

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

Estudo da Contaminação de Águas Subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil

Flavia do Vale Brito¹, Adriana Sousa de Oliveira¹, Hugo Calixto Neves¹, Jose André T. Azevedo¹, Daniel L. Bhering¹, Simone Morgado dos Reis¹, Mauro C. S. Machado¹, Guilherme C. Azevedo¹, Gabriela K. Carvalhaes¹

¹ Analytical Solutions, Rua Professor Saldanha 115- Jardim Botânico- Rio de Janeiro - RJ,
email: daniel@anasol.com.br

Resumo – A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis tem gerado um grande problema ambiental nas últimas décadas. Uma das principais fontes de contaminação são os vazamentos de combustíveis dos postos de distribuição em função do envelhecimento dos tanques de estocagem. A contaminação por gasolina está relacionada com hidrocarbonetos aromáticos, dentre os quais se destacam benzeno, tolueno e xilenos (BTEX). Em função dos BTEXs serem extremamente tóxicos à saúde humana e apresentarem toxicidade crônica mesmo em pequenas concentrações, podendo levar a lesões do sistema nervoso central, a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva, fazendo-se necessário o monitoramento contínuo das áreas de risco. Mais de 3000 amostras de água subterrânea coletadas em postos de gasolina em todo o Brasil, com maior incidência nas regiões Sul e Sudeste, durante o ano de 2004 foram analisadas. O percentual de amostras acima dos parâmetros de intervenção, em comparação com normas nacionais e internacionais é de cerca de 30% para benzeno e 10% para tolueno das amostras analisadas, dando uma dimensão do problema em questão no Brasil e também sendo uma fonte de dados que suporta a necessidade de monitoramento e acompanhamento contínuo na área por parte das agências ambientais.

Palavras-Chave: BTEX; contaminação; análise Head Space, cromatografia, ambiental

Abstract – After decades of polluting actions the environment manifests serious and global consequences. The contamination of groundwater by organic compounds is a widespread problem mainly on account of contamination by leakage from underground storage tanks, which often results in the release of gasoline or other chemicals. The main problem about groundwater contamination is due to the toxicity of water-soluble components such as benzene, toluene and xylene (BTEX). In the present work a monitoring program results for BTEX in ground water is reported. Over 3000 underground water samples was collected in gas stations throughout Brazil, with more incidence in South and Southeastern regions. The results showed 30% of samples for benzene and 10% of samples for toluene above the intervention and target values in accordance with Brazilian groundwater quality standards.

Keywords: BTEX, contamination, Head space analysis, chromatography, environmental

1. Introdução

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis tem sido destaque nas últimas décadas, principalmente em função da frequência com que episódios de contaminação são verificados e da gravidade com que o meio ambiente é afetado. Embora os grandes vazamentos acidentais de petróleo sejam preocupantes e ocupem grande espaço na mídia, Tiburtius et al (2005) cita que a principal fonte de contaminação por estas espécies seja devido aos pequenos e contínuos vazamentos de combustível em postos de distribuição favorecidos pelo envelhecimento dos tanques de estocagem.

Para se ter uma idéia do problema a agência de proteção ambiental Norte Americana (EPA) estima que existam mais de 1,5 milhões de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina nos Estados Unidos. Destes, 400.000 já foram substituídos ou adaptados de acordo com as novas legislações federais. Mesmo assim, mais de 250.000 casos de vazamento já foram identificados e mais de 97.000 ações remediadoras foram implementadas. Semanalmente, mais de 1000 novos vazamentos estão sendo encontrados em todo o território norte-americano, conforme pesquisa realizada por Corseuil e Marins (1998).

No Brasil, existem cerca de 27.000 postos de combustíveis, os quais podem provocar impacto sobre os recursos aquáticos, principalmente envolvendo água subterrânea. Em função de muitos tanques terem mais de 25 anos de uso, acredita-se que a possibilidade de ocorrerem vazamentos é extremamente grande, principalmente pelo surgimento de rachaduras ou corrosão Tiburtius et al (2004). O número de postos que apresentam problemas varia de 20 a 30% no Brasil, sendo que na maioria dos casos, só se percebem os vazamentos depois da descoberta de seus efeitos. Cidades como São Paulo e Curitiba possuem legislações sobre o tema e, em Joinville, a prefeitura realizou um estudo com 65 postos da cidade, em que foi constatado que somente um deles não possuía qualquer tipo de vazamento.

Segundo Tiburtius et al (2004) o maior problema da contaminação por gasolina está relacionada com hidrocarbonetos aromáticos, dentre os quais se destacam Benzeno, Tolueno e Xileno. Os compostos aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) e outros alquilbenzenos perfazem cerca de 10 a 59% da gasolina (massa/massa) enquanto os hidrocarbonetos alifáticos compreendem 41 a 62%. Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água, característica que pode ser representada significativamente pelo menor coeficiente de partição octanol-água. Um menor coeficiente de partição implica em uma lenta absorção no solo e um transporte preferencial via água.

O uso do etanol como ingrediente na formulação da gasolina tem aumentado mundialmente conforme observado na pesquisa de Corseuil e Marins (1997), com o intuito de minimizar a poluição atmosférica oriunda da combustão. No Brasil, a gasolina é aditivada com aproximadamente 24% de etanol, fato que aumenta consideravelmente a probabilidade de contaminação de águas por BTEX devido ao seu efeito co-solvente quando presente na água.

Os BTEXs são extremamente tóxicos à saúde humana, apresentando toxicidade crônica mesmo em pequenas concentrações, podendo levar a lesões do sistema nervoso central. O benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTEX, pois trata-se de uma substância comprovadamente carcinogênica (podendo causar leucemia, ou seja, câncer dos tecidos que formam os linfócitos do sangue). Uma exposição aguda (altas concentrações em curtos períodos) por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa.

Em função destes fatores a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva. A agência de proteção ambiental norte-americana (EPA), por exemplo, estabelece os limites máximos para a concentração de benzeno em 5µg/L em água potável. No Brasil, a portaria Nº 518, de 25 de março de 2004, determina que os limites máximos permitidos para benzeno, tolueno e xilenos são de 5, 170 e 300µg/L, respectivamente, para que a água seja considerada potável.

Um outro órgão que tem como atribuição prevenir e controlar a poluição do estado de São Paulo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), publicou uma lista de valores orientadores para a proteção da qualidade de solos e das águas subterrâneas (Tabela 1) onde estão presentes os valores de intervenção para as áreas contaminadas. Esse valor de intervenção indica o limite de contaminação onde existe risco potencial à saúde humana.

Tabela 1. Valores de intervenção para benzeno, tolueno e xilenos

Substância	Valor de intervenção (µg/L)
	Água
Benzeno	5
Tolueno	170
Xilenos	300

A investigação da concentração dos contaminantes em postos de combustíveis, é uma ferramenta muito importante que irá definir o projeto que deverá ser implantado no local, bem como a necessidade ou não da implantação de medidas corretivas de remediação ou de intervenção do solo e águas subterrâneas contaminadas. Esta investigação é realizada através de diversas perfurações no solo do posto com instalação de poços de monitoramento e coleta de amostras de solo e água.

É importante ressaltar que o monitoramento periódico da qualidade da água e do solo de poço deve ser acompanhado pelo órgão público competente sobre o assunto para respaldar e proteger a população local, além de fiscalizar e avaliar os trabalhos que estão sendo realizados. Deve-se ressaltar que o estudo do ponto de vista geológico e

de análise de risco deve ter sempre em paralelo análises químicas efetivas e fazendo uso de técnicas de detecção cada vez mais otimizadas.

O objetivo deste trabalho é avaliar os resultados obtidos nas análises de compostos orgânicos voláteis, realizadas no laboratório Analytical Solutions, em amostras de água coletadas em postos de gasolina em todo o Brasil durante o período de janeiro de 2004 a março de 2005. Através deste estudo pretende-se obter uma radiografia do problema ambiental causado por estas fontes de contaminação.

2. Metodologia

2.1. Amostras

Foram utilizadas 3285 amostras coletadas em cerca de 600 postos de distribuição envolvendo 16 Estados da Federação. As amostras foram coletadas durante o período de janeiro de 2004 a março de 2005. Todas as amostras foram coletadas segundo os critérios de coleta, manuseio e armazenagem (vials específicos, temperaturas entre 2 a 6 °C e com validade de 7 dias).

2.2. Procedimento de Análise

As análises de compostos orgânicos voláteis (COV) em água foram realizadas através da técnica de headspace (modelo 7000, Tekmar, USA) acoplado à cromatografia gasosa de alta resolução com detector seletivo de fotoionização e ionização por chama (modelo Trace GC2000, Thermo Finnigan, USA). O procedimento adotado permite a detecção de concentrações da ordem de ppb ($\mu\text{g/L}$) de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em amostras de água. Esta metodologia prevê uma primeira etapa de tomada de alíquota da amostra e uma segunda etapa onde ocorre a análise do headspace para quantificação dos teores individuais dos analitos. Esta metodologia de análise foi validada pela Analytical Solutions baseada no método EPA 8021.

Em vial de 22 mL foram adicionados 10mL da amostra. Em seguida, as amostras são fortificadas com os padrões de análise α,α,α -trifluortolueno e 1-cloro-4-fluorbenzeno na concentração de 100 $\mu\text{g/L}$. O vial é, então, vedado com selo de alumínio e septo de teflon.

As amostras são colocadas no auto-amostrador - Headspace Autosampler 7000 - TEKMAR DOHRMANN - onde serão condicionadas para a análise por cromatografia gasosa acoplada aos detectores de fotoionização- Trace GC - Thermo Finnigan.. Cada amostra permanece em equilíbrio por 30 minutos a 85°C, para que ocorra o equilíbrio entre as fases líquida-vapor (headspace). Após esse intervalo, a amostra é submetida à agitação por 2 minutos, para que ocorra a homogeneização da fase vapor. Então, aplica-se uma pressão de 5 psi, com gás nitrogênio, que força a passagem da porção aquecida no headspace pela linha de transferência, previamente aquecida a 120°C, diretamente para um loop com volume de 1mL. A injeção ocorre com uma razão de split de 4:1 diretamente para a coluna OV-1, 30 metros; 0,53 mm de diâmetro e 3 μm de fase. A programação do forno possui uma isoterma inicial em 45°C por 1 minuto, uma rampa com taxa de aquecimento de 12°C/minutos até 200°C e uma isoterma final por 3 minutos.

3. Discussões e Conclusões

As amostras de águas subterrâneas analisadas possuem uma grande abrangência geográfica, tendo sido coletadas em 16 diferentes Estados da Federação. A Tabela 2 demonstra o número de amostras e o percentual respectivo relacionado com cada Estado diretamente. Em consequência dos nossos laboratórios estarem localizados nas cidades de Florianópolis, SC, Rio de Janeiro, RJ, e São Paulo, SP, temos uma incidência predominante dos estados das regiões Sul e Sudeste, sendo a maior amostragem oriunda do Estado do Rio de Janeiro (1140 amostras). Dentro do espaço amostral que está sob avaliação existem 1174 amostras que não tiveram seus estados de origem identificados, mas que foram consideradas em todas as avaliações de âmbito nacional, sendo rejeitadas na medida que os dados são direcionados para estados específicos.

Tabela 2. Demonstração da distribuição das amostras analisadas pelo território brasileiro.

Estado da Federação	UF	Número de amostras	Percentual (%)
Amazonas	AM	2	0,06
Amapá	AP	2	0,06
Bahia	BA	85	2,59
Ceará	CE	5	0,15
Distrito Federal	DF	162	4,93
Espírito Santo	ES	39	1,19
Minas Gerais	MG	175	5,33
Mato Grosso	MT	4	0,12
Pará	PA	18	0,55
Pernambuco	PE	6	0,18
Paraná	PR	61	1,86
Rio de Janeiro	RJ	1140	34,70
Rio Grande do Sul	RS	152	4,63
Santa Catarina	SC	51	1,55
Sergipe	SE	10	0,30
São Paulo	SP	199	6,06
Não Informado	----	1174	35,74
Total	16	3285	100,00

Uma primeira análise a ser efetuada é a avaliação do percentual das amostras que possuíram resultados “Não detectados”, isto é, que os teores encontrados nas amostras foram inferiores aos valores de limites de quantificação oriundos das análises químicas. Os valores obtidos são surpreendentes sendo em média cerca de 60,0% para todos os compostos sob avaliação. A Figura 1 indica os valores dos percentuais das amostras de águas subterrâneas cujos compostos de interesse não foram detectados. Tais resultados podem nos levar ao entendimento de que a situação em relação à contaminação de modo geral não é preocupante, mas análises mais minuciosas a seguir nos mostram que o quadro não é bem esse, nos direcionando a um perfil heterogêneo dessas amostras.

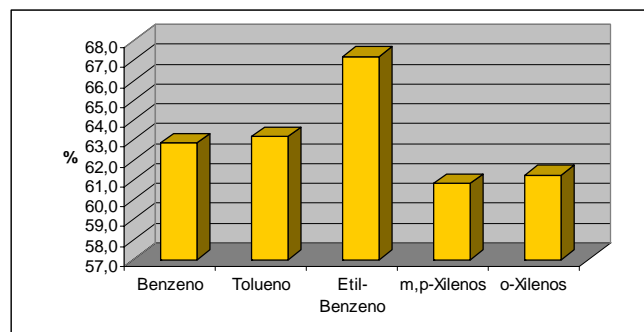


Figura 1. Valores percentuais das amostras cujos compostos não foram detectados.

Tendo em vista os dados descritos na Tabela 2 iremos avaliar de modo mais detalhado os resultados das amostras oriundas de estados das regiões Sul e Sudeste (RJ, SP, ES, MG, RS, SC e PR) baseados no maior espaço amostral. No caso do Rio de Janeiro esse valor é ainda mais expressivo e, por conseguinte influencia a tendência dos valores médios quando falamos na região Sudeste. A Figura 2 apresenta um comparativo por estado, por região e em relação ao valor médio do país.

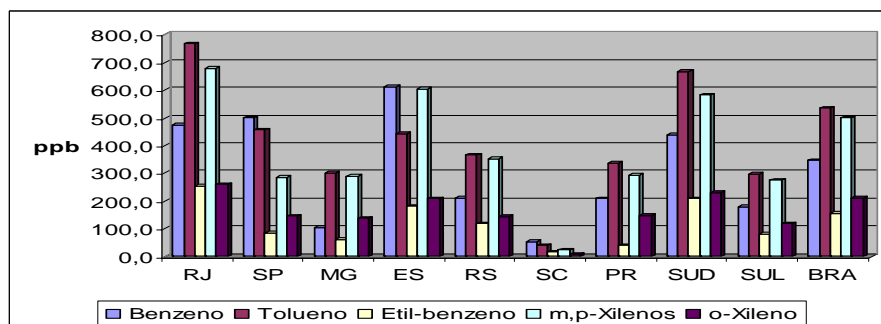


Figura 2. Apresenta comparação dos teores médios para cada composto de interesse por estado e região considerando as amostras apresentando não detecção.

Os valores apresentados na Figura 2 são teores médios de cada composto levando em consideração as amostras com teores “Não detectados”, mesmo assim nos mostram que as médias possuem valores altos em relação aos valores de controle como veremos a seguir no estudo comparativo com normas nacionais e internacionais. Esse quadro se agrava ainda mais quando analisamos a Figura 3 que nos apresenta os valores dos teores médios de cada composto excluindo as amostras apresentando não detecção.

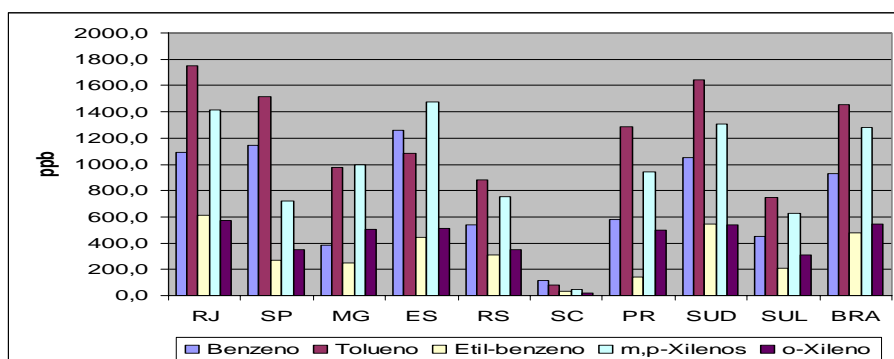


Figura 3. Apresenta comparação dos teores médios para cada composto de interesse por estado e região desconsiderando as amostras apresentando não detecção.

Analisando a Figura 2 e a Figura 3 percebemos que o perfil da distribuição dos compostos com as diferentes análises não varia sendo predominante o maior teor de tolueno e m,p-xilenos, respectivamente, a menos de ES e MG onde este perfil é invertido. Dentre as amostras puramente contaminadas (Figura 3) somente no ES ocorre a predominância de benzeno no lugar do tolueno. Quando é avaliada a comparação considerando todas as amostras (com e sem detecção) existe uma incidência de teores mais elevados de benzeno em SP e ES, situação considerando somente as amostras contaminadas ocorre uma inversão do tolueno e do benzeno. Isto ocorre pelo fato de que existem menos amostras não detectadas em benzeno do que para tolueno, o que do ponto de vista do risco do quadro de contaminação é mais relevante. Como a amostragem do Rio de Janeiro é extremamente expressiva a Figura 4 apresenta a avaliação dos teores médios dos compostos em estudo para esse estado. Pode ser visto claramente que a questão da diferenciação do uso de amostras com detecção e sem detecção é irrelevante para o perfil de contaminação relativa entre os compostos de interesse, sendo relevante apenas os valores dos teores médios muito superiores que as normas e legislações regulatórias para comparação preconizam.

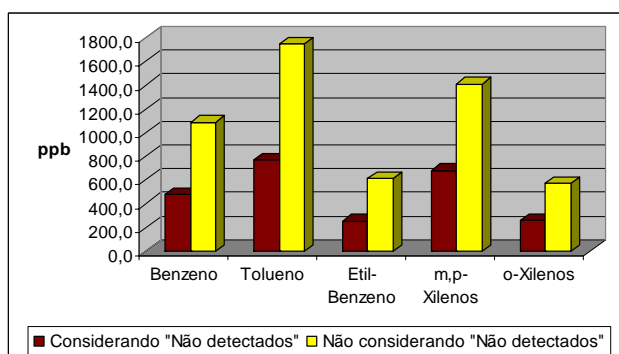


Figura 4. Valores dos teores médios apresentados pelas amostras coletadas no Estado do Rio de Janeiro.

Após essa avaliação descritiva dos resultados encontrados um ponto crucial da discussão está no estudo comparativo dos valores dos teores médios dos compostos em estudo com as normas regulatórias para águas subterrâneas nacionais e internacionais. A Tabela 3 apresenta os valores regulatórios no Brasil e em alguns países da América do Norte e Europa. Podemos averiguar que os teores médios encontrados nas amostras é bastante superior a estes valores. Essa situação se agrava quando comparamos os limites regulatórios com os teores médios avaliados desconsiderando as amostras apresentando não detecção. A Tabela 3 apresenta os percentuais das amostras que seriam consideradas com alta contaminação e em desacordo com cada valor de referência considerando as amostras que apresentaram não detecção.

Tabela 3. Apresenta os valores máximos permitidos de normas nacionais e internacionais de controle ambiental e os percentuais das amostras que possuem teores acima dos valores de referência.

Valores máximos permitidos em normas de referência			
Normas e Legislações	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Xilenos totais (µg/L)
CETESB	5,0	170,0	300,0
EUA / EPA	5,0	40,0	20,0
Canadá	5,0	100,0	60,0
Alemanha	1,0	-----	-----
EUA – Connecticut *	1,0	1400,0	10,0
EUA – Connecticut **	1,0	1000,0	-----
Holanda	30,0	1000,0	70,0
Percentuais das amostras analisadas acima dos valores comparativos (%)			
CETESB	31,2	10,7	14,5
EUA / EPA	31,2	14,7	26,7
Canadá	31,2	12,1	21,7
Alemanha	37,1	-----	-----
EUA – Connecticut *	37,1	5,2	30,4
EUA – Connecticut **	37,1	6,3	-----
Holanda	23,7	6,3	21,2

Fonte – CETESB. * Dados referentes a risco. ** Dados referentes à proteção.

Podemos averiguar que os valores de percentuais de amostras maiores que os valores máximos permitidos estão em cerca de 23-37% para benzeno, de 5-15% para tolueno e de 14-31% xilenos totais. Estes dados nos mostram uma situação delicada em relação à contaminação de águas subterrâneas por BTEX oriundas de postos de gasolina. Estes dados são coerentes com os números apresentados por Tiburtius et al (2004). O monitoramento contínuo e ação fiscalizadora das agências estaduais e do governo federal são extremamente importantes para garantir a integridade do meio ambiente e para o bem estar da sociedade.

De acordo com os dados apresentados é necessária uma ação cada vez mais efetiva das agências de regulação ambiental no monitoramento e fiscalização dos postos de distribuição de combustíveis. Legislações estaduais cada vez mais restritivas são necessárias, além da criação dessas legislações nos estados onde a discussão ainda não se encontra efetiva.

Para uma visão mais macroscópica do ponto de vista nacional é necessário um monitoramento maior nos estados das regiões Centro-oeste, Norte e Nordeste, além de uma amostragem maior na região Sul e em grandes estados do Sudeste, mas mesmo assim a situação da contaminação é séria e precisa de cuidados específicos e urgentes.

4. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da empresa Analytical Solutions S/A pela geração dos resultados e pelo fomento às atividades de pesquisa e desenvolvimento.

5. Referências

- TIBURTIUS, E.R.L., PERALTA-ZAMORA, P.P, EMMEL, A., LEAL, E.S Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. *Quim. Nova*, v. 28, n.1, p. 61-64, 2005.
- CORSEUIL, H.X., MARINS, M. D.M. Efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminações de águas subterrâneas. *Bol. téc. PETROBRAS*, v.41, n.3/4, p.133-138, 1998.
- TIBURTIUS, E.R.L., PERALTA-ZAMORA, P.P, LEAL, E.S Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quim. Nova*, v. 27, n.3, p. 441-446, 2004.
- CORSEUIL, H.X., MARINS, M. D.M. Contaminação de Águas Subterrâneas por Derramamentos de Gasolina: o problema é grave? *Rev. Engen. Sanitária e Ambiental*, v.2, n.2, p.50-54, 1997.
- CETESB, Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 2001.
- PORTARIA Nº 518, de 25 de março de 2004, D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 26 de março de 2004.
- METHOD EPA 8021 Aromatic and Halogenated volatiles by gas chromatography using photoionization and/or electrolytic conductivity detectors, december 1996.