



# VI CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA

---



SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOQUÍMICA

1. *GEOQUÍMICA AMBIENTAL*
2. *GEOQUÍMICA ANALÍTICA*
3. *GEOQUÍMICA DOS DEPÓSITOS MINERAIS*

**VOLUME I**

Salvador/Bahia - 19 a 25.10.1997



**VI CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA,  
Salvador, Bahia, 19 a 25 de Outubro de 1997  
ANAIS (02 VOLUMES)**

**EDITORAÇÃO:** SILVA, GLEIDES VERÔNICA M. da & CONCEIÇÃO, H  
**COLABORADORES:** CARVALHO, I.G.; FONSECA, L.C.; LINHARES, P.S.; MARINHO, M.M.;  
MATTOSO, S.Q.; QUEIROZ, A.F.S.; RIBEIRO, L.P.; TRINDADE, L.A. F.

**Volume I:** Geoquímica Ambiental, Geoquímica Analítica, Geoquímica dos Depósitos  
Minerais

446 páginas

**Volume II:** Geoquímica Isotópica, Geoquímica Orgânica e do Petróleo, Geoquímica das  
Rochas Máficas e Ultramáficas, Geoquímica dos Processos Exógenos,  
Litogeoquímica, Mapeamento/Exploração/Prospecção

473 páginas

**LOGOTIPO VI CONGRESSO (CRIAÇÃO): HÉLIDA ROCHA**

ISBN

## EFEITO POTENCIAL DO ETANOL NA SOLUBILIDADE DOS BTX EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS COM GASOLINA.

FERNANDES, M.<sup>(1)</sup>; MARINS, M.D.<sup>(2)</sup>; CORSEIUL, H.X.<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Curso de Pós-Graduação em Eng<sup>a</sup> Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC, Florianópolis, SC 88010-970. E-mail:corseiul@ens.ufsc.br

<sup>(2)</sup>CENPES/Petrobrás, Setor de Meio Ambiente e Biotecnologia, Ilha do Fundão, Quadra 7, CEP 21949 900 - Rio de Janeiro - RJ, E-mail:Marcusdal@cenpes.petrobras.gov.br

### RESUMO

Este estudo analisa o efeito potencial do etanol no aumento da solubilidade dos compostos monoaromático benzeno, tolueno e xilenos, em contaminações de aquíferos por derramamento de gasolina. As proporções analisadas foram de 1:1; 2:1; 5:1; 10:1 e 20:1 de água-gasolina com variadas frações de volumes de etanol. Foi constatado que com apenas 0,0093 ( a menor fração de volume de etanol analisada neste estudo) já ocorre um aumento na solubilidade desses compostos, sendo maior o efeito para o xileno, seguido pelo tolueno e benzeno, respectivamente. Os resultados serviram também para calibrar um modelo log-linear representativo de efeito co-solvência estudado.

Palavras-Chave: Água-subterrânea, Gasolina e Efeito Co-solvência.

### INTRODUÇÃO

A contaminação de aquíferos a partir de derramamento de gasolina em tanques de armazenamento de combustível tem sido uma grande preocupação para a proteção ambiental. Os maiores problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos denominados BTX (benzeno, tolueno e xilenos) que são os constituintes mais solúveis e mais móveis da gasolina (Barker, et al., 1990). A solubilidade é um dos principais parâmetros que afeta a distribuição e transporte de compostos químicos no ambiente. A solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos encontrados na gasolina é de 1791,0; 534,8 e 175 mg/l para o benzeno, tolueno e *o*-xilenos, respectivamente (Howard, 1990). A partir da solubilidade aquosa do componente puro e da fração deste componente na gasolina, pode-se calcular a concentração dos constituintes na fase aquosa, de acordo com a lei de Raoult (Sienko, et al., 1961) e assumindo que a gasolina forma uma mistura ideal, cujos coeficientes de atividade dos compostos são iguais a um. A lei de Raoult é expressa por:

$$C_w^i = s^i x_g^i \quad (1)$$

onde  $C_w^i$  é a concentração em equilíbrio do componente  $i$  na fase aquosa,  $s^i$  é a solubilidade do componente puro  $i$  na água e  $x_g^i$  é a fração molar do componente  $i$  na gasolina. Como exemplo, considerando a solubilidade do benzeno de 1791 mg/l e a fração molar de benzeno na gasolina pura de 1%, a concentração de benzeno em água afetada com gasolina deverá ser de aproximadamente 18 mg/l. Isto é 3 ordem de grandeza acima do padrão de potabilidade que é de 10 µg/l (Portaria nº 36/GM). Esta solubilidade poderá ser ainda maior se a gasolina for misturada com solventes orgânicos oxigenados tais como, álcoois e éteres, como é o caso da gasolina brasileira que contém 22% de etanol e 78% de gasolina.

O aumento da solubilidade dos BTX e outros contaminantes orgânicos hidrofóbicos (HOC's) em misturas complexas de água e solventes orgânicos completamente miscíveis (CMOS's) (determinados co-solventes) tem sido observado experimentalmente por muitos autores (Yalkowsky e Roseman, 1981; Rubino e Yalkowsky, 1987; Banerjee e Yalkowsky, 1988; Final et al., 1990). Esse fenômeno refere-se ao efeito co-solvência. Nestes estudos



verificou-se que a solubilidade aquosa dos HOC's aumenta log-linearmente com o aumento da fração de volume dos CMOS, co-solvente ( $f_c$ ), em uma mistura de solventes binários. Essa relação é expressa matematicamente como (Yalkowsky e Roseman, 1981)

$$\log S_m = \log S_w + \beta f_c \quad (2)$$

onde  $S_m$  é a solubilidade de HOC na mistura de solventes binários,  $S_w$  é a solubilidade de HOC em água,  $\beta$  é uma medida de energia de co-solvência e  $f_c$  é fração de volume do co-solvente na mistura de solventes binários.  $\beta$  é também denominado como uma medida de hidrofobicidade do soluto (Rao, 1989), e é expressa como:

$$\beta = a \log (K_{ow}) + b \quad (3)$$

onde:  $K_{ow}$  = coeficiente de partição água octanol do HOC  
a, b = parâmetros de regressão aplicados a um grupo de HOC's.

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito co-solvência para o caso de misturas de etanol e compostos BTX em derramamentos de gasolina no Brasil.

### MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados com gasolina pura (GP) e com a gasolina comercial brasileira (GCB). Os reatores foram preparados em sistemas de bateladas nas proporções 1:1; 1:2; 1:5; 1:10 e 1:20 de gasolina-água. Estes sistemas foram feitos em frascos de vidro de 60 ml. Após o preparo, os reatores foram lacrados com tampas de teflon e agitados em banho dubnoff a 25°C por 15 dias, até ocorrer o equilíbrio entre as duas fases (gasolina e água). Após este período as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 rpm, para separar o excesso existente nas duas fases. Somente a fase aquosa foi analisada. Dos frascos contendo a fase aquosa foram retirados 2 µl com uma seringa Hamilton e injetados em um aparelho CG 370 da CG Instrumentos Científicos, usando uma coluna de vidro de 18 pés x 0,25 polegadas preenchida com 10% de OV - 17 em Chromosorb Q 60/80 mesh.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados foram estimados em mg/l para os três solutos benzeno, tolueno e xilenos, nos sistemas água-gasolina GCB e água-gasolina GP. Nas proporções 1:1; 1:2; 1:5; 1:10 e 1:20 de gasolina-água as frações de co-solvente (etanol) nestas proporções para o sistema água-gasolina GCB foram de 0,158; 0,0847; 0,0362; 0,0184 e 0,0093, respectivamente. No sistema água-gasolina GP, as solubilidades dos solutos permaneceram praticamente constantes.

Os resultados plotados nas figuras 1, 2 e 3 mostram um aumento na solubilidade dos solutos com o aumento da fração de volume do co-solvente. Na proporção de 1:20 de gasolina-água, a fração de volume de etanol era de 0,0093. Nesta proporção, as solubilidades dos BTX na amostra GCB excederam a solubilidade dos BTX na amostra GP em 26,8; 1,8 e 28,1% para o benzeno, tolueno e xilenos, respectivamente. Na proporção 1:1 a fração de volume de etanol era de 0,158. Nestas condições, o aumento das solubilidades dos BTX da amostra GCB em relação a amostra GP foram de 106,9; 91,8 e 140,7% para o benzeno, tolueno e xilenos.

Os dados experimentais foram utilizados para calibrar o modelo log-linear. A tabela 1 mostra os resultados dos parâmetros de regressão dos BTX em função da fração de volume de

etanol. A energia de co-solvência ( $\beta$ ) foi determinada a partir dos BTX puros (Fernandes e Corseiul, 1996). Os resultados do modelo log-linear comprovam o efeito co-solvência mesmo para a menor fração de volume de etanol na fase aquosa testada, que foi de 0,0093. Com esta fração de volume de etanol, houve um aumento da solubilidade aquosa dos solutos de 1,5; 2,8 e 3,6% para o benzeno, tolueno e xilenos, respectivamente, enquanto que, com 0,158 (fração máxima de volume de etanol aquoso analisado neste estudo), o aumento da solubilidade dos solutos foram de 26,8; 58,4 e 83,1% para o benzeno, tolueno e xilenos. O efeito co-solvência foi maior para o composto mais hidrofóbico os xilenos, seguido pelo tolueno e benzeno.

Os resultados deste estudo indicaram que o etanol pode ser uma ameaça às águas subterrâneas de abastecimentos, por causa de sua habilidade em aumentar a concentração inicial dos contaminantes a partir de um derramamento ou escapamento de tanques de armazenamento de combustível para o lençol freático. Provavelmente, plumas de BTX terão concentrações muito maiores em derramamentos de gasolina misturada com etanol do que em derramamentos de gasolina pura.

Tabela 1. Parâmetros de Regressões

Parâmetros	Benzeno	Tolueno	o-Xileno
b	0,6526	1,2646	1,6624
Log Kow	2,13	2,73	3,12
a	1,02	1,02	1,02
b	-1,52	-1,52	-1,52

Figura 1. Efeito do etanol na solubilidade do benzeno.

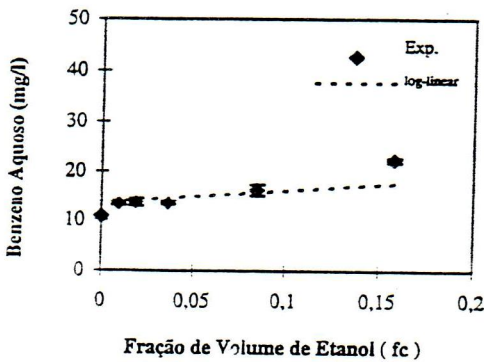


Figura 2. Efeito do etanol na solubilidade do tolueno.

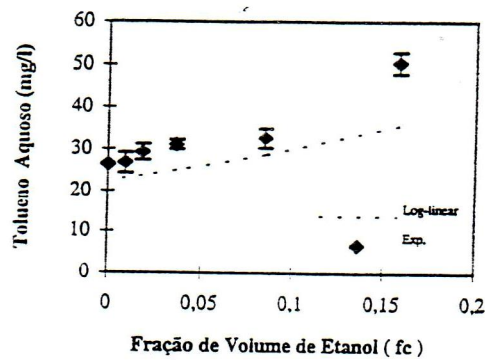
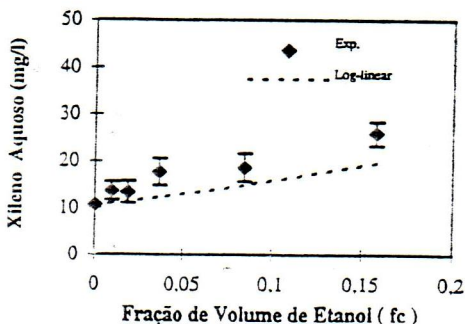


Figura 3. Efeito do etanol na solubilidade dos xilenos.





### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARKER, J.F.; HUBBARD, C.E.; LEMON, L.A. (1990) Houston, TX, October 31 November 2, 13p.
- BANERJEE, S. & YALKOWSKY, S.H. (1988) Analytical Chemistry, 60:2153-2155.
- FERNANDES, M. & CORSEIUL, H.X (1996) 3º Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (SIBESA), Gramado, junho/96.
- HOWARD, P.H (1990) Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Vol. I and II, Lewis Publishers, Inc, Chelsea, MI.
- PINAL, R.; RAO, S.C.; LEE, L.S.; CLINE, P.V. (1990) Environmental Science and Technology. 24:639-647.
- RAO, P.S.C. (1989) International Association on Water Pollution Research and Control, Stanford, CA. July 23-26.
- SIENKO, M. & PLANE, R. (1961) Chemistry, Second Edition, International Student Edition.
- YALKOWSKY, S.H. & ROSEMAN, T. (1981) "In Techniques of Solubilization of Drugs." Yalkowsky, S.H., Ed. Marcel Dekker, Inc: New York, pp. 91-134.

**AGRADECIMENTOS:** Ao CENPES e CNPq pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento do trabalho.