

PREPARAÇÃO DE ROTINA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE BENZENO, TOLUENO E XILENO (BTX) NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE PORTO VELHO, RONDÔNIA

ROUTINE ANALYTICAL PREPARATION FOR DETERMINATION OF BENZENE, TOLUENE AND XYLENE (BTX) IN GROUNDWATER OF PORTO VELHO, RONDÔNIA

Jamile Mariano Macedo^{1*}, Mariza Gomes Reis², Wanderley Rodrigues Bastos³

1. Mestre em Desenvolvimento Regional. Doutoranda em Química de Produtos Naturais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Docente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia (IFRO), Porto Velho-RO, Brasil.

2. Doutora em Química. Pesquisadora do AgResearch Limited - Ruakura Research Centre, AgResearch, Nova Zelândia.

3. Doutor em Ciências Biológicas (Biofísica Ambiental). Docente do Departamento de Química, Universidade Federal de Rondônia (UNIR), Porto Velho-RO, Brasil.

* Autor Correspondente: jamile.macedo@ifro.edu.br

Recebido: 30/10/2015; Aceito 28/11/2015

RESUMO

Os aquíferos subterrâneos apresentam-se como uma alternativa abundante e barata para o abastecimento de água, principalmente em regiões onde a rede de abastecimento é precária. Uma das formas mais comuns de contaminação desses mananciais é através do vazamento de tanques de armazenamento de combustíveis, que em sua maioria foram instalados na década de 70 e 80, após a fase do chamado “Milagre brasileiro”, quando o consumo de combustível no país atingiu o seu ápice. O fato é que os mesmos têm vida útil de aproximadamente 25 anos, e visto que esses derivados de petróleo apresentam em sua composição BTXs (Benzeno, Tolueno e Xilenos), hidrocarbonetos aromáticos bastante solúveis e de toxicidade significativa, além de outros aditivos de combustíveis, com potencial corrosivo; esses tanques já apontam sinais de corrosão e vazamento. No caso da cidade de Porto Velho, um problema dessa natureza teria um caráter mais grave, visto que o município apresenta uma rede de saneamento bastante precária, e grande parte da população utiliza para fins de abastecimento, poços do tipo “Amazonas”, que são os primeiros indicadores de um vazamento. Dessa forma, esse trabalho realizou o monitoramento dos poços “Amazonas” do município de Porto Velho, a fim de verificar se há presença de BTXs; principais contaminantes de derivados de petróleo, através da otimização do Método EPA-8260 B, com o auxílio de um Cromatógrafo a gás da Analítica acoplado a um Espectrômetro de Massas e um *Purge and Trap* da Tekmar. Foi encontrada presença de BTX nas amostras próximas de empresas de distribuição de combustíveis. A análise qualitativa confirmou a presença principalmente de Tolueno e Xilenos.

Palavras-chave: BTXs, poços residenciais, águas subterrâneas e Amazônia.

ABSTRACT

The underground aquifers present themselves as an alternative to cheap and abundant water supply, especially in regions where the network of supply is precarious. One of the most common forms of contamination of water sources is through leakage from storage tanks of fuel, which mostly were installed in the 70 and 80, after the phase of the so-called "Brazilian miracle" when the fuel

consumption in the country reached its apex. The fact is that they have useful life of approximately 25 years, and since these oil derivatives in its present composition BTXs (Benzene, Toluene and Xilenes), aromatic hydrocarbons very soluble and significant toxicity, and other additives for fuels, with the potential corrosive; those tanks already show signs of corrosion and leakage. In the case of the city of Porto Velho, a problem of this nature would have a more serious character, since the municipality introduced a network of very poor sanitation, and much of the population uses for the purposes of supply, wells of the "Amazon", which are the first indicators of a leak. Thus, this work is aimed at monitoring the wells "Amazon" in the municipality of Porto Velho, in order to check for presence of BTXs; main contaminants of oil through the optimization of EPA Method B-8260, with the aid of Gas Chromatography the Analytical coupled to a Spectrometer of Masses and a Purge and Trap of Tekmar.

Keywords: BTXs, residential wells, groundwater and Amazon

1. INTRODUÇÃO

Ao abordar sobre o estudo das águas, inicialmente vem à tona a idéia de grandes mananciais, como o rio Amazonas, dentre inúmeras outras fontes conhecidas de águas superficiais. No entanto, apesar da imensidão destes ecossistemas aquáticos visíveis a olho nu, mais de 97% da água doce disponível em nosso planeta para uso pelo homem é a subterrânea [1,2]. Em muitas partes do planeta a água subterrânea é a principal fonte de abastecimento para o uso doméstico, agrícola e industrial. No mundo, cerca de 1,5 bilhão de pessoas dependem das águas subterrâneas. Estima-se que, na América Latina, 150 milhões utilizam o recurso subterrâneo³. Focalizando o caso do Brasil (detentor de 8% das águas doces do mundo), calcula-se que existam 112 bilhões de m³ de água subterrânea. Por volta de 35 a 40% da população brasileira deve fazer uso do recurso [4,5].

Em geral, as águas subterrâneas são potáveis e dispensam tratamento prévio, pois os processos de filtração e depuração do subsolo promovem a purificação da água durante a sua percolação no meio, tornando-se uma fonte potencial de água de boa qualidade e baixo custo, podendo sua exploração ser realizada em áreas rurais e urbanas [6].

Ela é barata porque possui qualidade naturalmente adequada e ocorre espalhada por extensas áreas. Ela permanece disponível durante os períodos de seca, devido aos grandes volumes armazenados na subsuperfície. A água subterrânea tem se tornado uma fonte alternativa de abastecimento de água para o consumo humano. Isto é devido tanto à escassez quanto à poluição das águas superficiais, tornando os custos de tratamento, em níveis de potabilidade, cada vez mais elevados [7,8].

Dada a importância desta fonte, há uma crescente preocupação no tocante à manutenção da qualidade da mesma, já que essa integridade, além de fortemente

ameaçada pela presença de tanques de combustível subterrâneos, depende também das atividades exercidas em superfície.

O presente trabalho visou a otimização do Método Analítico da United States Protection Agency (USEPA) 8260 B⁹, utilizado para efetuar a análise de águas contaminadas por Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), nesse trabalho, especificamente os BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno), presentes em derivados de petróleo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

- a) **Equipamento:** Todos os ensaios foram feitos no CG acoplado ao Espectrômetro de Massas da Thermo® e no Purge and Trap da Teledyne TEKMAR®.
- b) **Reagentes:** Benzeno (Quimibrás, Rio de Janeiro – RJ/ Brasil), tolueno (Vetec, Rio de Janeiro – RJ/ Brasil), xileno (mistura de isômeros, F. Maia, Brasil) e Metanol bidestilado (Merck, Rio de Janeiro-RJ/ Brasil), usado como solvente.
- c) **Amostras:** As amostras analisadas foram volumes de 60 mL de água proveniente de poços residenciais e de simulações de contaminação no laboratório.

- d) **Outros:** Frascos de vidro âmbar de 60 ml com fundo reto (Samavidros), balões volumétricos de 25 e 100 ml com tampa de teflon (Vidrolabor), pipetas volumétricas e graduadas de 2, 5 e 10 ml (Pyrex e Satelit), micropipeta de êmbolo ou pipeta à piston como é chamada cujo volume é regulável de 25 a 250 µl (IKA), Parafilm, seringa de hipodérmica 5 mL () e papel alumínio.

2.2 MÉTODOS

- a) **Método de preparo dos padrões:** As amostras foram preparadas a partir de um padrão de BTX em metanol, onde as massas dos BTX foram devidamente pesadas em balança analítica, e posteriormente, diluído em água, com concentração de 20 ppb. Eram então, armazenadas em frascos âmbar de 60 mL, com a boca revestida com papel alumínio, cheio até transbordar (para evitar headspace), lacrados com Parafilm® e então armazenadas em um refrigerador com temperatura de 4°C. Desses, era injetado no P&T, um volume de 5 mL com a seringa hipodérmica.
- b) **Condições cromatográficas:** As condições cromatográficas para os procedimentos convencionais foram: programação de temperatura da coluna:

35°C por 1min, 4°C/min até 100°C e em seguida ajustada uma rampa até 290°C; Detector a 250°C; Injetor entre 220°C e vazão de gás de arraste (He): 1,5mL/min e split 1:30.

c) **Ensaio:** Nessas condições, foram realizados ensaios com os padrões, e posteriormente, com algumas amostras de poços e igarapés da cidade, visando avaliar o limite de detecção do equipamento frente aos compostos analisados.

d) **Tempo para perda de voláteis:** A solução padrão foi estocada em doze frascos e monitorada durante catorze dias, conforme tabela 1:

Tabela 1. Referente ao tempo para perda de voláteis

Dias corridos	Triplicatas de amostras
1º dia	1º Trio
3º dia	2º Trio
7º dia	3º Trio
14º dia	4º Trio

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As primeiras análises consistiram em avaliar o tempo de retenção dos BTXs a partir da análise das soluções padrões. Segundo os cromatogramas obtidos, o tempo de retenção do Benzeno foi registrado entre 4,8 e 4,95 minutos; para o Tolueno, o tempo de retenção fixou-se em 8,8 minutos e no caso dos três isômeros do Xileno, o tempo de retenção registrado 14,3 minutos; 14,9 minutos e 15,9 minutos. o perfil cromatográfico dos BTX, bem como sua volatilidade estão presentes nos cromatogramas das Figuras 1, 2, 3 e 4, onde é perceptível a queda gradual dos isômeros de Xileno, ao longo dos três primeiros períodos.

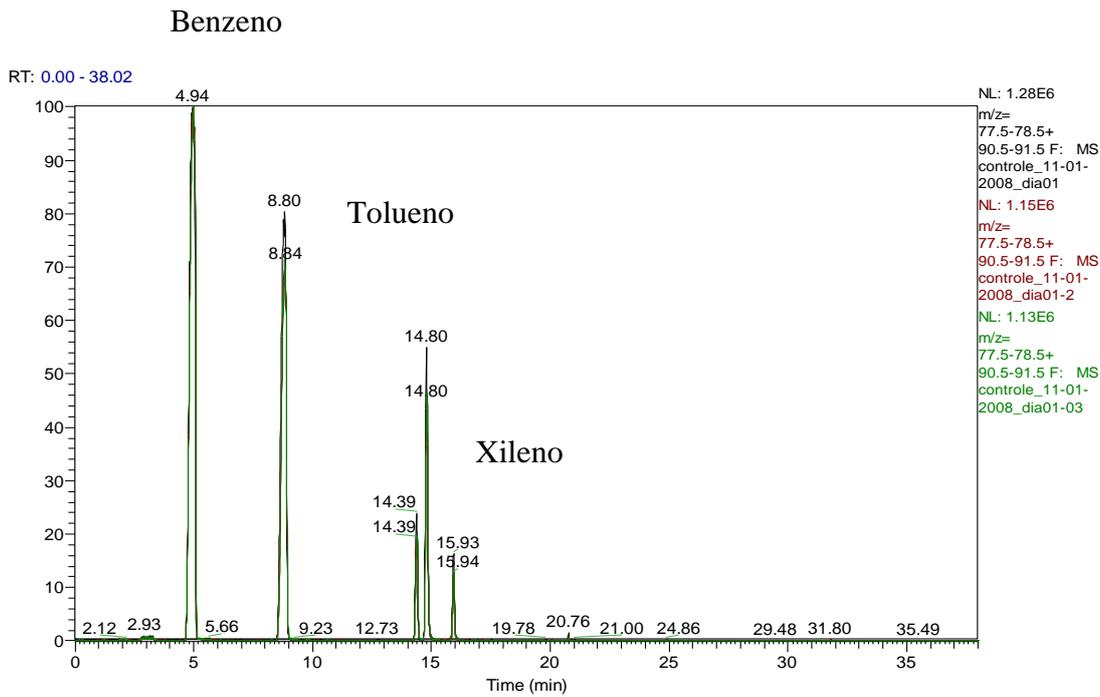


Figura 1. Cromatograma referente ao primeiro dia de monitoramento para perda de voláteis. Sobreposição das triplicatas.

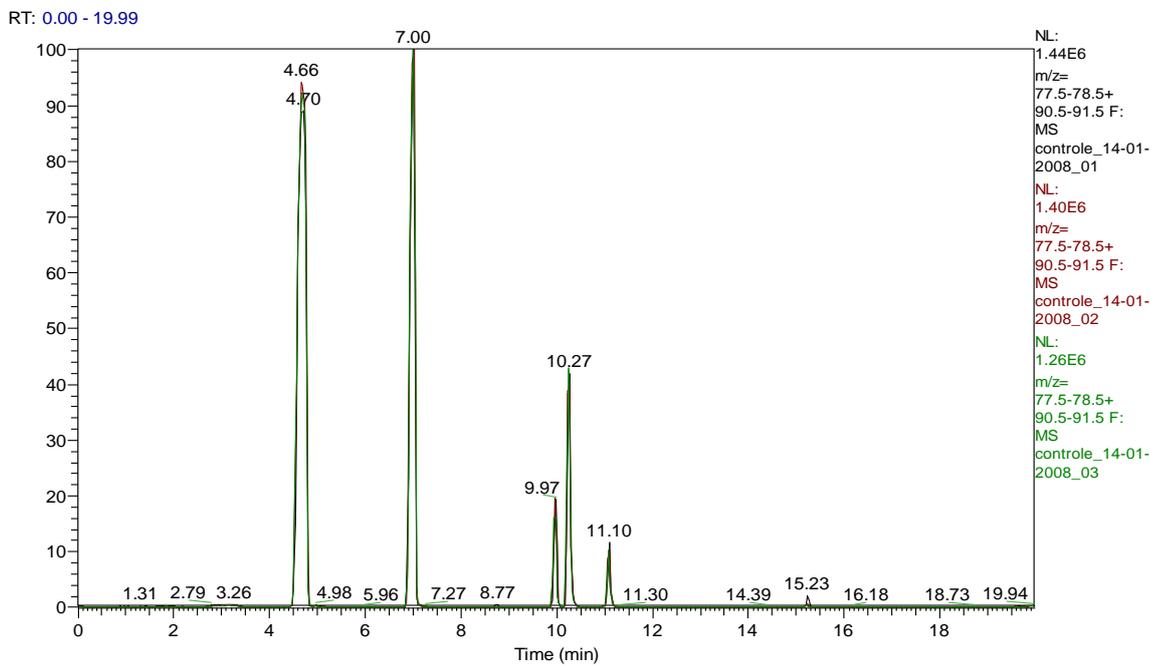


Figura 2. Cromatograma referente ao terceiro dia de monitoramento para perda de voláteis. Sobreposição das triplicatas.

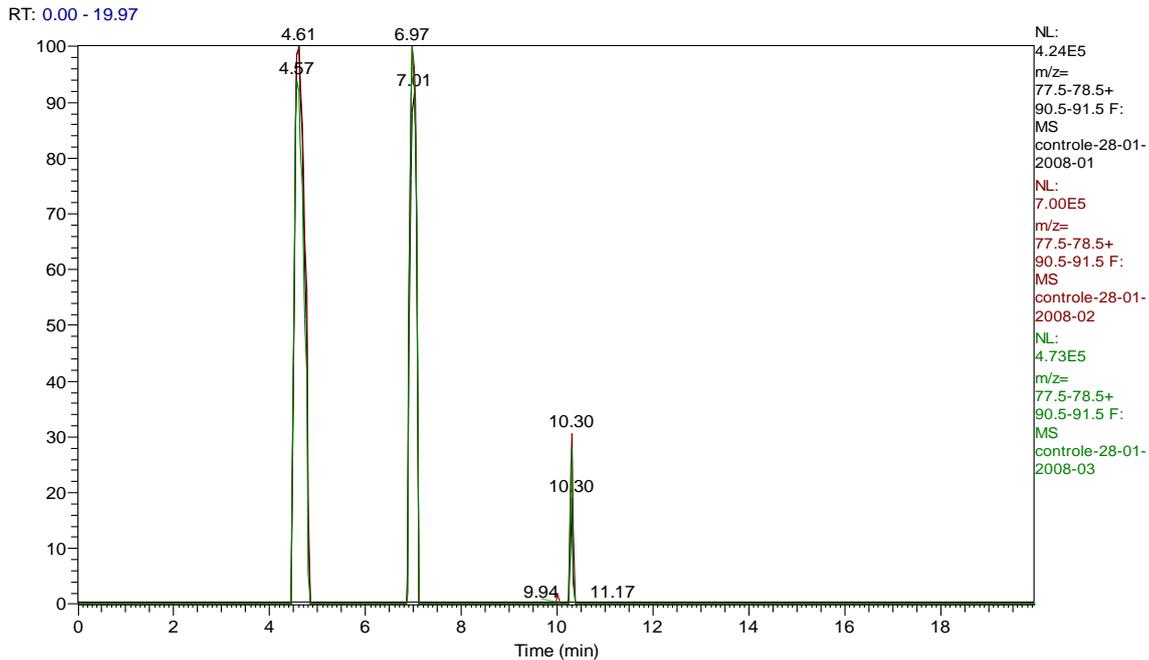


Figura 3. Cromatograma referente à primeira semana de monitoramento. Sobreposição das triplicatas.

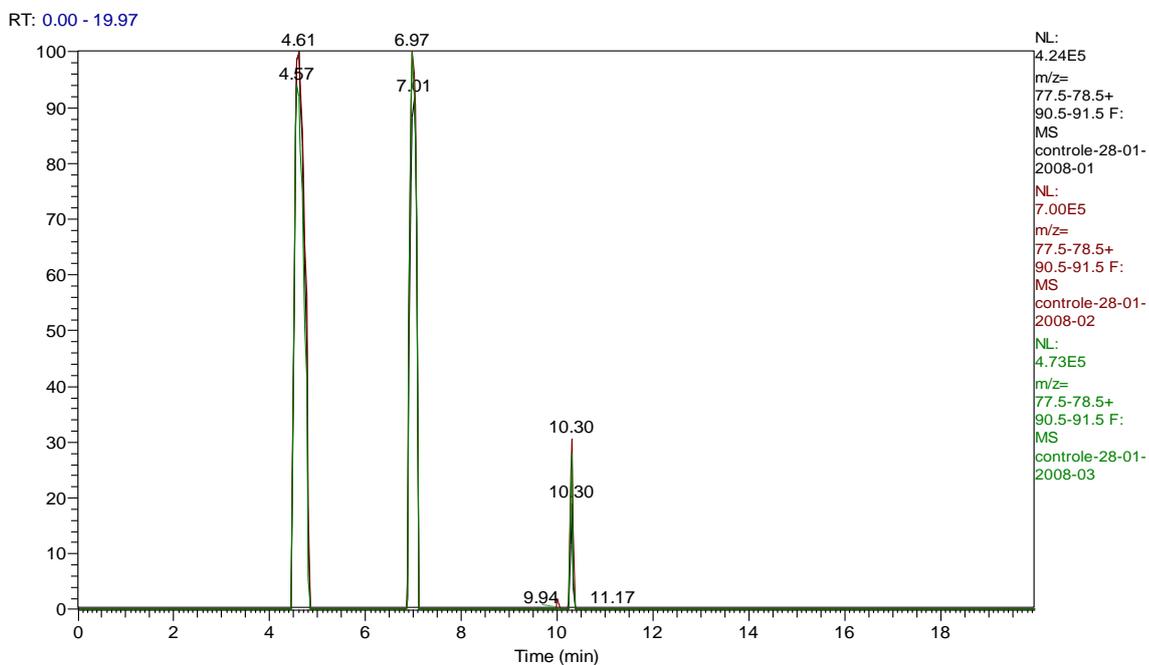


Figura 4. Cromatograma referente à segunda semana de monitoramento. Sobreposição das triplicatas. No terceiro pico (referente aos xilenos), nota-se que houve uma perda considerável do composto.

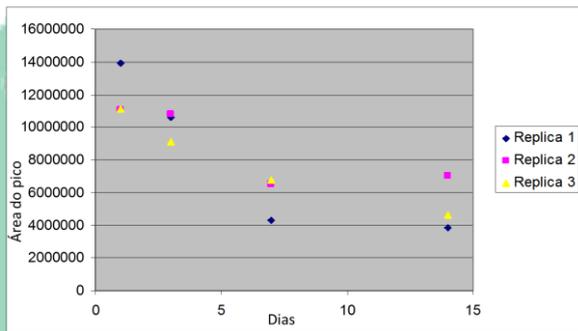


Figura 5. Reprodutibilidade das análises de BTX ao longo dos 14 dias. Réplica 1: Benzeno, Réplica 2: Tolueno, Réplica 3: Isômeros de Xileno.

A figura 5 representa o gráfico da reprodutibilidade do método. É possível observar que ao longo dos 14 dias de monitoramento, os pontos referentes às substâncias Benzeno e Tolueno apresentam perda gradual da concentração, nesta figura, representada pela área do pico. No entanto, os isômeros de Xileno apresentaram redução da área mais significativa para o mesmo período.

A figura 6 demonstra o declínio da curva da concentração dos BTX ao longo dos 14 dias, e ao fim deste tempo, parece iniciar certa linearidade na concentração destes compostos. Nesse caso, é necessário um monitoramento maior, de 28 dias, uma vez que tais substâncias podem entrar em equilíbrio químico, apresentando interconversão de uma estrutura em outra, momento em que o sistema matriz-solvente entra em equilíbrio.

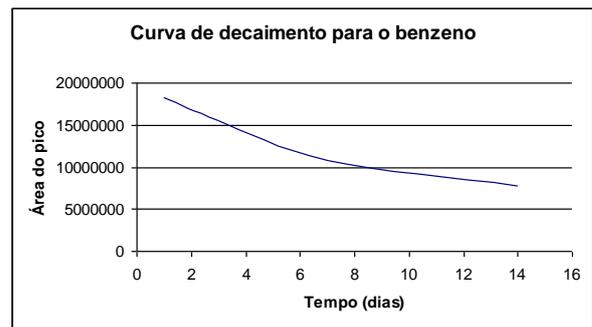


Figura 6. Curva de decaimento da concentração de BTX ao longo dos 14 dias de monitoramento.

Ajustadas as condições previstas no método EPA 8620, foram coletadas 68 amostras de água, sendo 13 provenientes de igarapés e 55 amostras de águas de poços, todos situados nos arredores de distribuidoras de combustíveis e, por conseguinte, das águas dos poços do tipo amazonas, dos moradores dessas regiões. As amostras foram coletadas e analisadas em um período de 24 horas, visto que era desconhecida a preservação dos contaminantes em um período superior a 24 horas. Essas amostras foram coletadas no período de agosto/2007 a março/2008. De acordo com os cromatogramas obtidos, 23% das amostras analisadas dos igarapés apresentaram presença de Toluenos e isômeros de xilenos (Figuras 7 e 8). Em contrapartida, das amostras analisadas dos poços, 31% apresentou presença de Toluenos e isômeros de xilenos (Figuras 9 e 10), e de acordo com a intensidade dos picos, as concentrações de Toluenos eram maiores que as dos isômeros de xileno.

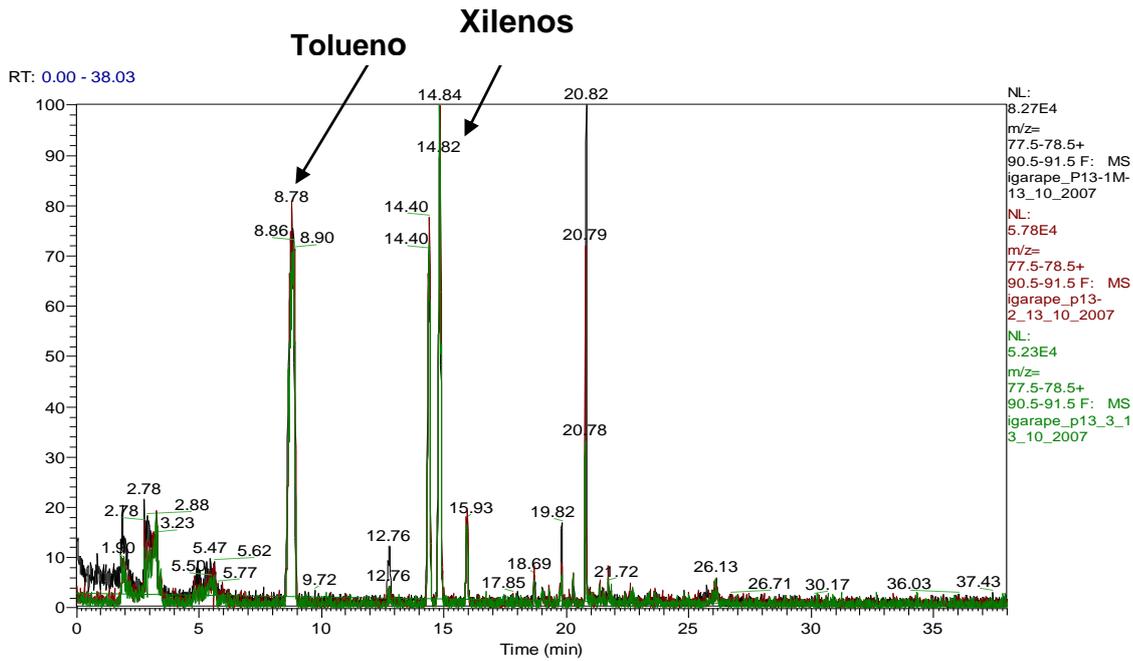


Figura 7. Cromatograma referente a amostra de igarapé com sobreposição de triplicatas. Presença de Tolueno e Xileno.

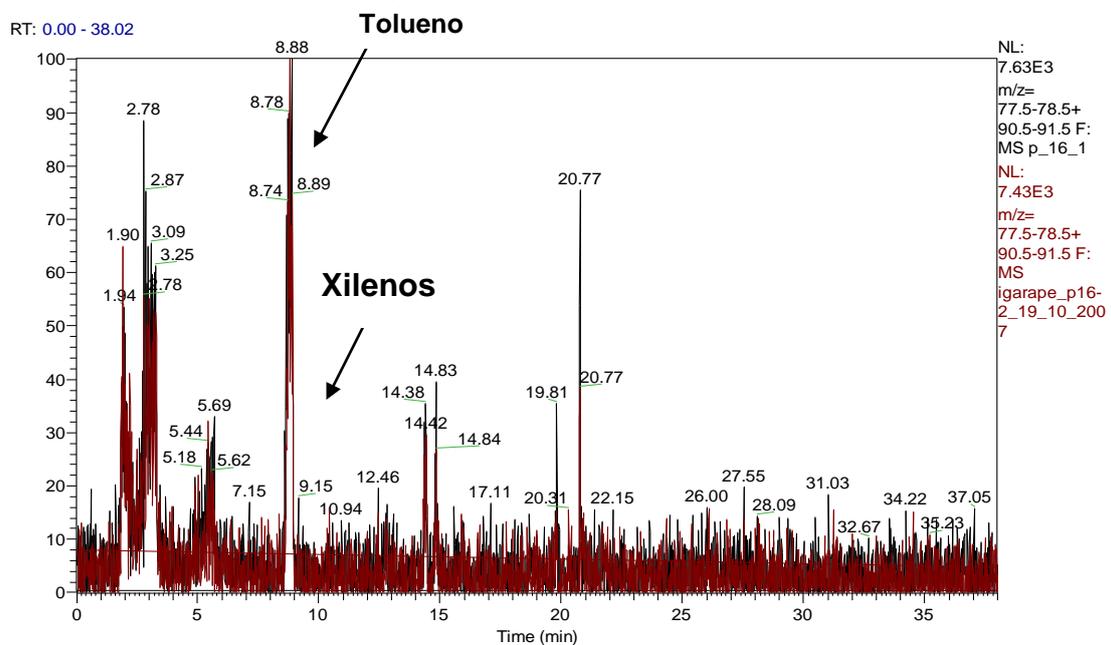


Figura 8. Cromatograma referente a triplicata de igarapé com presença de tolueno e xileno.

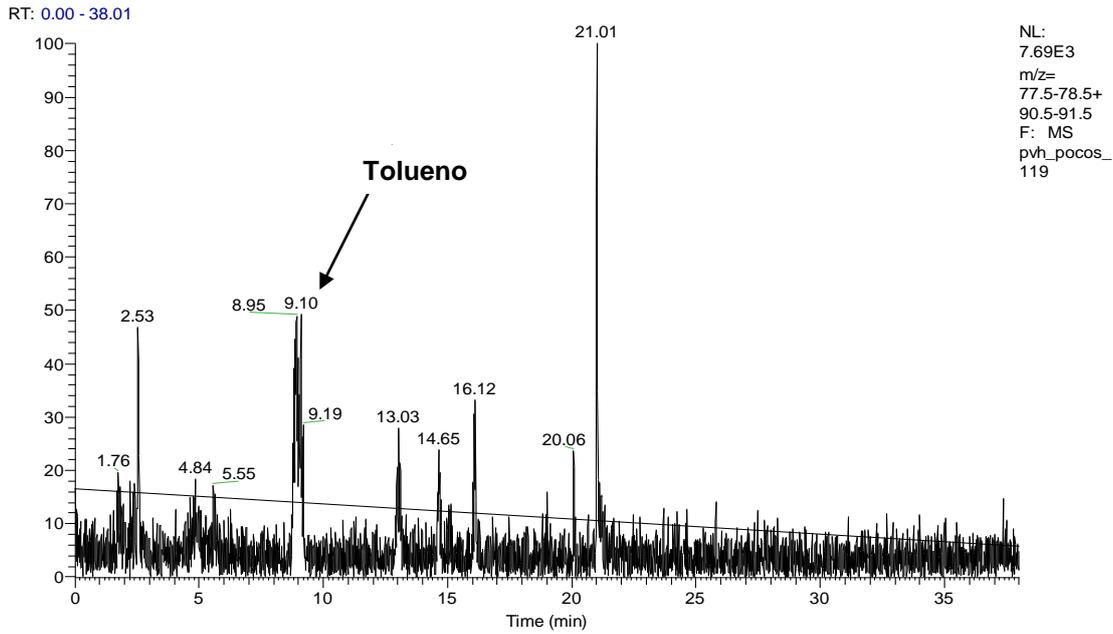


Figura 9. Cromatograma referente a amostra de poço com presença de benzeno e tolueno.

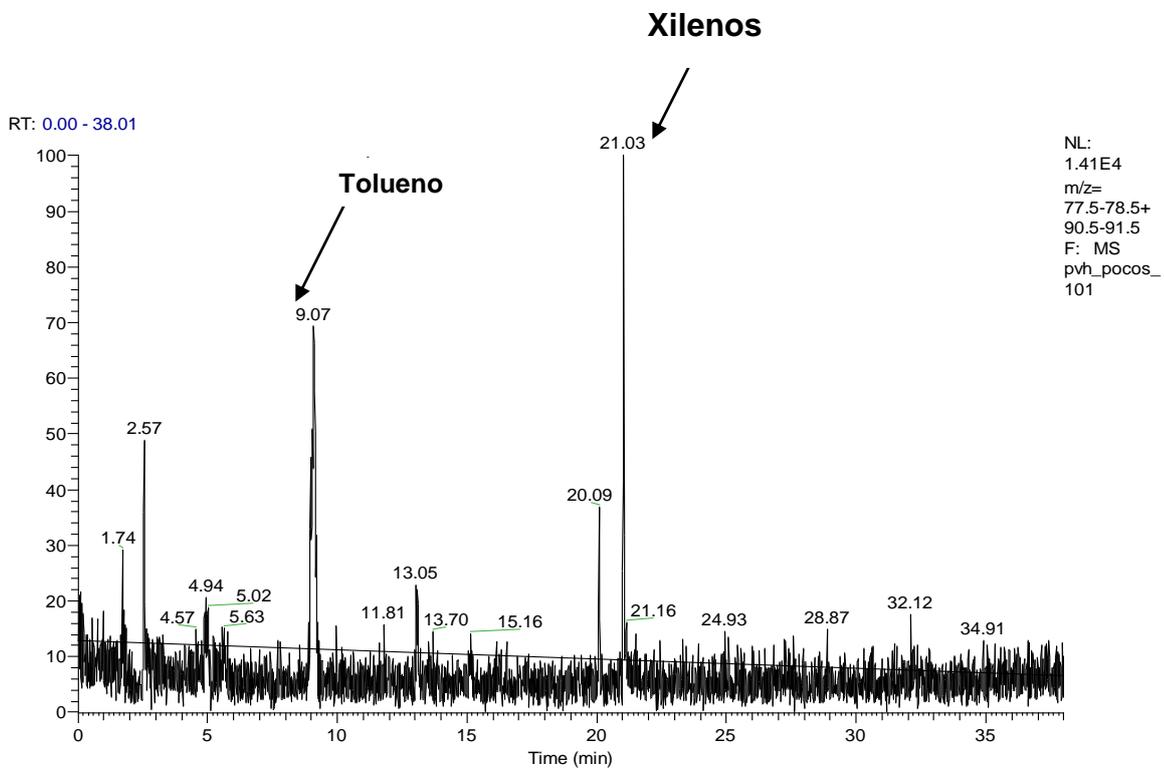


Figura 10. Cromatograma referente à amostra de poço.

De acordo com os resultados obtidos, foi possível detectar presença de Tolueno e Xileno nas amostras. Contudo, não é possível afirmar que estas concentrações estão dentro do limite permitido pelo Ministério da Saúde. Para isso serão necessários outros testes para a quantificação destas substâncias nas amostras.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos das amostras artificiais revelaram uma por evaporação significativa ao longo dos sete primeiros dias. Ainda assim, tem demonstrado uma evolução, no que diz respeito à confiabilidade do equipamento e no preparo das replicatas, graças à realização de sucessivos testes para verificar as limitações do mesmo. Com relação às análises cromatográficas de amostras provenientes da coleta, há indícios de contaminação por Tolueno e Xileno nos arredores das distribuidoras, a fim de confirmar se essas concentrações estão dentro dos limites estabelecidos na legislação vigente, a fim de verificar se as mesmas apresentam riscos à saúde da população e ao meio ambiente. Isso significa que as demais áreas devem ser monitoradas, principalmente nas proximidades de postos de combustíveis. Diante do exposto, é notável a necessidade de expandir as áreas de monitoramento e padronizar a metodologia para realizar a

quantificação das concentrações de BTX encontradas nas amostras.

Fomento: PIBIC/CNPq

Agradecimentos: As agências de fomento PIBIC/CNPq. Aos moradores que forneceram as amostras para o projeto e à equipe do Laboratório de Biogeoquímica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SCHNEIDER, R. M.; CORSEIUL, X. H.; MALAMUD, S. T. E. O intemperismo de fontes de contaminação e a análise de risco em locais contaminados por derramamento de gasolina e álcool. **22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. VI-131.
- [2] NOGUEIRA, J. M. F. MIKHAIL S. TSWETT: Um legado para a cromatografia moderna. *Química* 100. Jan/Mar 2006.
- [3] NAGATA, N.; BUENO, M. S. I.; ZAMORA, P. G. P. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. **Quím. Nova vol.** 24 no. 4, São Paulo July/Aug. 2001.
- [4] FORTE, J. E.; AZEVEDO, S. M.; OLIVEIRA, C. R.; ALMEIDA, R. Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho – Rondônia. **Quím. Nova**, vol. 30, no. 7, 1539-1544, 2007.
- [5] OLIVEIRA, L. I.; LOUREIRA, C.O. Contaminação de aquíferos orgânicos em Belo Horizonte: Avaliação preliminar. In: **X**

Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 1998.

[6] HIRATA, R.; A.V. SUHOGUSOFF. **Águas subterrâneas: um importante recurso que requer proteção.** Instituto de Geociências da USP. Disponível em <<http://www.igc.usp.br/index.php?id=164>> Acesso em 01/05/2014.

[7] BRASIL. **CONSUMO SUSTENTÁVEL: Manual de educação.** Brasília: Consumers International/ MMA/ MEC/ IDEC, 2005. 160 p.

[8] **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos: O manejo dos recursos hídricos em condições de incerteza e risco.** UNESCO, 2012. Disponível em: <http://www.icmbio.gov.br/educacaoambiental/images/stories/biblioteca/rio_20/wwdr4-fatos-e-dados.pdf> Acesso em: 12/07/2014.

[9] **Method 8260b Volatile Organic Compounds By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (Gc/Ms).**