻), fosfato (PO₄⁻³) e sulfato (SO₄⁻²) são analisados por cromatografia iônica, em cromatógrafo *Dionex* (modelo ICS-1000), equipado com detector de condutividade iônica e coluna AS4A-SC. Os padrões utilizados são da marca *J.T.Baker* e o método empregado é o *Chromatography with Chemical Suppression of Eluent Conductivity* – do *Standard Methods* (APHA, 1992). Como fases móveis são utilizados carbonato e bicarbonato de sódio.

As análises de ferro (II) e sulfeto são conduzidas em espectrofotômetro HACH – DR/2500. Para o ferro (II), o método é o 3500-Fe D – método 1,10 fenantrolina, e para sulfeto, o método 4500-S² D – método colorimétrico azul de metileno, ambos do *Standard Methods* (APHA, 1992). Os reagentes utilizados são da HACH: para o ferro (II), são utilizados 1,10-fenantrolina e bicarbonato de sódio, na proporção para analisar 25mL de amostra, e para o sulfeto, reagente 1, que contém ácido sulfúrico, oxalato de N,Ndimetil-p-fenilenodiamina e o reagente 2, uma solução de azul de metileno, também na proporção exata para análise de 25mL da amostra.

A determinação da acidez e da alcalinidade tem como base o método titrimétrico de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 1992) - Métodos 2310B e 2320B. São utilizadas soluções padronizadas de hidróxido de



sódio 0,02M e ácido sulfúrico 0,01M. O ponto de viragem é obtido através do monitoramento do pH da amostra durante a titulação, utilizando-se uma bureta digital (*Brinkmann*) e um pH-metro marca *ORION* (modelo – 9107BN). O ponto de viragem na determinação da acidez carbônica é em pH 8,3 e para a alcalinidade (bicarbonato) é em pH 4,3. Os resultados são expressos em mg CaCO₃.L⁻¹.

AVALIAÇÃO DOS DADOS

Para avaliar a eficácia da metodologia de remediação estudada são quantificadas a redução da massa de contaminantes e a variação da massa dos receptores de elétrons e de seus subprodutos metabólicos. Primeiramente, a variação da concentração destes indicadores é avaliada por meio de diagramas de caixa (*box-plots*), destacando-se os quartis de 25% e 75%, a mediana e os valores mínimo e máximo das variáveis ao longo do tempo, nas diferentes profundidades monitoradas. Para essa análise utiliza-se o programa *Statística 6.0*.

Uma vez conhecidos os parâmetros indicadores de biodegradação de maior variação, são estimadas as massas e a distribuição espacial dos mesmos. Para a estimativa da massa dissolvida é utilizada a metodologia apresentada por Cooper e Istok (1988) com base nos Interpoladores Espaciais, adaptada para o método da Mínima Curvatura (NUNES e CORSEUIL, 2007). Para a avaliação da distribuição espacial dos contaminantes, receptores de elétrons e subprodutos metabólicos pré-definidos, bem como do traçador conservativo, é utilizado o método de interpolação mínima curvatura em escala logarítmica com o programa *Surfer 8.0*.

RESULTADOS

A liberação dos biocombustíveis (B100 e B20) em suas respectivas áreas experimentais (Figura 3A) foi precedida por uma caracterização hidrogeoquímica e hidrogeológica da área de estudo, a fim de se constituir o “branco” ou *background* da área, isto é, condição sem a presença dos contaminantes. Além da avaliação dos indicadores hidrogeoquímicos naturalmente presentes na área, foram realizados estudos quanto à determinação do perfil estratigráfico, da granulometria, da porosidade efetiva, da condutividade hidráulica saturada e dos tipos de argilominerais presentes nas principais camadas de solo que constituem o ambiente subterrâneo do local.

Os resultados obtidos a partir da caracterização da água subterrânea indicaram que se trata de uma área com baixa disponibilidade de receptores de elétrons e com temperatura e pH dentro de faixas favoráveis à ocorrência de atividades biológicas (Tabela 1).

Tabela 1: Caracterização da água subterrânea antes da liberação.

Parâmetros	Valores	
	Área B100	Área B20
Temperatura (°C)	21,0 – 26,0	21,0 – 26,0
pH	4,0 – 5,3	4,0 – 5,0
Potencial de oxi-redução (mV)	+ 195 – + 470	+ 231 – + 487
Oxigênio dissolvido (mg.L ⁻¹)	0,11 – 3,40	0,10 – 4,08
Alcalinidade (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	N.D.	0,55 – 1,65
Acidez (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	14,0 – 39,0	13,0 – 45,0
Acetato (mg.L ⁻¹)	0,01 – 2,64	0,04 – 31,07
Cloreto (mg.L ⁻¹)	3,07 – 48,20	0,59 – 88,65
Nitrito (mg.L ⁻¹)	0,15 – 17,82	0,21
Brometo (mg.L ⁻¹)	0,02 – 0,30	0,70
Nitrato (mg.L ⁻¹)	0,03 – 58,16	0,02 – 136,89
Fosfato (mg.L ⁻¹)	0,01 – 0,60	0,03 – 0,95
Sulfato (mg.L ⁻¹)	4,29 – 42,98	1,43 – 44,94
Ferro (II) (mg.L ⁻¹)	0,10 – >10,00	0,02 – >10,00
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	1,0 – 96,0	1,0 – 42,0
Metano (mg.L ⁻¹)	0,01 – 0,04	0,01 – 0,09

Análises geoquímicas revelaram que o solo da área apresenta baixas concentrações de macro e micronutrientes e um teor de carbono orgânico em torno de 0,4% (Tabelas 2 e 3).

Tabela 2: Resultado da determinação de matéria orgânica e macronutrientes no solo.

Área	Amostras Profundidade	MO (%)	CO (%)	NT (%)	P (ppm)	K (ppm)	Ca (cmolc.L ⁻¹)	Mg (cmolc.L ⁻¹)	S (ppm)
B20	0,0 – 0,5 m	2,40	1,39	0,09	3,80	7,00	0,20	0,20	0,18
B20	0,5 – 0,8 m	1,00	0,58	0,05	2,00	11,00	0,20	0,10	0,20
B20	0,9 – 1,1 m	0,40	0,23	0,04	2,10	13,00	0,20	0,10	0,18
B20	2,50 m	0,50	0,29	0,05	5,40	21,00	0,40	0,20	0,16

Tabela 3: Resultado da determinação de micronutrientes no solo.

Área	Amostras Profundidade	FeT (%)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Al (cmolc.L ⁻¹)	Na (ppm)	B (ppm)	Cu (ppm)
B20	0,0 – 0,5 m	0,06	0,32	1,40	1,60	0,0	-	0,16
B20	0,5 – 0,8 m	0,07	0,28	1,72	1,50	18,0	-	0,28
B20	0,9 – 1,1 m	0,01	0,32	1,48	2,10	74,0	-	1,00
B20	2,50 m	0,03	0,24	0,76	1,60	38,0	-	0,56

As análises geológicas indicaram que o solo apresenta predomínio de camadas arenosas, com condutividade hidráulica saturada variando entre 10⁻² a 10⁻⁴ cm/s (faixa representativa de areias siltosas a finas) e porosidade efetiva entre 18% e 20%. Com relação aos argilominerais detectados, a maioria apresenta forma estrutural que confere ao solo pouco ou nenhuma expansibilidade quando em contato com a água.

Em junho de 2008 foram liberados 100 L de biodiesel puro de soja na área experimental denominada B100 e 100 L da mistura contendo 20% v/v de biodiesel metílico de soja e 80% v/v de óleo diesel na área denominada B20 (Figura 3A). Para tanto, foram cavados dois buracos, um em cada área, nas regiões caracterizadas como fontes de contaminação. Ambos possuíam 1,0 m largura × 1,0 m comprimento × 1,5 m profundidade



(profundidade em que foi encontrado o lençol freático no momento da liberação), como pode ser visualizado na Figura 3B. Previamente à liberação dos produtos, 2,0 kg de brometo de potássio, um traçador com característica conservativa, foram diluídos e derramados em cada uma das fontes a fim de se estimar a taxa de biodegradação e os parâmetros de transporte nas plumas de contaminação. Após a liberação dos biocombustíveis, as fontes foram cobertas com solo nativo e as áreas dos experimentos, com lona plástica especial de 200 μ de espessura e pedriscos de 5 mm de diâmetro.

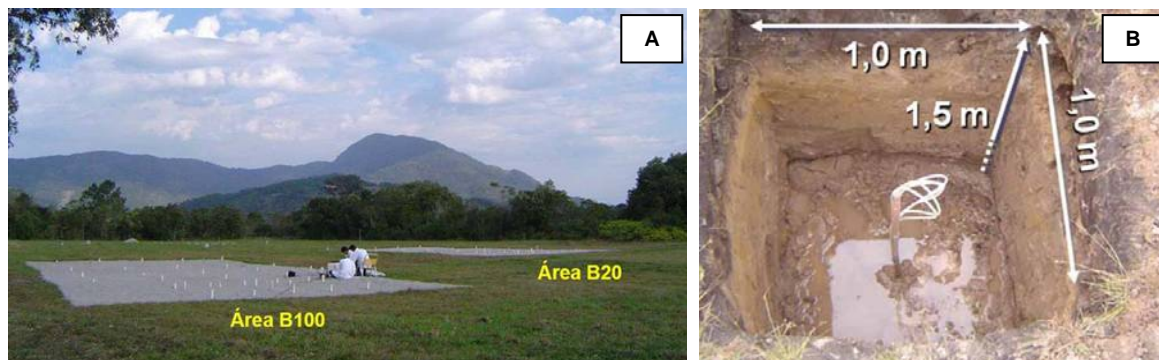


Figura 3: A) Visualização das áreas. B) Abertura para liberação dos produtos.

Cerca de 45 dias após a liberação dos produtos, teve início a primeira campanha de coleta e análise de amostras, cujos resultados obtidos ainda estão sendo avaliados. Em relação à área B20, verificou-se que a sua liberação para o meio ainda em estágio inicial, com as maiores concentrações de BTEX e HPA totais detectadas na fonte e iguais a 1400 μ g/L e 0,28 μ g/L, respectivamente. Os parâmetros indicativos do processo de biodegradação (pH, oxigênio dissolvido, potencial de oxidação-redução, nitrato, fosfato, sulfato, ferro (II), sulfeto, acidez e alcalinidade) não apresentaram variações significativas e, portanto, não se pôde constatar, efetivamente, o início do processo de biodegradação.

Por outro lado, a biodegradação do biodiesel em ambas as áreas será, primeiramente, avaliada pela presença de seus produtos intermediários no processo de transformação (ânions acetato e butirato), cujo monitoramento está planejado para a próxima campanha de coleta.

RESULTADOS ESPERADOS

Em relação ao processo de transporte da mistura diesel/biodiesel no meio subterrâneo, espera-se demonstrar que a presença do biodiesel passa a atuar como uma fonte preferencial de consumo de carbono (por ser mais biodisponível), induzindo o aumento da biomassa capaz de degradar os compostos aromáticos presentes no diesel do petróleo. A consequência disto seria o aumento das taxas de degradação dos compostos do diesel e a diminuição do comprimento da pluma de contaminantes dissolvidos. No entanto, esse aumento das taxas de degradação dos compostos aromáticos constituintes do diesel fóssil somente seria observado após a completa degradação do biodiesel. Isso se justifica pelos resultados encontrados em experimentos realizados em microcosmos anaeróbios desenvolvidos por Gomes (2008). Em seu trabalho, Gomes (2008) observou que a presença do biodiesel de soja influenciou negativamente a degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), principais compostos constituintes dos produtos derivados de petróleo. Para um período de incubação de 34 dias, na ausência do biodiesel, houve uma remoção de 90%, 100%, 80% e 70% dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente. Já na presença do biodiesel, essa remoção foi de 35% para o benzeno, 100% para o tolueno e 60% para o etilbenzeno e para os xilenos, durante o mesmo período de incubação. No caso específico do tolueno, Gomes (2008) observou que a sua completa degradação foi mais rápida na ausência do biodiesel de soja (25 dias) do que na presença do mesmo (34 dias).

Além disso, espera-se comprovar que derramamentos de misturas de hidrocarbonetos de petróleo com etanol ou biodiesel, ambos combustíveis renováveis e biodegradáveis, podem ter comportamentos completamente distintos. Isto ocorre por causa da grande diferença de solubilidade destes biocombustíveis. No caso de etanol, a sua alta solubilidade faz com que este particione completamente para a água subterrânea, se afastando da fonte contendo os hidrocarbonetos de petróleo (NAPL) conforme o fluxo da água subterrânea. No entanto, o biodiesel, por sua baixa solubilidade, tende a permanecer na fonte juntamente com os demais hidrocarbonetos

de petróleo. Estas diferenças podem indicar soluções de remediação completamente diferentes para áreas impactadas. Estudos de campo relacionados à influência da utilização de combustíveis alternativos, como o etanol, no transporte de compostos derivados de petróleo revelaram que, no caso de um derramamento subsuperficial de gasolina com etanol em que há contato com a água subterrânea, a infinita solubilidade em água do etanol faz com que este particione completamente para a fase aquosa, criando um pulso de alta concentração que é transportado, junto com o fluxo da água subterrânea, para longe da fonte de contaminação. Enquanto isso, a massa de hidrocarbonetos presente no produto puro se dissolve lentamente para a fase aquosa, devido às baixas solubilidades dos compostos, criando uma fonte contínua de contaminação (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996; POWERS e McDOWELL, 2003). Ao contrário do etanol, o biodiesel apresenta baixa solubilidade em água e, desta forma, espera-se que esse biocombustível não particione rapidamente para a fase aquosa, comportando-se como uma fonte fixa de contaminação, assim como a gasolina da mistura gasolina/etanol. Para o caso de uma mistura diesel/biodiesel, apesar de haver um aumento da solubilidade da mistura devido ao efeito surfactante do biodiesel sobre o diesel fóssil, espera-se que a solubilidade em água da mistura continue bem inferior à do etanol e, portanto, que ambos os compostos permaneçam associados, fornecendo um aporte contínuo de contaminantes para a formação de uma pluma. A Figura 4 ilustra o comportamento do biocombustível solúvel e do biocombustível de baixa solubilidade, respectivamente, etanol e biodiesel, em contato com a água subterrânea. O primeiro se comporta como uma fonte móvel (Figura 4 A) e o segundo, como uma fonte fixa de contaminação (Figura 4 B).

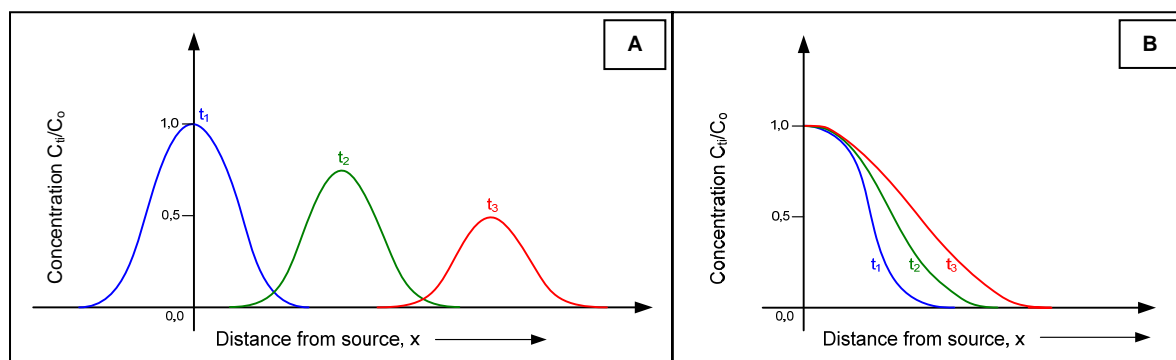
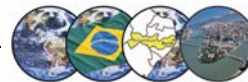


Figura 4: Liberação de contaminantes para a formação da pluma. A) Caso de liberação de um biocombustível solúvel, como o etanol; B) Caso de liberação de um biocombustível pouco solúvel, como o biodiesel.

Com base nestes aspectos, na próxima etapa do trabalho de pesquisa sobre a avaliação do processo de atenuação natural monitorada (ANM) do biodiesel puro e da mistura diesel/biodiesel, espera-se apresentar resultados referentes aos produtos intermediários da biodegradação dessa mistura. Esses resultados serão essenciais para o entendimento do comportamento dos biocombustíveis no ambiente subsuperficial em caso de derramamentos, auxiliando no gerenciamento de áreas impactadas e permitindo a adequação de tecnologias de remediação aos processos estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7181: Solos - Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.
2. ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução ANP Nº 7, de 19 de março de 2008. Disponível em <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml>. Acesso em: março 2008.
3. APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th edition, Washington, DC, 1992.
4. BRASIL. Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis n.ºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Lex: Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml>> Acesso em março 2008.



5. BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Conselho Nacional de Política Energética – CNPE. Estabelece em três por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, nos termos do art. 2o da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Resolução nº 2, de 13 de março de 2008. Disponível em <<http://www.mme.gov.br/download.do?attachmentId=13709&download>>. Acesso em: março 2008.
6. COOPER, R.M.; STOCK, J.D. Geostatistics applied to groundwater contamination II. Application. *Journal of Environmental Engineering*, v.114, n.2, p.287-299, 1988.
7. CORSEUIL, H.X.; ALVAREZ, P.J.J. Natural bioremediation of aquifer material contaminated with gasoline-ethanol mixture. *Revista de Microbiologia*, v.27, n.1, p.19-26, Jan/Mar. 1996.
8. CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; ROSÁRIO, M.; MALISKA JR., C. Solução corretiva baseada no risco (SCBR): Modelo matemático de tomada de decisão para o gerenciamento ambiental de águas subterrâneas contaminadas. In: XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2006, Curitiba, Anais... São Paulo: ABAS, 2006.
9. DeMELLO, J.A.; CARMICHAEL, C.A.; PEACOCK, E.E.; NELSON, R.K.; AREY, J.S.; REDDY, C.M. Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study. *Marine Pollution Bulletin*, n.54, p.894-904, 2007.
10. GOMES, A.P.N. Biodegradação de biodiesel soja, mamona e hidrocarbonetos monoaromáticos em ambientes aquáticos. Florianópolis, 2008. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.
11. HVORSLEV, M. J. Time lag and soil permeability in ground water observations. *Bulletin Army Corps of Engineers Waterway Experimentation Station. U.S.* n. 36, 1951.
12. LAPINSKIENÈ, A.; MARTINKUS, P.; RÈBZDAITÈ, V. Eco-toxicological studies of diesel and biodiesel fuels in aerated soil. *Environmental Pollution*. n.142, p.432-437. 2006.
13. LEAMER, R.W.; SHAW, B. A simple apparatus for measuring noncapillary porosity an extensive scale. *J. Am. Soc. Agrom.*,33, p.1003-1008, 1941.
14. MILLER, N. J.; MUDGE, S. M. The effect of biodiesel on the rate of removal and weathering characteristics of crude oil within artificial sand columns. *Spill Science and Technology Bulletin*, v.4, p.17-33, 1997.
15. NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X. Importância do Etanol na Atenuação do Etanol na Atenuação Natural de Águas Subterrâneas Impactadas por Gasolina. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, vol.12, no.3, p.259-265, set 2007.
16. PARENTE, E.J.S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Unigráfica, 2003.
17. POWERS, S. E; McDOWELL, C. J. Infiltration and distribution of ethanol and ethanol blended gasoline in vadose zone. *Environ. Sci. Technol.* v. 37, p.1803-1810, 2003.
18. PRINCE, R.C.; HAITMANEK, C.; LEE, C.C. The primary aerobic biodegradation of biodiesel B20. *Chemosphere*. n.71, p.1446-1451. 2008.
19. RAMOS, L.P.; DOMINGOS, A.K.; KUCEK, K.T.; WILHELM, H.M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento*, v.31, p.28-37. 2003.
20. TAYLOR, L.T.; JONES, D.M. Bioremediation of coal tar PAH in soils using biodiesel. *Chemosphere*, v.44, n.5, p.1131-1136, 2001.
21. USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Choosing the correct procedure. Chaper two, 1996 a. CD-ROM.
22. WIEDEMEIER, T.H.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H.; MILLER R.N.; HANSEN J.E. Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater. Air Force Center for Environmental Excellence. Texas: Brooks AFB, Revision 0, v. 1, 295 p., 1999.
23. ZHANG, X.; PETERSON, C.; REECE, D.; HAWS, R. & MOLLER, G. Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment. *Trans. ASAE*, v. 41, p.1423-1430, 1998.