

**VI-007 – ATENUAÇÃO NATURAL DE HIDROCARBONETOS EM UM
AQUÍFERO CONTAMINADO COM GASOLINA COM ETANOL**

Marilda Fernandes⁽¹⁾

Estudante de Doutorado do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Mestre em Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Sanitária da mesma Universidade.

Henry Xavier Corseuil

Professor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. PhD em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan.

Endereço⁽¹⁾: Rua. Capitão Romualdo de Barros, 252 B-C1 – Carvoeira – Florianópolis – Santa Catarina – CEP: 88040-600 – Brasil – Fone: (48) 234-6039 – e-mail: marilda@ens.ufsc.br



RESUMO

Em dezembro de 1998 foi contaminada uma área com 100 litros de gasolina comercial brasileira, este combustível é uma mistura de 76% de gasolina com 24% de etanol. O combustível foi colocado no aquífero a 1,8 metros de profundidade, 35 cm abaixo do lençol freático. Foram montados 45 poços de monitoramento na direção do fluxo da água subterrânea. A área contendo os poços de monitoramento é de 30 metros de comprimento com 12 metros de largura. Foram feitos oito monitoramento no local num período de 23 meses, de dezembro de 1998 a novembro de 2000. Esta contaminação foi feita com o intuito de investigar a possibilidade do uso da atenuação natural como alternativa de descontaminação de águas subterrâneas contaminadas com gasolina e etanol. Através dos resultados obtidos observou-se que os dois principais processos de biodegradação na área em estudo foram via respiração aeróbica e metanogêneses. A capacidade assimilativa do local não é auto suficiente para degradar os BTEX e etanol, mas como a velocidade advectiva da água subterrânea no local é pequena, a pluma de BTEX não alcançará os 30 metros de comprimento ao longo da fonte. As evidências obtidas pela perda dos contaminantes, a geoquímica do local e o metabólico intermediário da degradação (acetato), mostraram que a atenuação natural é uma opção viável para a recuperação desta área. Não havendo portanto, necessidade da adoção de outras tecnologias

PALAVRAS-CHAVE: Biorremediação, BTEX, Gasolina, água subterrânea e receptores de elétrons.

INTRODUÇÃO

A remediação de áreas contaminadas com hidrocarbonetos de petróleo é um assunto que vem sendo discutido em muitos países do mundo devido aos riscos que podem causar ao meio ambiente e aos seres humanos diretamente. As áreas contaminadas são geralmente decorrentes da extração de petróleo, refinarias e tanques de armazenamentos subterrâneos. Os maiores problemas da contaminação de aquíferos são atribuídos aos hidrocarbonetos aromáticos, principalmente os do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) que são os mais solúveis e mais móveis da fração da gasolina (Barker, et. al. 1990), e são substâncias perigosas, reguladas em vários países do mundo. Os vários tipos e composições dos combustíveis e a hidrogeologia da área contaminada dificultam e encarecem as técnicas de tratamento e recuperação destas áreas. No Brasil é adicionada a gasolina uma proporção de 20 a 24% de etanol. O etanol é utilizado para aumentar a octanagem da gasolina, diminuindo assim a quantidade de monóxido e dióxido de carbono na atmosfera. No entanto, o etanol pode aumentar a massa dos hidrocarbonetos na água subterrânea devido ao efeito cosolvência (Corseuil e Fernandes, 1999), e pode também ser o substrato preferencial para os microrganismos do aquífero dificultando a ação de transformação dos contaminantes BTEX que são mais tóxicos (Corseuil et al., 1997 e 1998).

Uma das tecnologias que tem sido mais utilizada para derramamentos de petróleo e derivados é a atenuação natural. Na atenuação natural ocorre a transformação química, física e biológica dos contaminantes no solo e na água subterrânea através dos processos de biorremediação, cometabolismo, dispersão, volatilização,



oxidação, redução e adsorção (Kao et al., 2000). A biorremediação é o principal mecanismo da atenuação natural, e se baseia na ação dos microrganismos converterem os contaminantes a compostos menos tóxicos. No aquífero a biodegradação pode ocorrer via respiração aeróbica ou anaeróbica, dependendo das condições geoquímicas do local. Na biorremediação aeróbica, o receptor de elétrons utilizado é o oxigênio dissolvido (OD). Na ausência do oxigênio dissolvido na subsuperfície o processo dominante da biodegradação é via respiração anaeróbica. Quando o oxigênio é esgotado na subsuperfície e o nitrato está presente, o nitrato pode ser usado como receptor de elétrons por bactérias facultativas desnitrificantes para mineralizar os hidrocarbonetos de petróleo via desnitrificação (Borden, et. al., 1995). Uma vez esgotados o oxigênio dissolvido e nitrogênio no aquífero, o ferro férrico pode ser usado como receptor de elétrons. O ferro férrico é encontrado em abundância nos sedimentos de muitos aquíferos (Anderson et. al., 1998). O ferro ferroso produzido durante o processo de biodegradação pode ser oxidado a ferro férrico na presença de nitrato ou de oxigênio (Caldwell et. al., 1999). Após a exaustão do OD, nitrato e ferro férrico, as bactérias redutoras de sulfato podem degradar os hidrocarbonetos de petróleo usando o sulfato como receptor de elétrons via processo de redução do sulfato (Edwards, et. al., 1992; Beller et al., 1992). Bactérias metanogênicas podem biodegradar os hidrocarbonetos de petróleo usando o CO_2 como receptor de elétrons, após todo o sulfato ter sido esgotado.

A ocorrência da biodegradação em áreas contaminadas pode ser comprovada através dos parâmetros geoquímicos dos subprodutos gerados (ex: Fe(II) , H_2S , CH_4) ou por diminuição ou exaustão dos próprios receptores de elétrons (ex: OD, NO_3^- , SO_4^{2-}) e das mudanças de pH, alcalinidade, acidez e potencial redox. Até o presente momento, muitas pesquisas de biorremediação natural em áreas contaminadas com gasolina e derivados de petróleo têm sido realizadas, tanto em campo quanto em laboratório, comprovando a biodegradação dos compostos BTEX via os processos aeróbicos e anaeróbicos, mas pouco se sabe em relação a atenuação natural de misturas de gasolina com etanol. O objetivo deste estudo é mostrar que a atenuação natural é uma solução eficiente para remediar a água subterrânea na área experimental da Ressacada. Três linhas de evidências foram mostradas para comprovar esta ocorrência (1) verificação da perda dos compostos BTEX e etanol na água subterrânea num período de 23 meses; (2) caracterização da variação dos indicadores geoquímicos na fase aquosa; e (3) quantificação do metabólito intermediário da biodegradação dos contaminantes, o acetato.

MATERIAIS E MÉTODOS

DESCRIÇÃO DO LOCAL DO EXPERIMENTO

Para sabermos se a atenuação natural é um processo que poderá ser utilizado na recuperação de locais contaminados por gasolina misturada com etanol, foi montado um experimento em campo na Fazenda experimental da Universidade Federal de Santa Catarina, localizada em Florianópolis, SC, com 100 L de gasolina comercial que contém 24% de etanol e 9,27% de BTEX. Como traçador foi utilizado o brometo, por não estar presente em concentração significativa na água subterrânea no local do experimento. Foram feitos 45 poços para o monitoramento da pluma de contaminação. Cada poço possui 4 a 5 pontos de amostragem de profundidade variando de 1 a 4,5 metros, a área é de 12m x 30m. O solo do local é caracterizado como areia fina cinza de granulometria uniforme. A condutividade hidráulica é de $1,0 \times 10^{-4}$ cm/s. A velocidade média do fluxo da água subterrânea foi de 0,33 cm/dia e o gradiente hidráulico de 0,018 m/m. A fração de carbono orgânico foi de 0,06% obtido através da média de três amostras de solo coletadas em diferentes locais da área em estudo e foi analisada na Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC).

MONITORAMENTO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

As amostras de água subterrânea foram coletadas e analisadas no período de dezembro de 1998 a novembro de 2000, oito monitoramentos foram feitos durante os 23 meses. As amostras coletadas para determinar os BTEX, etanol, metano, acetato e ferro foram analisadas no laboratório. A técnica usada para medir as concentrações aquosas de BTEX e etanol foi a cromatografia gasosa, com detector de ionização de chama, e o método foi o EPA/8015^A (EPA, 1996). O metano foi também analisado por cromatografia gasosa, com ionização de chama, e sua concentração foi determinada usando o coeficiente da Lei de Henry e representada em miligramas por litro de água (Stumm e Morgan, 1981). O ferro foi analisado no espectrofotômetro com o



método 1,10-fenantrolina (3500-FeD) do Standard Methods (APHA, 1992). O acetato foi analisado por cromatografia iônica e o método utilizado foi o 4110B do Standard Methods (APHA, 1992). No local foram analisados os seguintes parâmetros: temperatura, pH, potencial redox e oxigênio dissolvido, com um analisador de água *Micropurge Õ Flow Cell*, modelo Fc4000.

RESULTADOS

A extensão da pluma foi medida para o Brometo, BTEX total e etanol dissolvido na água subterrânea. Aproximadamente 2 anos após o derramamento controlado de gasolina, a pluma de contaminação afastou-se da fonte 15,0 metros na direção longitudinal e a largura máxima da pluma foi de 10,0 metros, esta medida foi feita com o traçador brometo (Figura 1). A distribuição do BTEX total na pluma foi de 11,0 metros na direção longitudinal e 9,0 metros transversais (Figura 2), e o para o etanol foi de 8,00 metros e 6,0 metros transversais (Figura 3). O brometo é um indicador de fluxo, que não adsorve na matriz do solo e não é degradado, portanto comparando as três figuras observamos que a maior pluma é a de brometo, posteriormente a de BTEX e etanol, tanto em comprimento quanto na largura. Podemos dizer que esta redução das plumas de BTEX e etanol se dá devido a biodegradação aeróbica estar ocorrendo no local, visto que os composto BTEX praticamente não sofrem retardo, devido a pequena fração de carbono orgânico no solo e com a presença do etanol no aquífero. Powers, et al. (2001) indicaram que a presença do etanol como de outros co-solventes em água subterrânea reduz a sorção dos BTEX devido a redução da polaridade da fase aquosa. A possibilidade de a biodegradação aeróbica ser o processo responsável pela redução das plumas é que com a recarga do aquífero, maiores quantidades de receptores de elétrons como o oxigênio dissolvido, nitrato e sulfato são encontradas nas extremidades e fronte das plumas, como no local em estudo a concentração de nitrato e sulfato foram extremamente pequenas, porém, somente o oxigênio dissolvido estará presente na recarga do aquífero. A pluma de etanol é menor que a pluma de BTEX, isto é um indicativo de que o etanol está sendo degradado primeiro do que os BTEX. O etanol pode ser degradado em ambientes aeróbicos e anaeróbicos e em proporções maiores do que outros constituintes da gasolina (Chapelle, 1993). Em experimentos feitos no laboratório em microcosmos com solo da mesma região, mostraram a preferência dos microrganismos em degradarem o etanol antes dos BTEX (Santos, 1996; Benetti, 1999).

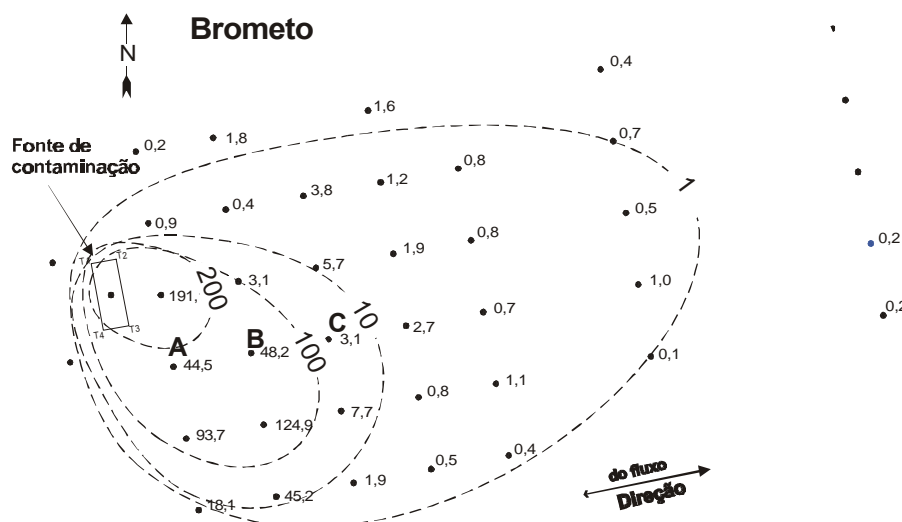


FIGURA 1 - Brometo (mgL^{-1}) dissolvido na água subterrânea da Ressacada, Florianópolis, SC. Novembro de 2000.

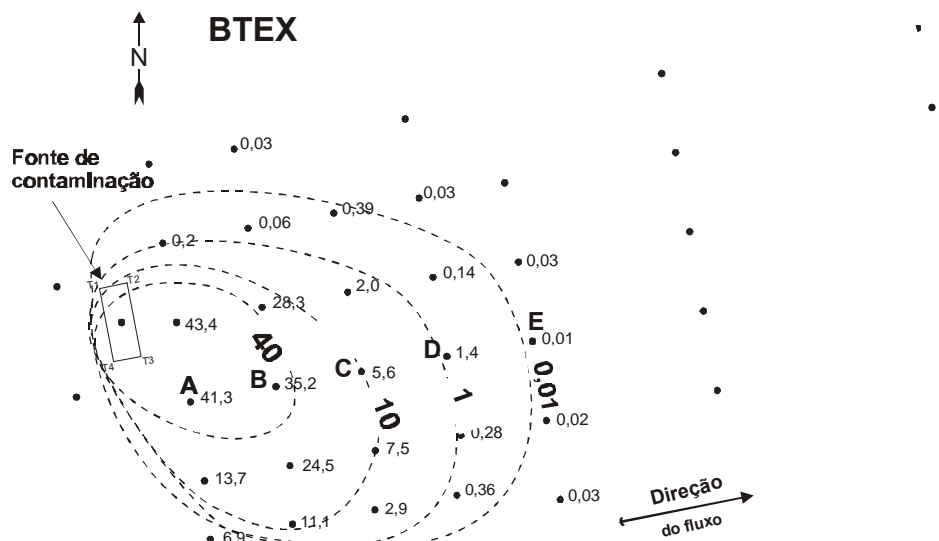


FIGURA 2 – BTEX total (mgL^{-1}) dissolvido na água subterrânea da Ressacada, Florianópolis, SC. Novembro de 2000.

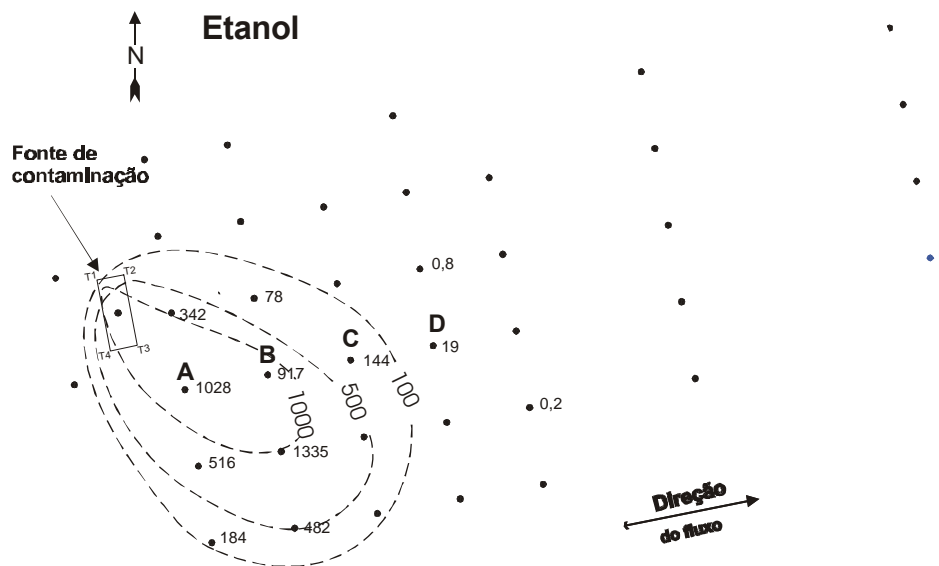


FIGURA 3 – Etanol (mgL^{-1}) dissolvido na água subterrânea da Ressacada, Florianópolis, SC. Novembro de 2000.

PERDA DOS CONTAMINANTES

BTEX DISSOLVIDO E ETANOL

A figura 4 mostra as variações das concentrações do brometo, BTEX e etanol versus a distância da fonte, nos períodos de 9, 11, 16 e 23 meses após a contaminação. Os dados foram obtidos da linha central nos pontos A, B, C, D e E (Figura 2) todos no mesmo nível a 2,5 metros de profundidade, estes foram os pontos de maiores concentrações dos contaminantes no aquífero. As concentrações medidas de brometo e etanol no último período foram menores em todos os pontos analisados. As concentrações de etanol medidas no ponto mais próximo da fonte, em 11, 16 e 23 meses após a contaminação foram 1321 mgL^{-1} , 2078 mgL^{-1} e $1027,8 \text{ mgL}^{-1}$. A concentração máxima de etanol obtida nos monitoramentos foi 2503 mgL^{-1} , este resultado foi obtido a 3,8 metros da fonte, 16 meses após a contaminação. No último período, a concentração medida neste ponto foi de



917,1 mgL⁻¹. As concentrações de brometo e etanol medidas na última avaliação (23 meses após a contaminação) diminuíram cerca de 50% em relação ao penúltimo período de avaliação (16 meses após a contaminação). Esta diminuição ocorreu devido ao esgotamento destes compostos na fonte, isto é possível porque, tanto o etanol quanto o brometo são completamente solúveis em água. O mesmo não ocorreu para os BTEX que na última avaliação feita obteve-se as maiores concentrações em todos os pontos analisados em relação aos demais períodos.

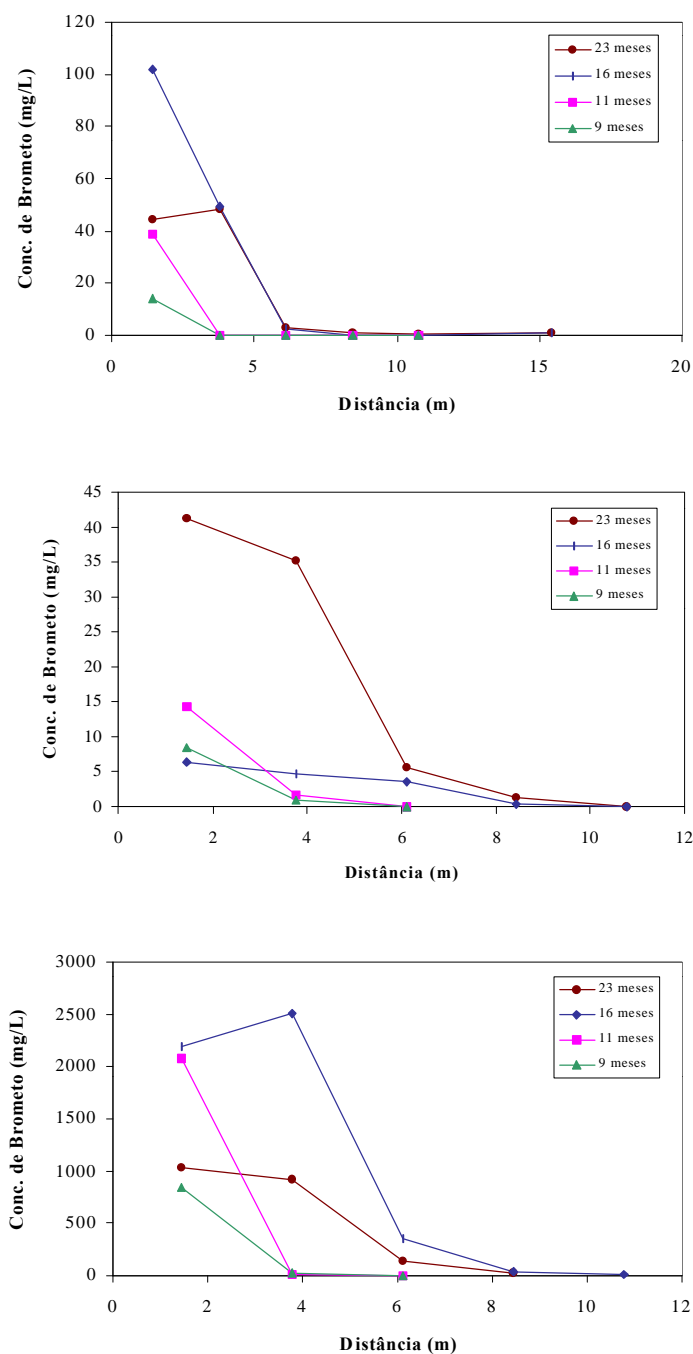


Figura 4 - Concentração de Brometo, BTEX e Etanol em função da distância a partir da fonte de contaminação, nos períodos de 9, 11, 16 e 23 meses após a contaminação.



GEOQUÍMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Os potenciais de oxidação-redução medidos nos pontos amostrais variaram de 82 a -224 mV. O menor potencial de oxidação-redução foi no ponto B (medidos no último monitoramento), e coincide com o local com maior valor de ferro ferroso e maior concentração de acetato. A temperatura medida foi de 21 a 28°C, esta faixa de temperatura é ideal para o crescimento dos microrganismos mesofílicos, que são os principais microrganismos que degradam os hidrocarbonetos de petróleo (Riser-Roberts, 1992). A alcalinidade foi na faixa de 0 a 54 mgL⁻¹ como CaCO₃ e o pH médio foi de 4,62 (Desvio padrão = 0,35). Como o pH e a alcalinidade foram baixos este aquífero tem uma capacidade tampão fraca. A variação do pH tem grande influência nos processos biológicos. O pH baixo, pode até mesmo inibir as atividades biológicas no aquífero. Borden (1994) em estudo de campo comparou a taxa de biodegradação dos BTEX com outros locais e observou que a taxa de biodegradação foi menor devido ao baixo valor de pH. Os ácidos carbônicos, intermediários dos ácidos orgânicos são subprodutos gerados durante a biodegradação de compostos orgânicos, o acúmulo destes subprodutos no solo tendem a diminuir o pH no aquífero (Zitrides, 1983).

O nitrato e sulfato avaliados foram muitos baixos, então a biodegradação não foi viável através da desnitrificação e redução de sulfato. Com os resultados obtidos, foi possível observar que os processos que causaram a biodegradação dos BTEX dissolvidos foram: primeiramente, a respiração aeróbica e posteriormente a redução de ferro III e metanogênese.

A Figura 5 mostra a distribuição do oxigênio dissolvido na área experimental. A baixa concentração de oxigênio dissolvido coincide com a área de maior concentração de BTEX dissolvido e etanol, isto é um indicativo de que a biodegradação aeróbica está ocorrendo no local. A concentração inicial de oxigênio dissolvido, antes da contaminação foi em torno de 7 mgL⁻¹, nesta última avaliação feita 23 meses após a contaminação, as concentrações medidas de oxigênio foram de 1,4 a 2,4 mgL⁻¹, sendo o maior valor no ponto A, próximo a fonte de contaminação.

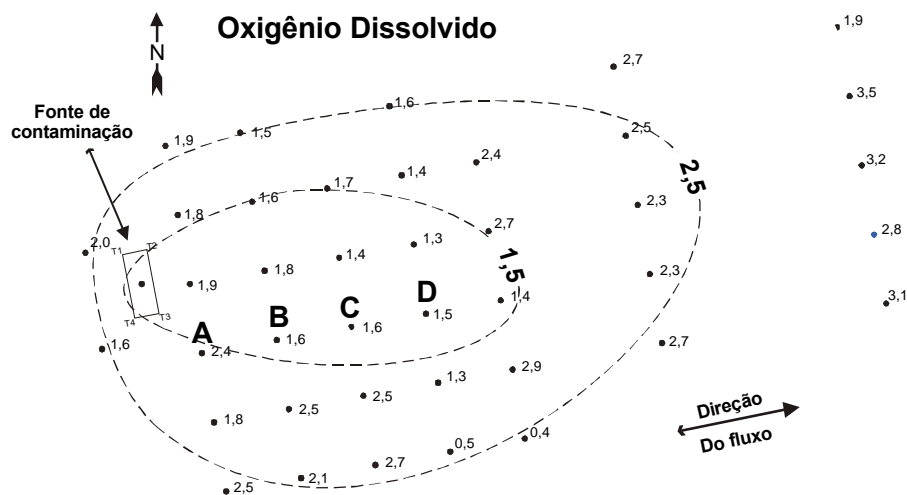


FIGURA 5 – Oxigênio Dissolvido (mgL⁻¹) na água subterrânea da Ressacada, Florianópolis, SC. Novembro de 2000.

A Figura 6 mostra a distribuição de ferro ferroso. As maiores concentrações de ferro ferroso obtidas coincidem com a área de maior concentração de BTEX total e etanol. A concentração inicial de ferro ferroso, antes da contaminação, foi de 1,640 mgL⁻¹. A máxima concentração de ferro ferroso obtido 23 meses após a contaminação foi de 61,5 mgL⁻¹, próximo à fonte. Isto é um indicativo de que a biodegradação dos contaminantes via redução de ferro férrico está ocorrendo neste local, mais precisamente próximo a fonte de contaminação na parte central da pluma, onde se obteve concentrações baixas de oxigênio.

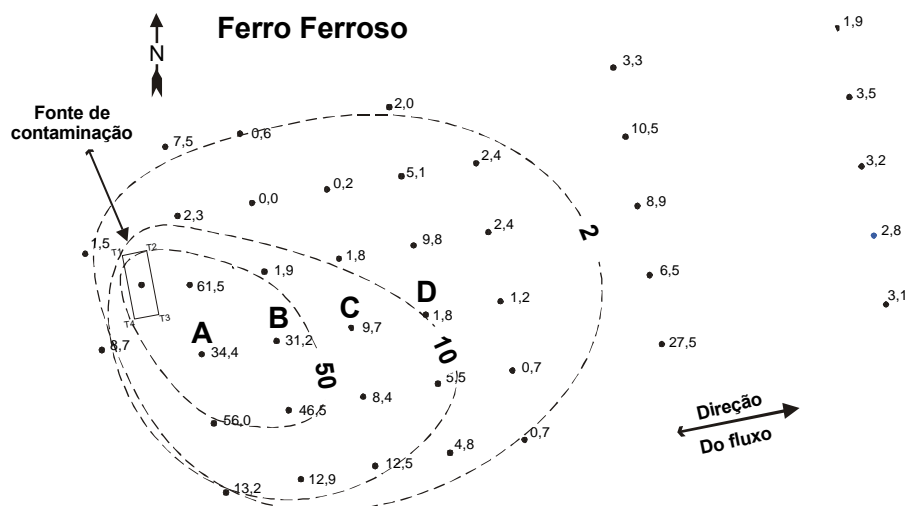


FIGURA 6 – Ferro ferroso (mgL⁻¹) na água subterrânea da Ressacada, Florianópolis, SC. Novembro de 2000.

Na distribuição do metano observou-se também que na área de maior concentração BTEX total e etanol, a concentração de metano também foi maior, isto é um indicativo de que a biodegradação via metanogênese está ocorrendo no local. A concentração inicial de metano, antes da contaminação, foi de 0,01 mgL⁻¹, enquanto que a maior concentração de metano na pluma foi de 29,09 mgL⁻¹ no ponto A (Figura 7).

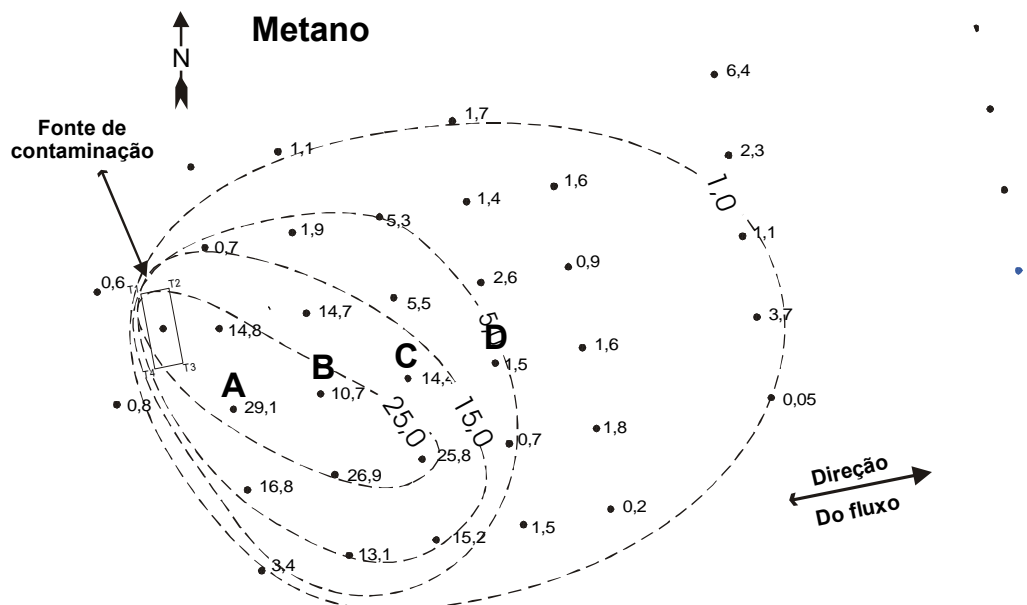


FIGURA 7 – Metano (mgL⁻¹) na água subterrânea da Ressacada, Florianópolis, SC. Novembro de 2000.

A tabela 1 resume a massa total de BTEX e etanol degradado por miligramas de receptores de elétrons utilizados. Os valores de massa apresentados foram determinados a partir da estequiometria das reações de oxidação-redução dos compostos individuais. Na oxidação do benzeno a dióxido de carbono e água são necessários 7,5 moles de oxigênio, sendo que o peso molecular do oxigênio é 32 mol.g e do benzeno é 78 mol.g a proporção seria de 3,08:1, isto quer dizer que na ausência de produção de células microbianas, 3,08 mg de oxigênio são necessários para metabolizar completamente 1 mg de benzeno. Os cálculos para os demais compostos tolueno, etilbenzeno e xilenos foram feitos baseados nas estequiometria das reações individuais. Na tabela abaixo foram colocadas as médias para cada processo de biodegradação.

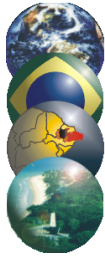


Tabela 1 – Estequiometria das reações de oxidação-redução e fração de BTEX etanol degradado pelos receptores de elétrons utilizados ou subprodutos gerados.

Processos de biodegradação	de Estequiometria das reações de oxidação-redução ^{a/}	Massa de BTEX degradado por unidade de massa de receptores utilizados ou produzido (mol.g) ^{b/}	Massa de Etanol degradado por unidade de massa de receptores utilizados ou subproduto produzido (mol.g)
Respiração aeróbica	$7,5\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 = 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0,32	0,48
Desnitrificação	$6\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_6 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2$	0,21	0,31
Redução de ferro III	$6\text{OH}^- + 30\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{C}_6\text{H}_6 = 6\text{CO}_2 + 30\text{Fe}^{2+} + 78\text{H}_2\text{O}$	0,05	0,07
Redução de Sulfato	$7,5\text{H}^+ + 3,75\text{SO}_4^{2-} + \text{C}_6\text{H}_6 = 6\text{CO}_2 + 3,75\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,21	0,32
Metanogênese	$4,5\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6 = 2,25\text{CO}_2 + 3,75\text{CH}_4$	1,28	1,92

^{a/} As reações de oxidação-redução foram feitas somente para o benzeno.

^{b/} Média de todos os compostos BTEX baseado na estequiometria dos compostos individuais.

FONTE: Modificada de Kampbell, 1995.

CAPACIDADE ASSIMILATIVA

A capacidade assimilativa é o potencial teórico do aquífero em fornecer os receptores de elétrons biodisponíveis para que ocorrer às reações bioquímicas. A capacidade assimilativa é calculada a partir das diferenças nas concentrações dos receptores de elétrons obtidos no local , antes e depois da contaminação, multiplicado pelo fator de massa (Tabela 1).

A capacidade assimilativa da água subterrânea na área experimental para o BTEX total e etanol foi de 40,94 mgL⁻¹ e 61,25 mgL⁻¹ (Tabela 2) baseado na estequiometria das reações e dos dados geoquímicos do local. Os resultados apresentados demonstram que a transformação dos compostos BTEX e do etanol está ocorrendo principalmente através dos processos microbiológicos de respiração aeróbia, redução de ferro férrico e metanogênese. Os processos de transformação via redução do nitrato e do sulfato não são importantes no experimento devido a baixa concentração destes compostos na água subterrânea do local.

A maior concentração de BTEX totais e de etanol, na fase dissolvida, foi de 41,3 mgL⁻¹ e de 1027,9 mgL⁻¹, respectivamente. A água subterrânea neste local não tem capacidade suficiente para degradar todos os BTEX que particionam do NAPL e muito menos o etanol. Como os microrganismos degradam primeiramente o etanol, o BTEX irá distribuir-se mais no ambiente e, conseqüentemente, a pluma de BTEX será maior no local. No entanto, com a recarga do aquífero mais receptor de elétrons estarão biodisponíveis para biodegradarem os contaminantes e como a velocidade do aquífero é muito lenta, a distribuição da pluma dos contaminantes neste local não será muito maior do que a obtida até o presente momento (Figura 2).

Tabela 2 – Capacidade assimilativa da água subterrânea da Ressacada.

Processos	BTEX mgL ⁻¹	Etanol mgL ⁻¹
Respiração Aeróbia	2,080	3,120
Redução do ferro III	1,638	2,293
Metanogênese	37,222	55,834
Total	40,94	61,25
Maior concentração	41,3	1027,9



SUBPRODUTOS DA BIODEGRADAÇÃO

Durante os processos de biodegradação vários subprodutos são gerados. Os principais subprodutos na biodegradação dos BTEX são: fenóis, ácidos aromáticos e alifáticos. Na biodegradação do etanol são: ácidos alifáticos, acetaldeído e ácido acético. Neste estudo somente o acetato, que é um intermediário da biodegradação de BTEX e etanol foi analisado e foi avaliado em todos os pontos. A técnica empregada foi à cromatografia iônica. A figura 8 mostra a distribuição do acetato na área experimental. Nos pontos onde se obteve a maior concentração de acetato as concentrações de etanol e BTEX também foram maiores. A presença de acetato no local evidencia que o processo de biodegradação microbiana é viável neste local.

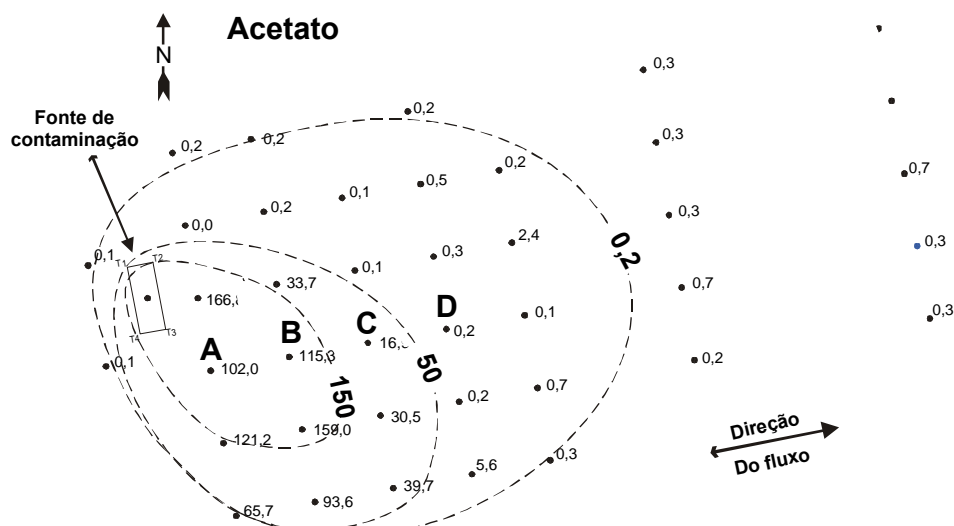


FIGURA 8 – Acetato (mgL^{-1}) na água subterrânea da Ressacada, Florianópolis, SC. Novembro de 2000.

CONCLUSÃO

Três linhas de evidências foram utilizadas neste estudo para identificar a atenuação natural na área experimental da Ressacada: a) a perda dos contaminantes no experimento; b) os dados geoquímicos do local e; c) a presença do metabólico intermediário da biodegradação dos contaminantes, o acetato. Em relação a perda dos contaminantes o experimento mostrou que a atenuação natural está ocorrendo no local, e que a biodegradação aeróbica ocorre mais próximo a fonte de contaminação e nas margens da pluma, na parte central da pluma a biodegradação predominante é via anaeróbica principalmente pela redução do ferro férrico e metanogênese. As altas concentrações de acetato encontradas demonstram que está havendo a metabolização dos contaminantes a produtos intermediários. Os dados geoquímicos do local revelaram que a quantidade de receptores de elétrons disponíveis na área central da pluma não são suficientes para que ocorra a biodegradação dos BTEX e etanol. No entanto, pelo processo de recarga do aquífero haverá uma oferta adicional de receptores de elétrons que permitirá a atenuação dos compostos em um período de tempo maior. Desta forma, considerando que as três linhas de evidências da ocorrência da atenuação natural analisadas, demonstram que os processos de biodegradação estão transformando os BTEX e etanol a produtos inócuos, e que a pluma já está atingindo o estado estacionário, pode-se concluir que não existe necessidade de se implantar nenhum outro processo de remediação no local.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 18th Edition. Washington, DC. 1992, p. 4-1 a 4-5.
2. BARKER, J.F., HUBBARD, C.E., LEMON, L.A. The influence of methanol and MTBE on the fate and persistence of monoaromatic hydrocarbons in groundwater. In: NATIONAL WATER WELL ASSOCIATION, 1990, Ohio. Proceedings of the petroleum hydrocarbons and organic chemical in groundwater: prevention, detection, and restoration. Ohio: 1990. p. 113-127.



3. BELLER, H.R.; GABIC-GALIC, D.; REINHARD, M. Microbial degradation of toluene under sulfate-reducing conditions and the influence of iron on the process. *Applied. Environ. Microbial.* V. 58, p. 786-793, 1992.
4. BENETTI, L.B. Avaliação do potencial de atenuação natural de hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo em presença de etanol. Florianópolis: UFSC, 1999. 70 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1999.
5. BORDEN, R.C., GOMEZ, C. A., BECKER, M.T. Natural Bioremediation of a gasoline spill. In: HINCHEE, R.E., ALLEMAN, B.C., HOEPEL, R.E., MILLER, R.N. *Hydrocarbon Bioremediation*. New York: Lewis Publishers, 1994. p. 290-295.
6. CALDWELL, M.E.; TANNER, R.S.; SUFLITA, J.M. Microbial metabolism of Benzene and the oxidation of ferrous ion under anaerobic conditions: Implications for bioremediation. *Anaerobe Environmental Microbiology.* V. 5, p. 595-603, 1999.
7. CHAPELLE, F.H. *Ground-Water microbiology and Geochemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York. 1993.
8. CORSEUIL, H.X.; HUNT, C.S.; ALVAREZ, P.J.J., SANTOS, R.C.F. Effect of ethanol on aerobic BTEX degradation. In: *In Situ and On-Site Bioremediation*, (eds) Alleman, B.C. and A.L. Leeson, V. 4(1), p. 49-54. Battelle Press. 1997.
9. CORSEUIL, H.X.; HUNT, C.S.; ALVAREZ, P.J.J., SANTOS, R.C.F. The influence of gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTEX biodegradation. *Water Research.* V.32, n. 7, p. 2065-2072, jul. 1998.
10. CORSEUIL, H.X., FERNANDES, M. Co-solvency effect in aquifers contaminated with ethanol amended gasoline. In: *Natural Attenuation of Chlorinated Petroleum Hydrocarbons, and other Organic Compounds*, 3., 1999, Battelle. Conference proceedings from the fifth International In Situ and On-site Bioremediation Symposium. San Diego: Battelle Press, p. 135-140.
11. EDWARDS, E.A.; WILLS, L.E.; GABIC-GALIC, D.; REINHARD, M. Anaerobic degradation of toluene and xylene by aquifer microorganisms under sulfate-reducing conditions. *Applied. Environ. Microbial.* V. 58, p. 794-800, 1992.
12. EPA. *Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods*. SW-846. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and the National Technical Information Service (NTIS). May 1996. CD-Rom.
13. KAMPBELL, D.H.; WIEIDEMEIER, T.H.; HANSEN, J.E.. Intrinsic bioremediation of fuel contamination in ground water at a field site. *Journal of Hazardous Materials*, V. 49. p. 197-204. 1996.
14. KAO, C.M.; WANG, C.C. Control of BTEX migration by intrinsic bioremediation at a gasoline spill site. *Water Research*, V. 34, n. 13, pp. 3413-3423, 2000.
15. POWERS, S.E.; HUNT, C.S.; HEERMANN, S.E.; CORSEUIL, H.X.; RICE, D. and ALVAREZ, J.J. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, V. 31, pp. 79-123, 2001.
16. RISER-ROBERTS, E. *Bioremediation of petroleum contaminated sites*. Smoley, Boca Raton, FL. 1992.
17. SANTOS, R.C.F. Impacto do etanol na biodegradação de compostos hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados por derramamento de gasolina, 1996. 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1996.
18. STUMM, W.; MORGAM, J.J. *Aquatic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1981.
19. WEIDEMEIER, T.H.; WILSON, J.T.; HAMPBELL, D.H. et al. Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater. Texas: Brooks AFB, 1995. V. 1.
20. ZITRIDES, T. Biodecontamination of spill sites. *Poll. Eng.* V 15. p. 25-27. 1983