



**FOTOCATÁLISE: TRATAMENTO ALTERNATIVO PARA ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS BTEX**

**PHOTOCATALYSIS: ALTERNATIVE TREATMENT FOR BTEX
CONTAMINATED UNDERGROUND WATERS**

Marcus Vinícius Cavalcanti Gandolfi¹

Wesley Pontes²

RESUMO: Devido ao caráter transformador da ocupação urbana pode haver contaminações de áreas ocupadas. Uma área contaminada é definida como um local ou terreno onde tenham sido depositado, acumulado, armazenado, enterrado ou infiltrado de forma acidental ou até mesmo pela natureza qualquer material, resíduo ou substância que promova poluição ou contaminação. Por meio da revisão bibliográfica foi constatado o elevado número de áreas de distribuição de combustíveis contaminadas por moléculas orgânicas que formam a gasolina e outros derivados de petróleo denominados BTEX (benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos). Estes compostos apresentam elevada toxicidade e comprometem a qualidade de águas subterrâneas. Como a maioria dos métodos de tratamento disponível no mercado apenas concentra e transfere os contaminantes para outro meio é necessário aplicar um processo de degradação destes contaminantes. Deste modo os processos oxidativos avançados (POA) são uma alternativa com elevada eficiência de fotodegradação destes contaminantes a moléculas inertes garantindo a qualidade da água subterrânea destinada ao abastecimento da população.

Palavras-chave: Contaminação; águas subterrâneas; combustíveis; BTEX; fotocatalise.

¹ Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo - Fatec Araçatuba

² Centro Universitário Toledo – UniToledo Araçatuba

ABSTRACT: Due to the transformative character of urban occupation there may be contaminations of occupied areas. A contaminated area is defined as a location or land where it has been accidentally deposited, accumulated, stored, buried or infiltrated or even by nature any material, residue or substance that promotes pollution or contamination. Through the bibliographic review the high number of fuel distribution areas contaminated by organic molecules that make up gasoline and other petroleum products called BTEX (benzene, ethylbenzene, toluene and xylenes) were contacted. These compounds present high toxicity and compromise the quality of groundwater. As most treatment methods available on the market only concentrate and transfer the contaminants to another medium it is necessary to apply a degradation process of these contaminants. In this way the advanced oxidative processes (POA) are an alternative with high efficiency of photodegradation of these contaminants to inert molecules guaranteeing the quality of groundwater destined to supply the population.

Keywords: Contamination; groundwater; fuels; BTEX; photocatalysis.

1. INTRODUÇÃO

Com a implantação de postos de combustíveis em diversas áreas do país é importante garantir o cumprimento das normas para prevenir o vazamento de substâncias que poluem o solo e as águas subterrâneas. Em caso de contaminações o desenvolvimento de processos com alta capacidade de degradação destes compostos mitigam os impactos ambientais e garantem a manutenção dos recursos naturais.

O aproveitamento de águas subterrâneas, resultantes do ciclo hidrológico é possível quando estão garantidas as características físicas, químicas e biológicas que constituem o índice de qualidade da água (IQA). A exploração racional em conjunto com qualidade ideal para consumo garante a disponibilidade da água potável para futuras gerações (PHILIPPI JUNIOR et al. 2004).

Devido ao caráter transformador da ocupação urbana pode haver contaminações de áreas ocupadas. Uma área contaminada é definida como uma área, local ou terreno onde tenham sido depositado, acumulado, armazenado, enterrado ou infiltrado de forma acidental ou até mesmo pela natureza qualquer material, resíduo ou substância que promova poluição ou contaminação. No estado de São Paulo foram registradas 5942 áreas

contaminadas até dezembro de 2017, que oferecem risco a saúde além de comprometimento da qualidade de recursos hídricos e ao solo bem como outros danos provocados ao meio ambiente (CETESB, 2017).

Algumas vezes os contaminantes podem ser lançados diretamente nos corpos receptores ou devido ao ciclo hidrológico afetarem as características físicas, químicas e biológicas que prejudicam a utilização de águas subterrâneas para o abastecimento doméstico ou demais utilizações.

Gasolina e derivados do petróleo são contaminantes formados por moléculas orgânicas denominadas BETX (benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos). Estes compostos apresentam elevada toxicidade e comprometem a qualidade de águas subterrâneas. A contaminação por grupo de substâncias em postos de combustíveis pode ocorrer devido a vazamentos superficiais ou por meio de vazamentos subterrâneos, com maior dificuldade de detecção e remediação.

A remediação e monitoramento de contaminantes no solo e na água é realizado no estado de São Paulo conforme regulamentações da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb). Vários métodos de tratamento estão regulamentados e disponíveis no mercado para diferentes passivos ambientais. Entretanto algumas destas formas de remediação apenas realocam os contaminantes concentrados ou simplesmente os transferem para a atmosfera.

Processos oxidativos avançados (POA) são uma alternativa a simples remoção dos BTEX em águas subterrâneas. A aplicação do POA na remediação da contaminação de águas subterrâneas em postos de combustíveis está na elevada eficiência de degradação destes contaminantes à moléculas inertes. Como o processo pode ser promovido por um fotocatalisador heterogêneo irradiados por lâmpadas comuns o custo de montagem de uma unidade é irrisório quando comparado a outros métodos de tratamento destes compostos.

O fomento ao desenvolvimento científico tecnológico apresenta uma nova forma de remediação da contaminação de águas subterrâneas com BTEX. Devido à elevada incidência destas contaminações em postos de combustíveis conforme informações obtidas por meio da revisão bibliográfica a aplicação de POA apresenta grande relevância para garantir a qualidade da água.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A região de Araçatuba abrange 42 municípios e uma população de aproximadamente 764 mil habitantes concentrados em áreas urbanas. Na maioria dos municípios há captação exclusivamente de águas subterrâneas dos aquíferos Bauru e Serra Geral sendo responsáveis pelo abastecimento de 61% da população (Cetesb, 2016). Mesmo com o tratamento de 96% de esgotos os principais contaminantes da região são nitratos e cromo.

Os nitratos são compostos oriundos do estágio final de decomposição de matéria orgânica. Tem origem em vazamentos da rede de esgotos, fossas sépticas e lançamento de efluentes sem tratamento em centros urbanos. Podem ser resultantes da aplicação indiscriminada de fertilizantes e outros insumos aplicados em lavouras. Além de compostos nitrogenados podem estar associados contaminantes microbiológicos tais como: bactérias patogênicas, vírus e protozoários (CETESB, 2016).

A presença de cromo em águas subterrâneas na região pode ser explicada pela presença deste material no solo da região. Com a lixiviação e ao pH alcalino da água subterrânea há o aumento da concentração deste material nos aquíferos relacionados. Outra possível fonte é a contaminação gerada por atividades industriais principalmente aos curtumes. Pode ocorrer a disposição incorreta de sobras de couro por indústrias de calçados e vestuário espalhadas no interior de todo o estado (CETESB, 2016).

Em 2017 foram contabilizadas 5942 áreas contaminadas no estado de São Paulo. A distribuição destas áreas por atividade desenvolvida é apresentada na figura 1. Assim 72% das áreas contaminadas são destinadas a postos de combustíveis. Na maioria dos casos a contaminação é originada por: vazamentos antigos e não relatados, derramamentos, vazamentos de tanques de armazenamento e tubulações (CETESB, 2017). São adotadas com medida de prevenção a substituição dos tanques em um menor tempo, adoção de materiais mais resistentes para a confecção das tubulações e monitoramento constante de vazamentos. Deste modo são distribuídos poços de amostragem na área do empreendimento para monitorar a concentração de contaminantes no solo e na água subterrânea.

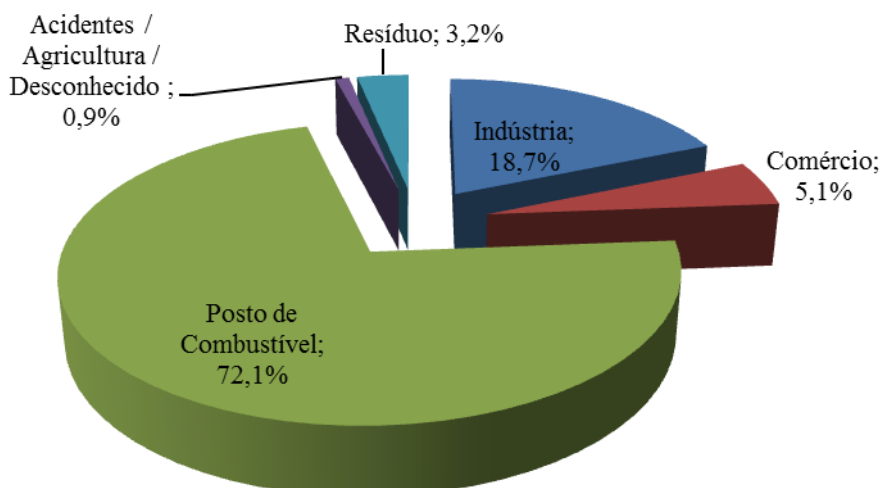


Figura 1 - Distribuição de áreas contaminadas por atividade, 2017.

O número de áreas contaminadas pode ser maior que o relatado pelos órgãos ambientais visto que parte dos postos sem a licença ambiental como apurado por Machado e Ferreira (2007) para a cidade de Goiânia – GO. A licença ambiental inclui estudos sobre a implantação, construção e controle de operação para diminuir impactos ambientais em atividades que possam gerar passivos ambientais. É dividida em três partes: licença prévia, licença de instalação e licença de operação.

Nestas áreas pode haver a liberação de contaminantes que compreendem os compostos orgânicos voláteis presentes na gasolina e no óleo diesel. Dentre estas substâncias as mais comuns são: benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos. Este grupo, também chamado de BTEX, pode contaminar as águas subterrâneas devido à percolação no solo. A presença do etanol anidro adicionado à gasolina age como cosolvente do BTEX agravando a contaminação da água.

No estado de São Paulo a concentração destes hidrocarbonetos na água subterrânea foi revista no ano de 2014 e apresenta uma maior tolerância a presença de etilbenzeno, tolueno e xilenos. Os valores orientados e apresentados na tabela 1 correspondem aos valores orientados atualizados (CETESB, 2016).

Tabela 1 - Valores orientados para intervenção em águas subterrâneas no estado de São Paulo.

Hidrocarbonetos Aromáticos	Concentração ($10^{-6}g \cdot L^{-1}$)	
	2005	2016
Voláteis		
Benzeno	5	5

Tolueno	170	700
Etilbenzeno	200	300
Xilenos	300	500

Fonte: Cetesb, 2014.

Brito et al. (2005), analisaram amostras de águas subterrâneas de cerca de 600 postos de distribuição de combustíveis espalhados em 16 estados brasileiros. Em aproximadamente 40% das amostras foram detectados valores de alguns dos compostos orgânicos voláteis acima dos padrões (valores orientados até 2005 apresentados na tabela 1) e indicou que as não conformidades nas concentrações de benzeno, tolueno e xilenos, ocorrem em todos os estados. O acompanhamento constante em distribuidores e postos de combustíveis é necessário para prevenir contaminações e agilizar as intervenções para descontaminação das áreas identificadas.

Com o intuito de promover uma melhor avaliação dos contaminantes presentes nas amostras do estado do Rio de Janeiro, Brito et al. (2005), constataram não conformidades em 31,2 % para a presença de benzeno, 10,7% das amostras para o tolueno e 14,5 % para os xilenos indicando que os BTEX são os contaminantes mais comuns desta atividade econômica.

Em estudo de Gerbara et al. (2013), foram coletadas amostras de 15 postos de combustíveis na região central de Campo Grande para a determinação de BETX. Como resultado, 50% dos postos apresentavam não conformidades quanto a concentração de BETX na água subterrânea. O benzeno foi o contaminante predominante e apresentou concentração média nas ocorrências de $980.10^{-6} \text{g L}^{-1}$. Devido ao potencial carcinogênico e a concentração em torno de 20 vezes maior que o limite estabelecido conforme a tabela 1 é necessário implementar medidas para a degradação deste contaminante com elevada eficiência.

Em avaliações de postos nas cidades de Canoa e Novo Hamburgo, no estado do Rio Grande do Sul, Palagi et al. (2010), verificaram índices elevados para o benzeno em parte das amostras. Foi possível observar gasolina em uma das amostras indicando a falta de monitoramento e preocupação com as questões de segurança ambiental das operações.

Para a cidade de Araçatuba existe apenas um estudo divulgado sobre a contaminação de solo e água subterrânea durante ações de licenciamento ambiental de um posto de combustível elaborado por Furtado et al. (2006). Foram detectados pontos de

contaminação do solo e água subterrânea em pontos de amostragem na área de abastecimento. Embora o estudo tenha concluído que a contaminação não tem origem no posto há a possibilidade de que vazamentos anteriores ou devido a infiltrações no pátio possam ter contribuído com a presença de não conformidades. Deste modo análises constantes de monitoramento podem contribuir para remediações mais eficazes.

Dentre as possíveis remediações Costa et al. (2009), comprovaram que a injeção controlada de nitrato em solos contaminados favorece a biodegradação dos BTEX e do etanol diminuindo o avanço da pluma de contaminantes.

Embora a maior presença de etanol na gasolina brasileira favoreça a utilização de combustível renovável há interações químicas, físicas e biológicas que podem restringir os métodos de remediações aplicáveis em casos de vazamentos do combustível no solo e água. Entretanto a baixa velocidade de biodegradação do etanol contribui para o deslocamento dos BTEX na pluma de contaminantes no solo e na água conforme trabalho de Schneider et al. (2002). Este fato pode contribuir para o aumento da extensão da contaminação e limitando ainda mais as técnicas de remediação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Embora existam outras técnicas de remediações aplicáveis no tratamento e recuperação de solo e água contaminadas por combustíveis muitas delas somente fazem a transferência do passivo. Ao injetar ar comprimido no solo ou água os poluentes são transferidos para a atmosfera. Ao concentrar os contaminantes em solventes ou filtros haverá a mudança dos BTEX para outra localidade eliminando apenas a contaminação da região inicial. Muitos postos (17 %) não apresentam nenhum tipo de remediações como constatado em estudo de Vasconcelos et al. (2014), para a cidade de São Bernardo do Campo.

Diante ao número de contaminações oriundas de vazamentos de combustíveis e a dificuldade de tratamento eficaz que não gere apenas uma relocação destes passivos há necessidade de desenvolver técnicas de degradação eficientes e de baixo custo. Desta maneira processos fotocatalíticos ou também denominados processos oxidativos avançados (POA) possibilitam a mineralização de contaminantes para compostos inócuos como CO₂, água e o heteroátomo presente na molécula inicial (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

No processo de fotocatalise um semiconductor é ativado devido a luz solar ou artificial devido a absorção de fótons na banda de valência (BV). Como a energia é superior ao “bandgap” há a promoção de um elétron para a banda de condução (BC) proporcionando a geração de um potencial elétrico suficientemente positivo gerando radicais OH^\cdot provenientes de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor conforme figura 2. O radical formado pode oxidar moléculas orgânicas e compostos tais como: alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes. (NOGUEIRA e JARDIM, 1998, AUGUGLIARO et al. 2012).

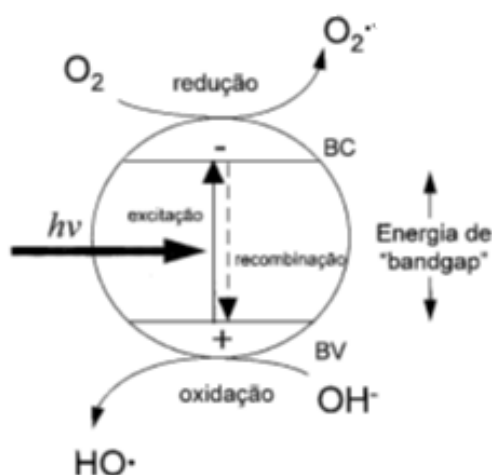


Figura 2 - Esquema atuação da partícula de um semiconductor.

Fonte: Nogueira e Jardim, 1998.

O esquema do aparato reacional normalmente empregado é apresentado na figura 3 e por ser compacto há possibilidade ao final da descontaminação ser transferido para outro ponto diminuindo os custos operacionais do processo. Neste fotoreator é possível utilizar lâmpadas com diferentes comprimentos de onda para avaliar a degradação dos contaminantes. Outras variáveis controladas são o tipo e concentração de catalisador aplicado, adição de oxigênio e controle de temperatura por meio de troca indireta de calor para evitar a evaporação de moléculas voláteis culminando em avaliações errôneas da eficiência do sistema (TIBURTIUS et al. 2005).

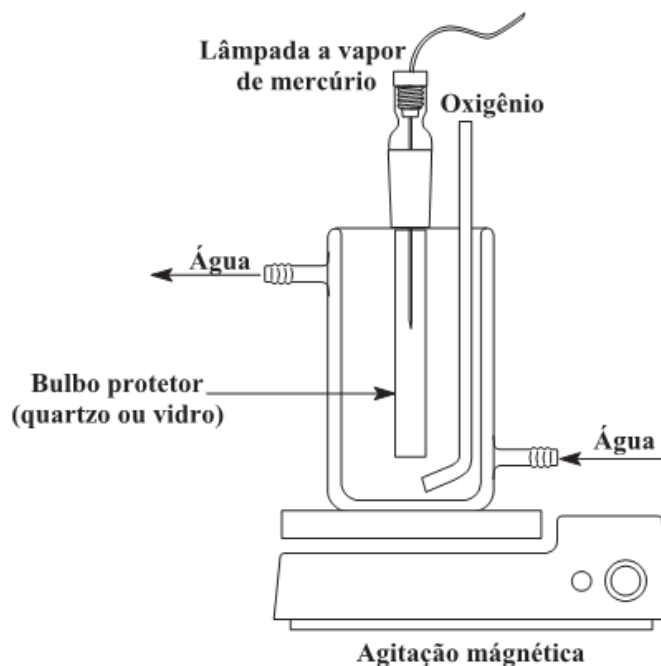


Figura 3 - Reator fotocatalítico.

Fonte: Tiburtius et al. 2005.

Os catalisadores empregados na fotocatalise podem estar dispersos ou imobilizados em um filme ou estrutura inerte para facilitar a remoção das partículas do efluente final. Em reator de recirculação conforme apresentado na figura 3, Donaire (2007), obteve degradação superior a 70% dos BTEX aplicando filmes imobilizados de TiO_2 e ZnO_2 irradiados por luz negra (emissão de UV com comprimento de onda próximos a luz visível entre 380 e 420 nm). Entretanto com este tipo de arranjo é difícil determinar perdas por evaporação e até mesmo o tempo necessário para adsorção inicial de solução pelo filme de catalisador.

Ferrari-Lima (2013), verificou uma degradação superior a 70% da concentração inicial de solução de BTX (benzeno, tolueno e xileno) decorridos 90 minutos de reações promovidas com catalisadores compostos por TiO_2 calcinados em diferentes temperaturas (320 e 500 °C). A maior conversão foi obtida utilizando a luz negra com irradiação de UVA. Desta maneira ocorre à sobreposição dos comprimentos de onda emitidos pela lâmpada (intensidade da radiação) com o espectro de adsorção do catalisador (sinal fotoacústico) como exemplificado na figura 4 para o catalisador composto por TiO_2 calcinado a 500 °C.

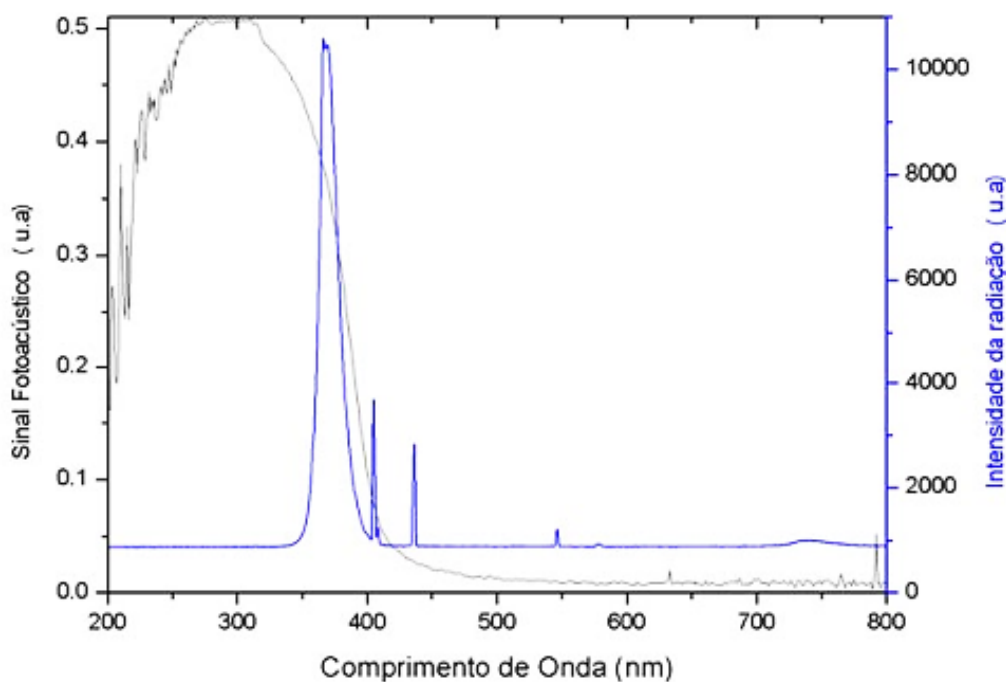


Figura 4 - Espectro de adsorção do catalisador sobreposto ao espectro de emissão da luz negra.

Fonte: Ferrari-Lima, 2013.

Com a elevada incidência de contaminações em postos de combustíveis por BTEX e como a maioria dos processos comerciais proporcionam medidas paliativas no tratamento das águas subterrâneas uma vez em vários destes processos envolvem a concentração e transferência dos agentes poluidores para outros meios (atmosfera, aterros industriais, etc) há o interesse em aplicar os processos de fotodegradação para a oxidação das moléculas contaminantes até compostos inertes (AUGUGLIARO et al. 2012).

O emprego de catalisadores compostos por TiO_2 na fotodegradação de efluentes contendo BTEX e etanol devem ser explorados visto os resultados promissores e a possibilidade de ser aplicado no tratamento das águas subterrâneas em postos de combustíveis.

4. CONCLUSÕES

A contaminação de águas subterrâneas por compostos presentes na gasolina (BTEX) ocorre em várias regiões do país conforme informações obtidas por meio da revisão bibliográfica. Como a maioria dos processos comerciais proporcionam medidas paliativas os processos de fotodegradação para a oxidação das moléculas contaminantes até

compostos inertes apresentam elevada eficiência e baixo custo. O uso de TiO_2 como fotocatalisador resulta na degradação em um grande conjunto de moléculas dentre as quais fazem parte os BTEX. Com isso haverá a manutenção da qualidade das águas subterrâneas garantindo seu valor estratégico para o abastecimento da população urbana.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AUGUGLIARO, V., BELLARDITA, M., LODDO, V., PALMISANO, G., PALMISANO, L., YURDAKAL, S., Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO_2 in heterogeneous photocatalysis, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, pp. 224– 245, 2012.

BRITO, F. V., OLIVEIRA, A. S., NEVES, H. C., AZEVEDO, J. A. T., BHERING, D. L., REIS, S. M., MACHADO, M. C. S., AZEVEDO, G. C., CARVALHAES, G. K., **Estudo da contaminação de águas subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil**. In anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.

CETESB, **Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo**. Diretoria de Controle e Licenciamento Ambiental, 2017.

CETESB, **Qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo 2013-2015, 2016**. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/publicacoes-e-relatorios/> >

CETESB, **Decisão de Diretoria nº 0256/2016/E, de 22 de novembro de 2016**. Acesso dia 15/02/2018. Disponível em: http://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/tabela_vos_2016_site.pdf

COSTA, A. H. R., NUNES, C. C., CORSEUIL, H. X., Biorremediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina e etanol com uso de nitrato, **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 2, pp. 265-274, 2009.

DONAIRE, P. P. R., **Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatalise heterogênea**, Tese de Doutorado da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil, 2007.

ESPINOLA, J. S., **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água**, Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil, 2010.

FURTADO, Z. N. C., OLIVEIRA, J. N., LOLLO, J. A., **Investigação confirmatória de contaminação do subsolo por hidrocarbonetos em um posto de combustível em Araçatuba-SP**, In anais do XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Curitiba – PR, 2006.

GEBARA, S. S., RÉ-POPPI, N., NASCIMENTO, A. L. C. S., RAPOSO JUNIOR, J. L., Métodos para análises de HPA e BTEX em águas subterrâneas de postos de revenda de combustíveis: um estudo de caso em Campo Grande, MS, Brasil, **Química Nova**, V. 36, n. 7, pp. 1030-1037, 2013.

HELENO, F. H., LIMA, A. C., AFONSO, R. J. C. F., COUTRIM, M. X., Otimização e validação de métodos analíticos para determinação de BTEX em água utilizando extração por *headspace* e microextração em fase sólida, **Química Nova**, v. 33, n. 2, pp. 329-336, 2010.

MACHADO, F. H., FERREIRA, O. M., **Postos de combustíveis: quantificação e qualificação da atividade no município de Goiânia**, Trabalho de Conclusão de Curso; (Graduação em Engenharia Ambiental) - Pontifícia Universidade Católica de Goiás, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F., A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, **Química Nova**, v. 1, n. 21, pp 69-72, 1998.

PHILIPPI JUNIOR A., ROMÉRO M. A., BRUNA, G. C., Curso de Gestão Ambiental, Barueri – SP: Manoele, 2004.

SCHNEIDER, M. R., AMORIM, A. P. O., CORSEUIL, H. X., **Avaliação dos métodos para determinação dos coeficientes de biodegradação dos compostos BTEX e etanol em águas subterrâneas contaminadas por gasolina**. In: XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2002, Florianópolis-SC. Anais do XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. São Paulo - SP: Dream Art Produções Ltda., v. 1, pp. 1-11, 2002.

VASCONCELOS, B. S., SANTOS, M. L. L. M., VILELA, M. M. O. P., CARVALHO, T. D., FONSECA, F. L. A., SILVA, O. R., JUNQUEIRA, V. B. C., AZZALIS, L. A., SOLDÁ, P. L., Áreas contaminadas por postos de combustível e medidas de remediação no município de São Bernardo do Campo, **Saúde e Meio Ambiente**, v. 3, n. 1, pp. 73-78, 2014.