

MTBE como aditivo de alta octanagem na gasolina: riscos de contaminação de águas subterrâneas

DOI: 10.5281/zenodo.11089856

Eliardo da Silva Pinheiro Luz ^{a*}

Gasoline, essential in modern society, has undergone constant innovations to improve its quality as a fuel. Tetraethyl lead was one of these additives, used to prevent the knocking effect in engines. However, its use posed serious environmental and human health risks, leading to its removal in 1977 in the USA. Oxygenated additives, such as MTBE, were adopted, but they resulted in aquifer contamination, mainly in the USA, leading to its discontinuation as an additive. Despite this, many countries still use this compound, and therefore, in these locations, it is necessary to investigate whether there is a danger of groundwater and aquifer contamination with MTBE and its derivatives, through the collection of groundwater samples and subsequent chemical analysis to detect such compounds.

A gasolina, essencial na sociedade moderna, passou por constantes inovações para melhorar sua qualidade como combustível. O tetraetil de chumbo foi um desses aditivos, utilizado para evitar o efeito de *knocking* nos motores.

Contudo, sua utilização acarretou sérios riscos ambientais e à saúde humana, levando à sua remoção em 1977 nos EUA. Aditivos oxigenados, como MTBE, foram adotados, porém, resultaram em contaminação de aquíferos, principalmente nos EUA, levando à sua descontinuação como aditivo. Apesar disso, muitos países ainda utilizam este composto e, portanto, nestes locais é necessário investigar se há perigo de contaminação de lençóis freáticos e aquíferos com MTBE e seus derivados, por meio da coleta de amostras de água subterrânea e subsequente análise química em busca de tais compostos.

^a Universidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB). Brasília, Distrito Federal, Brasil.

*E-mail: eliardoluz@gmail.com

Palavras-chave: gasolina; MTBE; aditivo; contaminação; aquífero

Aceito em 23 de março de 2024,
Aprovado em 25 de abril de 2024,
Publicado em 01 de maio de 2024.

Introdução

A gasolina se firmou como um produto essencial para a sociedade moderna após a invenção e popularização dos automóveis com motor de combustão interna. Desde a concepção destes veículos, houve uma constante busca por inovações tecnológicas nesse setor e, entre elas, a melhoria da gasolina como combustível. Isto era feito através da pesquisa de compostos químicos que, ao serem adicionados à gasolina, seriam capazes de melhorar certas qualidades do combustível. Talvez o melhor exemplar destes aditivos seja o tetraetil chumbo($Pb(C_2H_5)_4$), que foi utilizado entre os anos 1920 e 1990 como maneira de evitar o efeito de *knocking* nos motores dos automóveis.¹

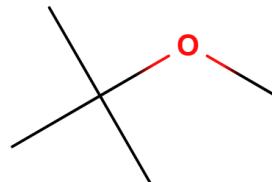
O chamado efeito *knocking* é causado quando compostos químicos presentes no combustível detonam irregularmente nos cilindros do motor durante o ciclo de compressão, podendo causar danos ao equipamento, desperdício de gasolina e um barulho característico de “*knock*”, que deu origem ao nome do efeito. Ao adicionar o tetraetil de chumbo à gasolina, aumenta-se sua resistência à compressão, evitando este efeito, característica chamada de índice de octanagem.²

Porém, antes mesmo da sua produção em escala industrial, a gasolina aditivada com chumbo sofria críticas por conta do risco que a liberação dos gases contendo o metal pesado apresentava para o meio ambiente e para a saúde

humana.^{1,2} Apesar disso, o composto continuou sendo utilizado até que as preocupações com seu impacto na saúde tornaram-se grandes demais para ignorar, e, em 1977, o governo dos Estados Unidos promoveu sua total remoção da gasolina através do *Clean Air Act*, que previa a utilização de outros aditivos para o aumento da octanagem do combustível.^{1,3}

Estes aditivos são chamados de oxigenados, pois contém pelo menos um átomo de oxigênio em sua composição, entre eles o etanol, o éter etil terc-butílico (ETBE) e o éter metil terc-butílico (MTBE), cuja estrutura está representada na figura 1. Ao longo dos anos 90, este último alcançou um crescimento elevado no seu uso como aditivo, chegando a atingir uma produção global de 19,4 milhões de toneladas em 1999.^{1,3}

Figura 1. Estrutura do MTBE



Contudo, o que parecia ser uma adição que se tornaria o padrão para combustíveis tornou-se um novo problema. Ao longo da década de 90, foram reportadas inúmeras contaminações de aquíferos subterrâneos por MTBE em

regiões próximas a tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina, sobretudo nos Estados Unidos, o seu maior consumidor na época. Esta possibilidade de afetar o abastecimento de água foi a raiz de uma série de discussões e painéis que culminaram com a descontinuação do uso do aditivo no país a partir de 2005.¹

Este fato, porém, não significou a total substituição do composto como aditivo de octanagem, pois este continua sendo utilizado ainda principalmente em países em desenvolvimento, tendo a Índia e a China como maiores consumidores globais.⁴ É importante, logo, que o perigo de contaminação representado pelo armazenamento de combustível contendo MTBE seja estudado e controlado nestes países. Este é o objetivo da pesquisa de Facetti *et al*⁵, que estudou como o MTBE e os produtos de sua degradação estavam presentes no aquífero Patiño, no Paraguai, e quais as áreas de risco envolvendo armazenamento de gasolina contendo o produto.⁵

Metodologia

A pesquisa foi feita utilizando a Plataforma Elsevier, com as palavras chave “MTBE”, “Gasoline”, “Groundwater”, “Contamination”, sendo selecionados os artigos cuja publicação não ocorreu há mais de 5 anos.

Para a área que foi analisada para contaminação de MTBE e os subprodutos de sua degradação natural, através da ação de microrganismos⁶, álcool terc-butílico (TBA) e formiato de terc-butila (TBF)^{5, 6, 7}. Os autores do artigo selecionaram uma área de 1770 km², com as dimensões de 65 km por 30 km e uma profundidade aproximada de 600 metros, correspondente ao aquífero Patiño. Além disso, foi utilizada uma base de dados de nome *Geographical Information System* para coletar informações sobre o ambiente urbano sobre o aquífero, principalmente sobre tanques de armazenamento de gasolina e postos de combustível, ou seja, possíveis fontes de contaminação.

Para a amostragem, Facetti *et al.* buscaram com o serviço municipal dados sobre a posição de poços de abastecimento de água ao longo da cidade e, dentre eles, selecionaram aqueles em um raio de 900 metros de fontes de contaminação. Os 90 poços selecionados contam com bombas submersas e com estas foram coletadas amostras de água subterrânea, onde os autores mantiveram a bomba ligada até que a condutividade elétrica e temperatura da água corrente ficassem constante, momento no qual era coletado 40 mL de água. A coleta era feita em frascos pré-aquecidos e contendo

tiossulfato de sódio, responsável por remover resíduos de cloro da amostra.

A análise foi feita utilizando um cromatógrafo gasoso ligado a um aparelho de espectrometria de massa. A calibração do espectrômetro foi feito com MTBE, TBA e TBF, todos com uma pureza de 99,9%, obtendo-se curvas de calibração com coeficientes de correlação 0,9991-0,9925- 0,9992, respectivamente. As análises foram então coletadas e organizadas em concentrações de MTBE, TBA e TBF e distâncias de pontos de contaminação.

Resultados e discussão

Dentre os 90 poços que tiveram amostras de água analisadas, 44% possuíam MTBE, 21% TBA e 13% TBF. No todo, 58% de todos os poços possuem quantidades detectáveis de MTBE e seus subprodutos, cujas concentrações estão descritas na tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de MTBE, TBA e TBF encontradas nos poços de água em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Extraído da referência 5.

Analito	Mínima	Máxima	Média
MTBE	0,010	0,156	0,033
TBA	0,030	0,230	0,111
TBF	0,018	0,055	0,029

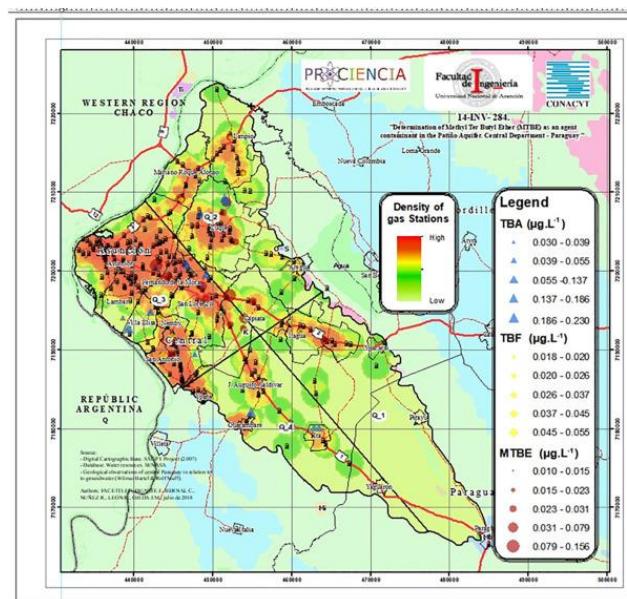
No caso dos poços que estavam próximos de tanques de armazenamento de gasolina, a porcentagem dos que estão contaminados com algum dos compostos sobe para 96%. De modo a verificar melhor a relação entre essas concentrações e as distâncias dos pontos de armazenamento encontradas, os autores utilizaram do método chamado *Principal Component Analysis*, uma ferramenta de análise de dados que permite verificar dentre um conjunto de variáveis correlacionadas quais dentre elas são componentes de outra e de quanto é essa influência, semelhante a uma combinação linear de valores.

Por este método, foi possível verificar algumas relações entre os dados obtidos: foi visto que os compostos TBF e TBA estão inversamente relacionados, ou seja, quanto maior a concentração de um menor a do outro. Também foi possível verificar que o MTBE está mais relacionado ao TBA que ao TBF, além de estar inversamente proporcional à

distância (do armazenamento de gasolina). Por fim, também é possível notar que o número de pontos de armazenamento é inverso à distância, ou seja, quanto maior o número de unidades em uma curta distância, maior as concentrações a serem encontradas.

Os autores⁵ também montaram um mapa da área do aquífero Patiño, definindo os *hotspots* de contaminação com MTBE, disposto na figura 2. Dentre estes, os maiores estavam nos grandes centros urbanos, como a cidade de Assunção, sendo que apenas 3 poços estavam longe (mais de 4 km) de um tanque de armazenamento. Estes podem ser resultado de plumas de contaminação decorrentes do uso de gasolina como solvente para limpar partes de automóveis em oficinas artesanais na região, que contaminaram uma quantidade considerável de água. Ainda assim, 97% das amostras contaminadas estavam nas imediações de tanques subterrâneos nos grandes centros urbanos, onde se encontravam também as maiores concentrações de MTBE e subprodutos.

Figura 2. Mapa de *hotspots* no aquífero Patiño, extraído da referência 5.



Conclusões

Tendo em vista os resultados apresentados, podemos concluir que as preocupações acerca do MTBE que surgiram ainda nos anos 90 tem fundamento, pois onde há um alto uso de combustível contendo esta substância como aditivo e pontos subterrâneos de armazenamento da mesma, o risco de

contaminação dos corpos de água subterrânea se torna consideravelmente elevado.

Visto o trabalho feito pelos autores, que tiveram o cuidado com a pesquisa da geologia, geografia e organização urbana do local de análise, além do cuidado com amostragem e o processo de análise química, é certo que estes resultados podem ser considerados confiáveis, o que é corroborado pela comparação de seus resultados com outros estudos com metodologia semelhante.

Apesar disto, os autores⁵ não apresentaram uma explicação mais detalhada de como ocorre a degradação do MTBE no meio ambiente, através de bactérias que agem principalmente em condições aeróbicas⁷, o que poderia auxiliar no entendimento da distribuição dos subprodutos do mesmo no ambiente. O trabalho tem como principal objetivo dispor sobre a contaminação no local em foco, porém incluir mais dados e estudos sobre este ponto de vista poderia enriquecer o trabalho.

Portanto, estes estudos mostram que o método de armazenamento utilizado atualmente é incapaz de evitar este tipo de impacto ambiental, e em países que ainda utilizam o composto como componente da gasolina, seria ideal a busca por novas tecnologias para assegurar o total isolamento do combustível do meio ambiente, ou então a busca por outros aditivos que possuam uma capacidade menor de contaminação, como o etanol, que já é o principal aditivo para gasolina utilizado no Brasil e nos EUA.

Contribuições por Autor

A resenha sobre o artigo em referência e a inclusão de algumas observações são de Eliardo da Silva P. Luz.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

Agradecimentos

Ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

Notas e referências

- 1 P. Harremoës and European Environment Agency, Eds., in *Late lessons from early warnings: the precautionary principle, 1896-2000*, European Environment Agency, Copenhagen, Denmark, 2001.
- 2 D. Seyferth, The Rise and Fall of Tetraethyllead. 2., *Organometallics*, 2003, **22**, 5154–5178.
- 3 T. Lidderdale , *MTBE, Oxygenates, and Motor Gasoline*,
<https://www.eia.gov/outlooks/steo/special/pdf/mtbe.pdf>.
- 4 Fact.MR – Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE) Market Analysis, By Product Type (Oxygenate, Derivative Grade), By Application (Reformulated Gasoline, Solvents, Extraction), By End-use Industry (Oil & Gas, Polymers, Chemicals) - Global Market Insights 2022 to 2032, <https://www.factmr.com/report/521/methyl-tertiary-butyl-ether-market>, (accessed 23 March 2024).
- 5 J. F. Facetti, R. Nunez, C. Gomez L., J. Ojeda, C. Bernal, R. Leon-Ovelar and F. Carvallo, Methyl tert-butyl ether (MtBE) in deep wells of the Patiño Aquifer, Paraguay: A preliminary characterization, *Science of The Total Environment*, 2019, **647**, 1640–1650.
- 6 K. H. Kucharzyk, H. V. Rectanus, C. M. Bartling, S. Rosansky, A. Minard-Smith, L. A. Mullins and K. Neil, Use of omic tools to assess methyl tert-butyl ether (MTBE) degradation in groundwater, *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **378**, 120618.
- 7 M. Martienssen, H. Fabritius, S. Kukla, G. U. Balcke, E. Hasselwander and M. Schirmer, Determination of naturally occurring MTBE biodegradation by analysing metabolites and biodegradation by-products, *Journal of Contaminant Hydrology*, 2006, **87**, 37–53.