



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

FOTODEGRADAÇÃO DE DIESEL E MONITORAMENTO DO SOLO E ÁGUAS SUPERFICIAIS ATINGIDOS PELO ÓLEO NA REGIÃO DE MORRETES-PR

Carmen Guedes¹, Ilza Lobo¹, Milton Faccione¹, Robson Lewis², Jurandir Pinto¹, Leandro Mazzochim¹, Iara Cal¹ e Rafael Tarozi¹.

¹ Universidade Estadual de Londrina, CCE, Departamento de Química, CP 6001, CEP 86.051-990, Londrina, PR, e-mail carmen@uel.br

² Petrobras Transporte S. A., Av. Presidente Vargas, 328/6º andar, Centro, CEP 20.091-060, Rio de Janeiro, RJ, e-mail lewis@petrobras.com.br

Resumo – A contaminação de solos e águas naturais com petróleo e seus derivados, durante a exploração e o transporte de produtos, tem sido alvo de pesquisas nos últimos anos. Foi feito o monitoramento de água natural e solo superficial atingidos pelo vazamento, ocorrido no dia 16 de fevereiro de 2001, de diesel-mistura no Oleoduto Araucária-Paranaguá (OLAPA). Foram realizadas coletas de água e solo durante dez meses. Como esperado, o óleo estudado mostrou-se mais refratário em solo do que em água. Solo argiloso tende a preservar por mais tempo o material betuminoso do que solo arenoso. Foi realizada uma simulação de derrame do óleo em água e solo para irradiação sob luz solar. A análise das amostras foi feita através de cromatografia gasosa, espectrometria no infravermelho e fluorescência. Dentre os processos de intemperismo envolvidos na remoção do óleo pode-se observar que o processo de fotodegradação é uma ferramenta eficiente para a recuperação ambiental.

Palavras-Chave: fotodegradação; águas naturais; solo superficial

Abstract – The contamination of soils and natural waters with petroleum and derived, during exploration and transport of products, it has been objective of researches in the last years. It was made the tutorially of natural water and superficial soil reached by the leak, happened on February 16, 2001, of diesel-mixture in the Pipeline Araucaria-Paranaguá (OLAPA). Collections of water and soil were accomplished for ten months. As expected, the studied oil was shown more difficult in soil than in water. I sole loamy it tends to preserve to put more time the bituminous material than sandy soil. A simulation of hemorrhage of the oil was accomplished in water and soil for irradiation under solar light. The analysis of the samples was made through gas chromatography, infrared spectrometry and fluorescence. Among the weathering processes involved in the removal of the oil can be observed that the photodegradation process is an efficient tool for the environmental recovery.

Keywords: photodegradation, natural waters, superficial soil

1. Introdução

A contaminação acidental de solos e águas naturais, por exemplo, durante a exploração e transporte de petróleo e derivados tem chamado atenção da população em geral, como também, dos órgãos federais e estaduais de controle ambiental. Dependendo das condições hidrogeológicas do local atingido pelo derrame, a recuperação será mais rápida ou mais lenta. Avaliar matrizes ambientais e os diversos tipos de contaminantes, monitorar processos naturais de recuperação e propor alternativas para remediação de áreas impactadas, têm sido alvo de pesquisa nos últimos anos (Guedes, 1998). Dificuldades tecnológicas e econômicas quase sempre conduzem a escolha de métodos para remediação baseados na análise de risco como ferramenta da tomada de decisão. Após um derrame de petróleo ou derivado em águas naturais, ocorre variedade de efeitos físicos, químicos e biológicos (Nicodem et al., 1997). Processos de intemperismo iniciam-se com a evaporação; seguida de fotodegradação, a qual favorece o processo de degradação biológica. A retenção de substâncias no solo ocorre por trapeamento nos poros ou adsorção na superfície dos minerais e da matéria orgânica. As propriedades físicas e químicas do solo determinam o comportamento, ou seja, o transporte, a retenção e a degradação de poluentes neste ambiente (Lobo, 1986).

2. Objetivo

Monitorar as matrizes ambientais e a degradação do diesel-mistura nestes sistemas, avaliando o processo natural de foto-remediação.

3. Parte experimental

A coleta das amostras de solo e água superficial atingidos pelo derrame foi realizada a montante e a jusante do ponto de vazamento do óleo. As amostras de águas naturais foram coletadas superficialmente em garrafas de vidro âmbar com capacidade para um litro. São coletadas aproximadamente 10 a 15 sub-amostras, dependendo da uniformidade do terreno, na região de cada ponto amostrado da camada arável do solo, até 20cm de profundidade. As sub-amostras são coletadas em zigue-zague, em pontos distanciados de 10 a 15 passos um do outro e acondicionados em recipientes plásticos para composição da amostra. As coletas foram realizadas em intervalos de 3, 7, 13, 19, 28 e 40 semanas após o vazamento. Após coleta as águas foram filtradas em filtro de papel. O solo foi tratado com CH_2Cl_2 sob agitação mecânica durante 30 minutos para obtenção dos extratos que foram filtrados em filtro de papel. Foi efetuada simulação de derrame do diesel-mistura em água destilada e solo característico da região atingida pelo vazamento. A metodologia adotada para a simulação em água segue aquela descrita em Nicodem et al. (1998). A metodologia para a simulação de derrame em solo segue as descritas para a água, reproduzindo com o solo a altura da coluna de água com quantidade proporcional de óleo. Após irradiação ao Sol, as amostras de água/óleo foram tratadas por centrifugação, extração e separação seguida de filtração da fase aquosa. As amostras solo/óleo foram tratadas da mesma forma que o solo atingido pelo derrame. A fase aquosa, o óleo e os extratos de solo foram analisados em um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC. O óleo e os extratos de solo foram também analisados pôr cromatografia gasosa com detecção pôr ionização de chama num Shimadzu GC-17A e com detecção pôr espectrometria de massa num Shimadzu QP5000; e ainda, espectroscopia no infravermelho num Shimadzu FTIR-8300.

4. Resultados e discussão

CG-EM detecta presença de derivados benzeno, naftaleno, antraceno, fenantreno, lindano, bifenila, azuleno, naftênicos e parafinas no óleo estudado, registrando-se maior porcentagem relativa para metil, etil, dimetil e trimetil naftaleno e traços de asfaltenos. O diesel-mistura e o extrato orgânico de solo a montante do vazamento do óleo são mostrados na Figura 1. Os solos amostrados no ponto do vazamento (ponto zero), da primeira até a terceira coleta, mostram contaminação pelo óleo. O diesel-mistura sob intemperismo perde gradativamente aromáticos do tipo benzeno substituídos, apresenta redução de metil naftalenos e os demais componentes aromáticos são refratários por um período de tempo mais prolongado. Os cromatogramas dos extratos de solo ainda contaminado pelo óleo exibem uma mistura complexa não resolvida (UCM), característica de óleos em fase avançada de degradação. Normalmente, a perda de alcanos lineares e/ou componentes mais voláteis ocasionam elevação na linha base do cromatograma. Quantidade significativa de óleo pode ser observada no solo amostrado no ponto 3, na ocasião da quarta coleta, quase 5 meses após o vazamento; porém, no mesmo ponto de coleta, o solo não apresenta resíduo de óleo após 10 meses do vazamento como pode ser observado na Figura 2. O diesel-mistura não é refratário em solo arenoso, enquanto que em solo argiloso é recalcitrante provavelmente devido a minerais quimicamente ativos. Pode-se observar também que na argila não ficam retidos componentes do óleo de baixo PE (Figura 3).

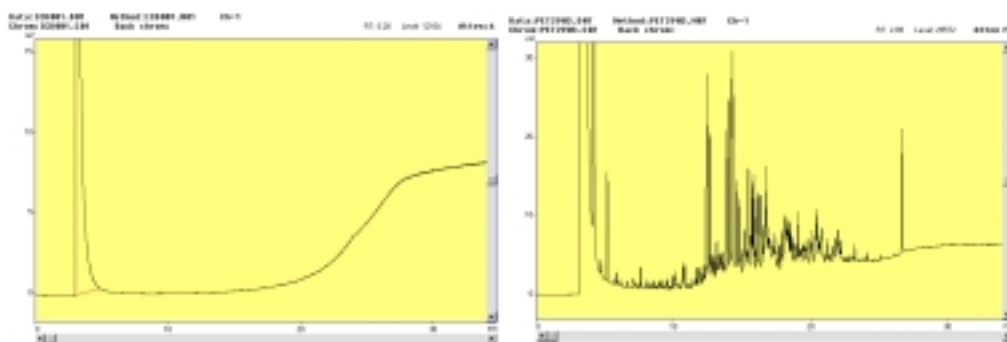


Figura 1. Cromatogramas do extrato orgânico de solo a montante do vazamento e diesel-mistura em CH_2Cl_2 1:100 v/v.

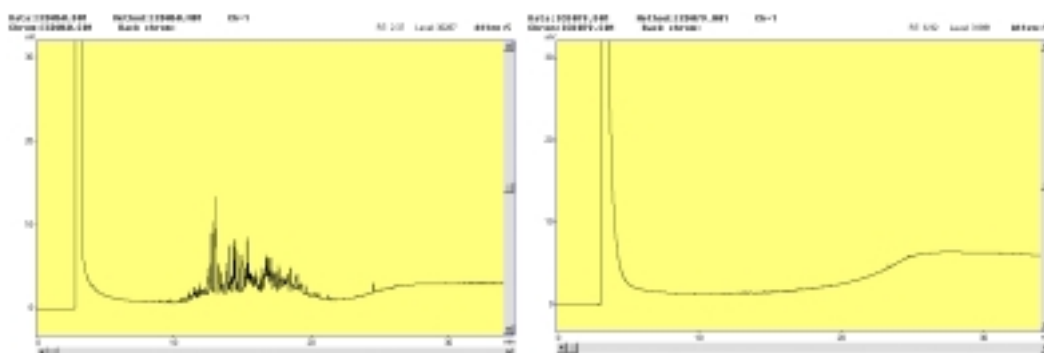


Figura 2. Cromatogramas dos extratos orgânicos de solos a 3,3 km do ponto de vazamento do óleo (ponto 4). O cromatograma à esquerda 5 meses após o vazamento e à direita 10 meses.

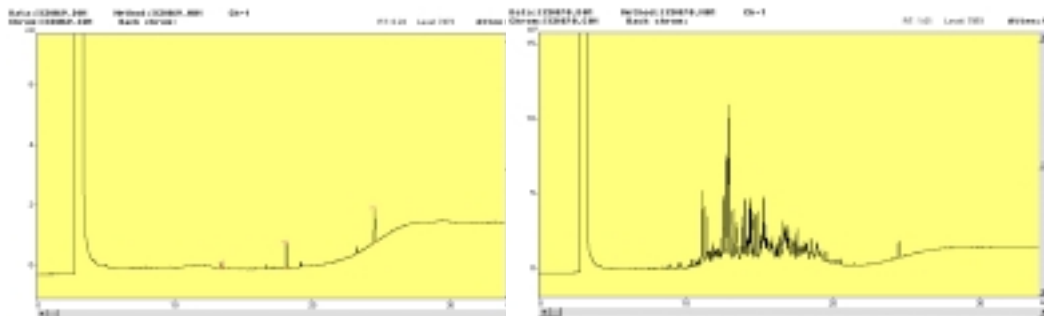


Figura 3. Cromatogramas dos extratos orgânicos de solos a 2,0km do vazamento 7 meses após o acidente. À esquerda solo arenoso e à direita solo argiloso.

Os espectros de fluorescência das águas superficiais de nascentes e rios, coletadas nos pontos de combate ao vazamento no OLAPA (ponto zero, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8), nas ocasiões amostradas, registra apenas no ponto do vazamento (até a coleta 2) presença não significativa de HPAs. Nos demais pontos não se observa material fluorescente típico do óleo analisado (hidrocarboneto aromático). Por outro lado, extratos de solo amostrado no ponto zero e nas margens dos rios nos pontos mais próximos ao vazamento exibem fluorescência intensa entre 300-420nm. Aromáticos do óleo retidos no solo da região do ponto zero são reduzidos a quantidades menores à partir da segunda coleta (7 semanas após o vazamento). Na ocasião da coleta 2 (Figura 4) e coleta 3, aproximadamente 7 e 13 semanas após ao vazamento, componentes do tipo naftaleno e/ou derivado destacam-se no solo próximo ao ponto 3 de contenção. Pode-se observar na Figura 5 a redução de fluorescência da fração aromática do óleo ao longo do tempo no ponto 3 de contenção do óleo. Na coleta 4, quase 5 meses após o vazamento, o ponto 2 concentra maior quantidade de aromáticos provenientes do óleo derramado, quando comparado a outros pontos de contenção. Em decorrência do período de chuvas, na ocasião da quinta coleta (28 semanas após o vazamento) foi registrado por cromatografia gasosa e fluorescência componentes do óleo aflorando em solo nos pontos zero, dois, três e seis. De fato, a ausência de componentes do óleo ou derivados foi observada em todas as amostras de solo coletadas após 36 semanas do vazamento.

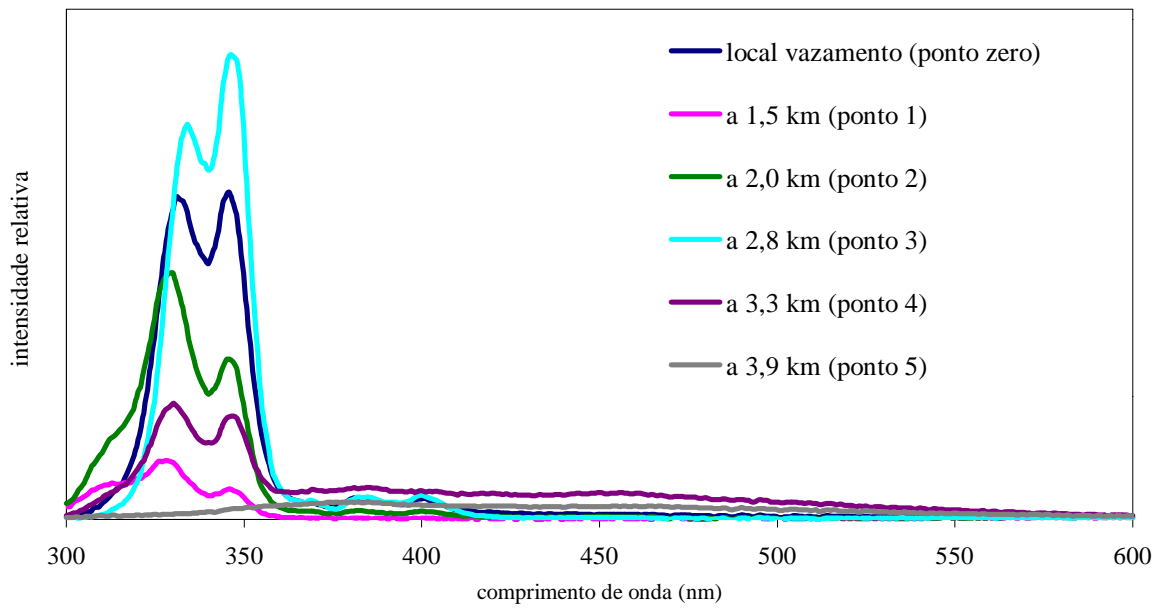


Figura 4. Fluorescência de diesel-mistura no solo (pontos de contenção) transcorridas 7 semanas do vazamento (segunda coleta).

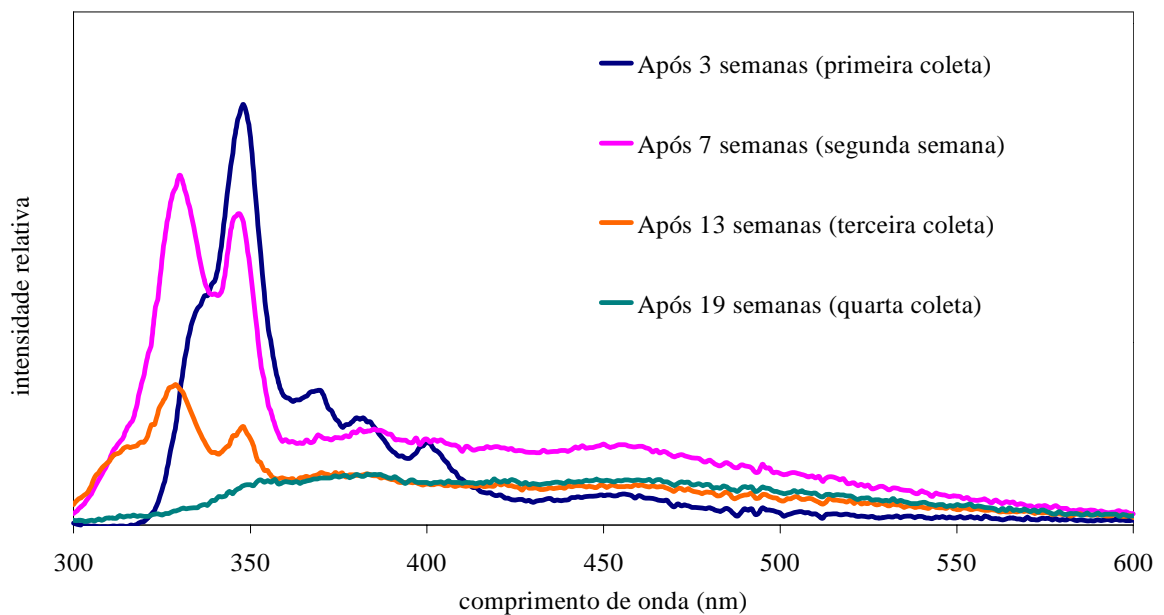


Figura 5. Fluorescência de diesel-mistura no solo a 2,8 km de distância do ponto de vazamento (ponto 3) monitorado no decorrer das coletas.

Os filmes de diesel-mistura, água e solo, decorrentes da simulação de derrame do óleo em solo e água também foram estudados. Após irradiação das amostras, as mesmas foram analisadas e apresentaram intensa redução da fluorescência na fase óleo devido a ação de luz solar (Figura 6). O efeito da dissolução do óleo em água e altas temperaturas durante a exposição das amostras foram corrigidas pelas amostras não irradiadas. Na Figura 7 observa-se a fluorescência em água decorrente do contato com o óleo. A dissolução de componentes fluorescentes mais leves do óleo é sempre observada em regiões tropicais. Somente material fluorescente com peso molecular mais elevado, surge em fase aquosa durante a irradiação do óleo. Após longos períodos de irradiação nota-se também a degradação fotoquímica de produtos polares que inicialmente migraram para a água.

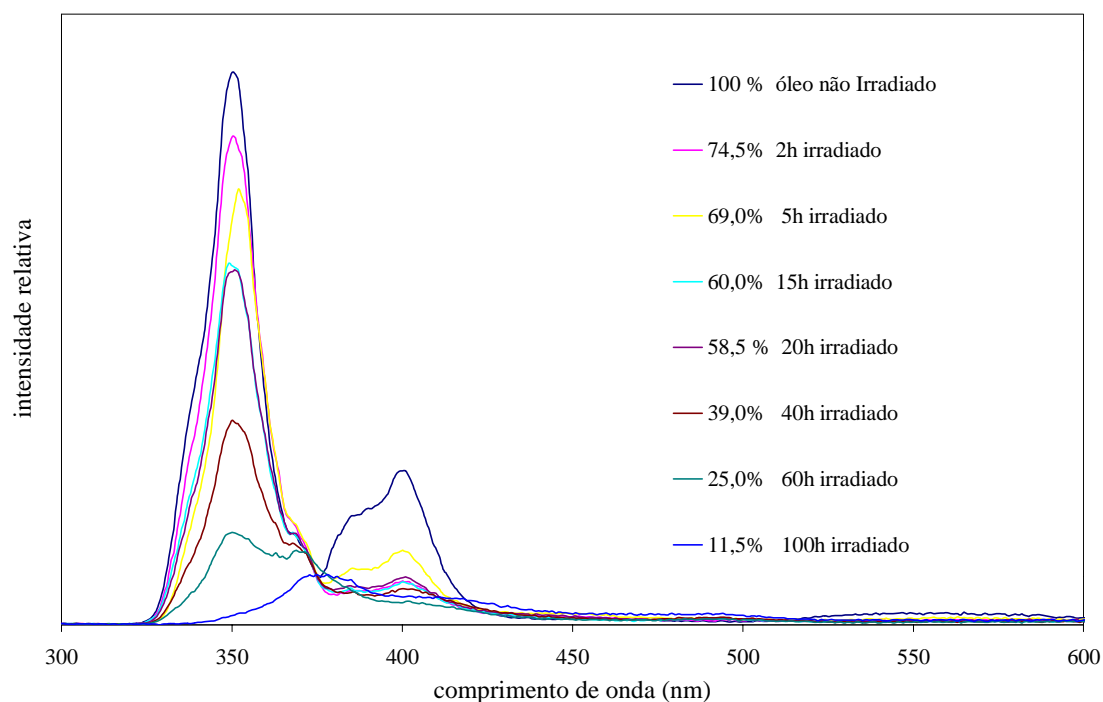


Figura 6. Espectros de fluorescência do óleo irradiado ao Sol na forma de filme sobre água e suas respectivas porcentagem de fluorescência calculada pela integração das áreas dos picos.

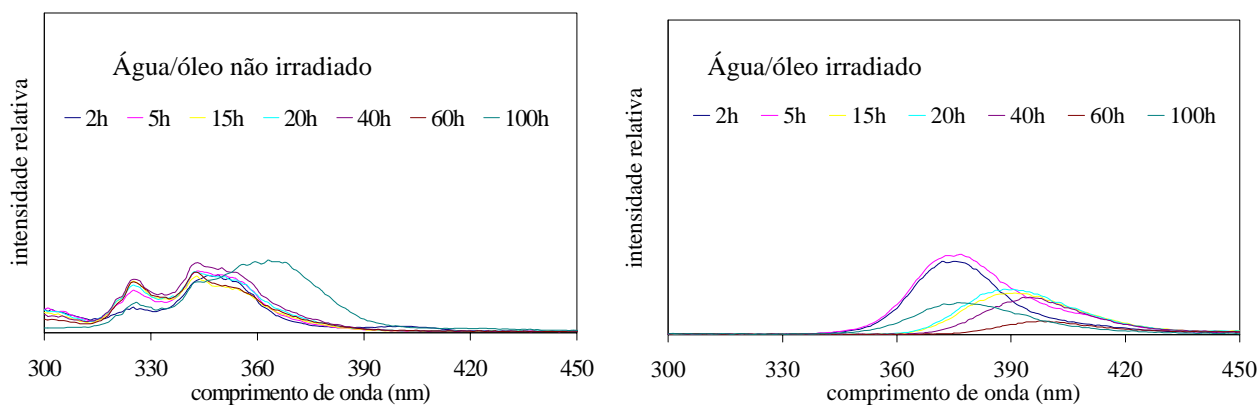


Figura 7. Fluorescência em fase aquosa. À esquerda produtos fluorescentes decorrentes do intemperismo físico do óleo e à direita foto-produtos polares do óleo que migraram para a água.

Espectroscopia no infravermelho detecta a oxigenação de hidrocarbonetos presentes no óleo irradiado. Na Figura 8 os espectros registram o crescimento da banda centrada em 3400cm^{-1} , retratando o estiramento de grupamento O-H ligado a carbono; e o aumento da banda em 1700cm^{-1} é correspondente a C=O (carbonila). A fotodegradação de petróleo ou derivado ocorre com a formação de fenóis, ácidos carboxílicos, ésteres e outros (Nicodem et al., 2001).

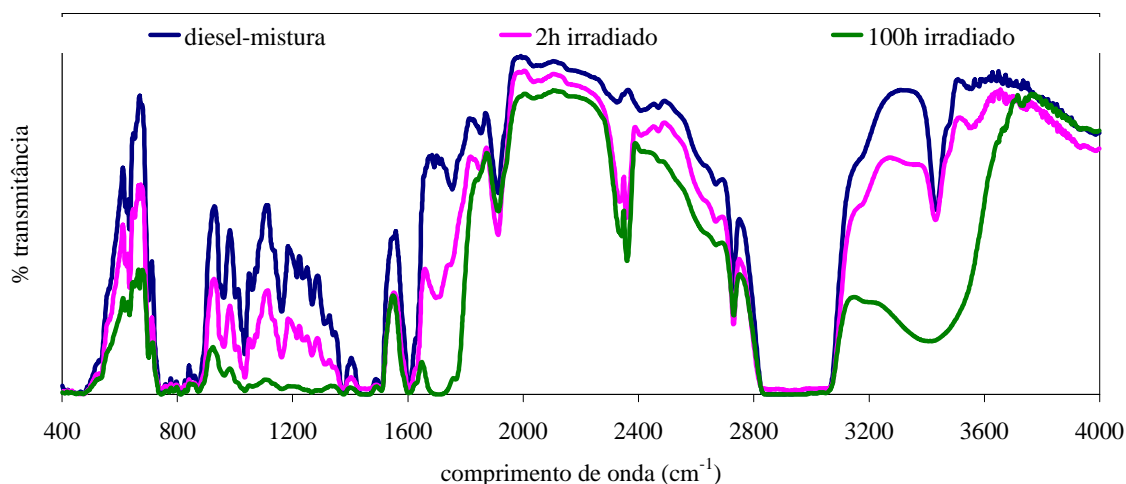


Figura 8. Espectros no infravermelho do óleo irradiado sob luz solar.

5. Conclusões

O óleo estudado mostrou-se mais refratário em solo do que em água. Solos argilosos tendem a preservar por mais tempo o material betuminoso do que solos arenosos. A mobilidade, degradação química e biodisponibilidade dos contaminantes orgânicos nos sistemas solo e água é afetada pela adsorção, e conseqüentemente, dependente da textura do solo, composição, propriedades químicas e estruturais do solo e do contaminante. Águas naturais e solos superficiais atingidos pelo derrame de diesel-mistura decorrente do vazamento no OLAPA em 16 de fevereiro de 2001, na região de Morretes-PR, não apresentam contaminantes e nem derivados provenientes do óleo envolvido no citado acidente. Dentre os processos de intemperismo envolvidos na remoção dos xenobióticos pode-se observar que o processo de fotodegradação do referido óleo é uma ferramenta natural eficiente para a recuperação do ambiente.

6. Agradecimentos

TRANSPETRO/DTSUL, REPAR/PETROBRAS, CTpetro/CNPq e CPG-UEL.

7. Referências

- GUEDES, C. L. B. Intemperismo fotoquímico de petróleo sobre água do mar: estudo do processo natural e efeito da adição de tetrafenilporfina. *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, UFRJ, 1998.
- LOBO, I. Eletroquímica de latossolos: efeito da adsorção de ânions e cátions. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, UFRRJ, 1986.
- NICODEM, D. E., FERNANDES, M. C. Z., GUEDES, C. L. B., CORREA, R. J. Photochemical processes and the environmental impact of petroleum spills. *Biogeochemistry*, v. 39, n.2, p. 121-138, 1997.
- NICODEM, D. E., GUEDES, C. L. B., CORREA, R. J. Photochemistry of petroleum I: systematic study of a brasilian intermediate crude oil. *Marine Chemistry*, v. 63, n. 1-2, p. 93-104, 1998.
- NICODEM, D. E., GUEDES, C. L. B., FERNANDES, M. C. Z., CORREA, R. J., SEVERINO, D., COUTINHO, M., SILVA, J. Photochemistry of Petroleum. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, v. 26, n. 2/3, p.219-238, 2001.