

**AValiação DA INTERAÇÃO DE MÚLTIPLOS SUBSTRATOS EM  
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS IMPACTADAS POR MISTURAS DE  
COMBUSTÍVEIS**

*Cássio Moraes Schambeck<sup>1</sup> & Henry Xavier Corseuil<sup>2</sup>*

**RESUMO** – A contaminação de águas subterrâneas por um único composto ao invés de misturas é exceção em locais impactados, o que demanda maiores estudos sobre a interação de múltiplos substratos, como no caso de derramamentos de gasolina com etanol. Este trabalho investigou *in situ* como a proporção dos hidrocarbonetos monoaromáticos BTEX e do Etanol em águas subterrâneas influencia na atenuação dos mesmos em duas áreas experimentais expostas a diferentes processos de biorremediação. A remoção de um composto como componente de uma mistura de substratos foi proporcional a sua disponibilidade, ou seja, aquele com maior fração foi mais rapidamente consumido que outros que estavam presentes em menores quantidades. Sob este cenário, em derramamentos de gasolina com etanol, a degradação dos compostos BTEX dependerá da fração de etanol disponível na mistura. Em função da baixa solubilidade em águas dos compostos BTEX, concentrações de etanol acima de 40 mg.L<sup>-1</sup> tenderão a inibir a degradação dos contaminantes aromáticos mais tóxicos.

**ABSTRACT** – The groundwater contamination by one single compound instead of mixtures is an exception at contaminated sites, which encourages more studies about multiple substrate interactions - as gasoline and ethanol groundwater spills. This work investigated *in situ* the influence of the ratio of monoaromatic hydrocarbons BTEX and ethanol in its removal from groundwater at two experimental sites exposed to two different bioremediation processes. The removal of one single compound in the substrate mixture was proportional to its availability, e.g., the most abundant compound was consumed faster than the others presented in less quantities. At gasoline and ethanol groundwater spills, the degradation of BTEX compounds will rely on the fraction of ethanol present in the mixture. Because of the low solubility of BTEX compounds in groundwater, ethanol concentrations above 40 mg.L<sup>-1</sup> may inhibit the degradation of more toxic aromatic contaminants.

**Palavras-Chave** – Múltiplos substratos; BTEX; etanol.

---

<sup>1</sup> Engenheiro Sanitarista e Ambiental mestrando em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS) - Florianópolis, SC - 88040-970. Tel.: (48) 3721-7569. Email: cassioschambeck@hotmail.com.

<sup>2</sup> PhD em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Orientador e coordenador do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS/UFSC). Email: corseuil@ens.ufsc.br.

## INTRODUÇÃO

Misturas de combustíveis têm se tornado contaminantes freqüentes de serem encontrados em ambientes subsuperficiais por meio de vazamentos de tanques de armazenamento, oleodutos, disposição imprópria, etc. Em locais contaminados com gasolina, os hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, e os isômeros *para*, *meta* e *orto*-xilenos) são o foco das ações de limpeza devido a sua relativa alta solubilidade em água e elevada toxicidade [Bedient *et al.* (1999)]. Além dos hidrocarbonetos, também é possível encontrar o biocombustível etanol como contaminante de águas subterrâneas, já que o álcool é adicionado em proporções de 20% a 25% na gasolina comercial brasileira conforme a disponibilidade no mercado nacional.

Uma vez disponíveis no ambiente subsuperficial, o etanol e os BTEX estarão sujeitos aos processos biológicos de degradação. Com a biodegradação dos BTEX e principalmente do etanol, o subproduto metabólico acetato pode ser formado, [Chen *et al.* (2008); Costa (2008); Da Silva *et al.* (2004); Corseuil *et al.* (2011)] que também atua como um substrato e interfere na biodegradação dos compostos monoaromáticos [Chen *et al.* (2008)]. Compreender como ocorre a atenuação dos contaminantes BTEX e etanol levando em conta a presença do acetato é importante para projetos e operação de tratamentos biológicos, como biorremediação de aquíferos contaminados, já que é necessária a consideração das interações entre substratos para controlar a concentração de poluentes e, deste modo, vir a satisfazer padrões regulatórios [Okpokwasili e Nweke (2005); Fahradian *et al.* (2008)].

Enquanto a cinética de utilização de um ou dois substratos é bem conhecida, pouco se sabe como a taxa de biodegradação de um composto depende da concentração de vários substratos disponíveis simultaneamente. Estudos realizados em escala laboratorial apontam que a degradação de um composto como constituinte de uma mistura depende da sua proporção. Com uso de um reator contínuo alimentado com uma mistura de açúcares em diferentes proporções, Lendemann *et al.* (1996) observaram que a concentração de saída em estado estacionário de cada açúcar foi proporcional a sua contribuição para a concentração total de substrato afluente. Em reator em batelada, Bielefeldt e Stensel (1999) fizeram uso dos compostos BTEX misturados e concluíram que maiores taxas de degradação foram observadas para os hidrocarbonetos que tinham maior participação na mistura. Deste modo, a taxa de degradação de um substrato dependeu da sua proporção. Este padrão de biodegradação também foi encontrado para misturas de tolueno e etanol em diferentes frações, que mesmo pertencentes a grupos químicos diferentes (hidrocarboneto e álcool, respectivamente), maiores proporções do hidrocarboneto resultaram em seu maior fluxo metabólico (taxa de degradação por célula) [Lovanh e Alvarez, (2002)]. Para explicar tal

comportamento, Lovanh e Alvarez (2004) introduziram o termo diluição do fluxo metabólico, que descreve que a taxa de utilização de um substrato diminui devido ao metabolismo de outro que está em maior proporção. Este tipo de interação de substratos tem um grande peso na elongação de plumas de contaminação [Gomes *et al.* (2008)]. Assim, o aumento da disponibilidade de substratos alternativos diminui a probabilidade de um microrganismo entrar em contato e assimilar um poluente alvo.

Princípios e conceitos sobre o uso de múltiplos substratos podem ser desenvolvidos mais facilmente em condições laboratoriais, todavia, eles têm que ser testados e validados nos complexos ambientes naturais que compõem um cenário real, como o caso de derramamentos subsuperficiais de gasolina comercial. Assim, este trabalho avalia *in situ* como a proporção de substratos influencia na atenuação do etanol, do acetato e dos hidrocarbonetos do grupo BTEX dissolvidos em água subterrânea devido ao derramamento controlado de gasolina com etanol em dois experimentos de biorremediação: um sob atenuação natural monitorada e outro sob bioestimulação com injeção de nitrato. Este estudo permitiu determinar como a degradação de múltiplos substratos em cenários reais está ligada a fração disponível de cada composto na mistura, indicando que a degradação preferencial de contaminantes é explicada pela presença de um substrato em concentrações muito superiores aos demais naquele meio.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Para avaliar como a proporção dos substratos influencia na atenuação da mistura do etanol, do acetato e dos BTEX *in situ*, este estudo teve como base os dados temporais de concentração destes compostos em águas subterrâneas para duas áreas experimentais que simulam tecnologias de biorremediação: uma, a atenuação natural monitorada, e outra, a bioestimulação com injeção de nitrato. Os dados foram obtidos por Fernandes (2002), Costa (2008) e pela continuidade do monitoramento das áreas experimentais realizada pela equipe do laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### **Descrição das áreas experimentais**

Ambas as áreas experimentais de estudo estão localizadas no sul da cidade de Florianópolis (estado de Santa Catarina), no bairro Tapera, na Fazenda Experimental da Ressacada cuja propriedade é da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Em cada área foi realizado um derramamento controlado no ambiente subsuperficial de 100 litros de gasolina com etanol junto com brometo de potássio (KBr) que serviu como traçador (substância que não sofre nem biodegradação nem retardo). Para o monitoramento da distribuição dos compostos poluentes do

combustível derramado no aquífero, poços multiníveis subterrâneos foram instalados na direção do fluxo preferencial da água subterrânea de onde foi possível a extração da amostra líquida contaminada em variadas profundidades. Cada ponto de amostragem do poço multinível é composto por uma mangueira fina de PEBD (polietileno de baixa densidade) diferenciada por cores, sendo cada uma específica para determinada área experimental (Figura-1B). As áreas experimentais foram cobertas por lona plástica e brita para simular uma superfície impermeabilizada (como um posto de combustível) e diminuir as perdas por volatilização dos compostos. Já que estruturalmente as áreas experimentais são semelhantes, a Figura 1-A exemplifica uma configuração das áreas de estudo.

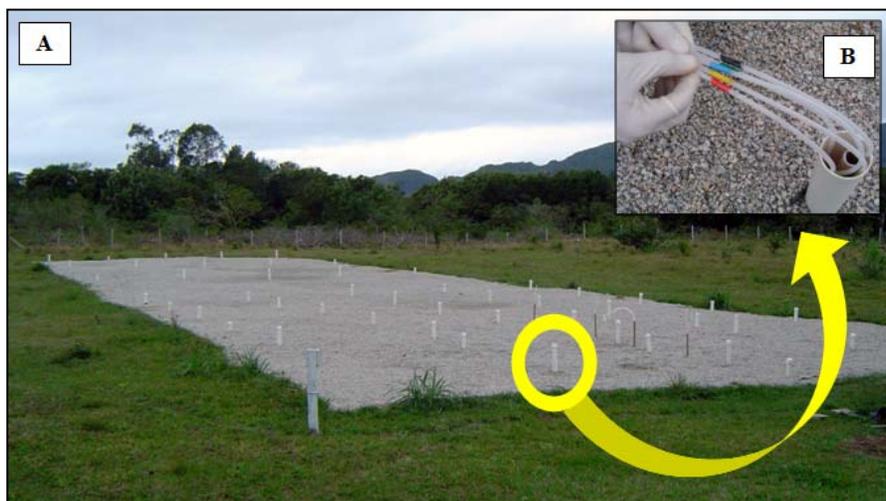


Figura 1 - Exemplo de uma área experimental (A) e ampliação de um poço de monitoramento cujas mangueiras identificadas com cores diferenciam cada profundidade de amostragem (B).

#### *Atenuação Natural Monitorada*

Esta área de estudo foi implantada por Fernandes (2002) com objetivo de demonstrar que a atenuação natural monitorada é uma solução eficiente para remediar áreas impactadas com gasolina e etanol. Para isto, foi realizado o derramamento controlado de 100 litros de gasolina com 24% de etanol em uma abertura no solo chamada de fonte de contaminação, em 1º de dezembro de 1998. A área é composta atualmente por 51 poços multiníveis com profundidades em relação à cota do terreno variando entre 1,0 e 4,5 metros. Os poços foram monitorados por um período de aproximadamente 10 anos.

#### *Bioestimulação com injeção de nitrato*

Visando avaliar uma tecnologia ativa de remediação, foi iniciado em 2004, por Costa (2008), um experimento pioneiro em escala real de bioestimulação com injeção de nitrato para remediação

de águas subterrâneas contaminadas com gasolina comercial brasileira com 25% de etanol. Foram liberados, em 22 de dezembro de 2004, 100 litros do combustível e após 2,5 meses, iniciou-se a injeção do nitrato em seis poços específicos para este fim três vezes por semana durante nove meses e meio a uma taxa de 30 L.dia<sup>-1</sup>, resultando em uma massa total final de 38,7 quilos de nitrato. A área é composta atualmente por 70 poços multiníveis com profundidades em relação à cota do terreno variando entre 2,3 e 5,8 metros. Os poços foram monitorados por um período de aproximadamente 6 anos.

### **Tratamento dos dados**

Os poços escolhidos para este estudo foram o PM4 localizado a 2,6 metros da fonte de contaminação na profundidade de 2,0 metros na área sob atenuação natural; e, o PM4 localizado a 2,0 metros da fonte de contaminação na profundidade de 2,3 metros na área sob bioestimulação com injeção de nitrato. As concentrações de etanol e acetato foram somadas e tratadas como um único substrato, já que o acetato gerado é proveniente predominantemente da biodegradação do etanol. A partir dos dados temporais de concentração dos poços e profundidades acima expostos, foram calculadas as cinéticas de atenuação dos substratos e construídos gráficos ao longo do tempo para a concentração e para a proporção de cada substrato na mistura a fim de alcançar o objetivo inicialmente proposto. Para os gráficos de concentração e proporção, os valores de concentração foram transformados para carbono orgânico total (COT) por litro a fim de se obter uma unidade comum a todos os substratos e poder realizar as comparações cabíveis

#### *Determinação da constante de atenuação dos substratos*

A cinética ou constante de uma reação de biodegradação pode ser expressa pela lei de ação das massas que afirma que a taxa de consumo de um substrato é proporcional ao produto da constante de biodegradação  $k$  pela concentração do substrato  $C$  (Equação 1). A velocidade com a qual a biodegradação ocorre é determinada pela ordem da reação ( $n$ ) [Chapra, (2008)].

$$\frac{dc}{dt} = -kC^n \quad (1)$$

Vários trabalhos modelaram decaimento de poluentes em solos e águas subterrâneas segundo uma cinética de ordem 1 [Suarez e Rifai (2004); Maletić *et al.* (2009); Blum *et al.* (2009); Cozzarelli *et al.* (2010)]. Para este caso, a Equação 1 integrada se torna:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

Onde  $C$  é a concentração no tempo  $t$  ( $M.L^{-3}$ );  $C_0$  é a concentração inicial;  $k$  é a constante de biodegradação ( $T^{-1}$ ). Neste trabalho, o cálculo de  $k$  não isola somente os processos de biodegradação ocorridos, mas todos os mecanismos de atenuação dos contaminantes no meio subsuperficial (ou seja, mais a volatilização, a advecção, dispersão e a sorção). Logo,  $k$  será chamado de constante de atenuação. As constantes de atenuação de primeira ordem ( $n=1$  na Equação 1), são frequentemente utilizadas para avaliar processos de atenuação em águas subterrâneas contaminadas [USEPA (2002); Suarez e Rifai (2004)]. A análise de regressão para obtenção do  $k$  foi feita a partir da linearização da Equação 2, considerando um intervalo de 95% de confiança e iniciou a partir do decaimento das concentrações dos substratos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das concentrações nos poços de monitoramento 4 nas profundidades 2,0 metros e 2,3 metros das áreas experimentais sob e atenuação natural monitorada e bioestimulação com injeção de nitrato, respectivamente, permitiram fazer uma avaliação da discrepância das concentrações dos BTEX para as concentrações de Etanol + Acetato e do comportamento destas ao longo do tempo (Figura 2). As concentrações de Etanol + Acetato são cerca de duas ordens de grandeza maiores que as dos BTEX. Na área sob atenuação natural monitorada, as concentrações dos BTEX só começam a decair a partir do momento em que as concentrações de Etanol + Acetato diminuem significativamente. O mesmo acontece no experimento sob bioestimulação com injeção de nitrato, contudo a persistência do Etanol + Acetato e dos BTEX é menor ao longo do tempo. Logo, há uma relação entre a quantidade de substratos disponíveis e o seu decaimento no meio, já que a atenuação dos compostos BTEX só ocorre a partir do momento em que a disponibilidade de outro substrato em maior proporção (Etanol + Acetato) diminui.

Como os BTEX compõem cerca de 5% da mistura de BTEX + Etanol + Acetato, gráficos de concentração não representam bem a proporção dos substratos na mistura. Esta fração de cada substrato pode ser melhor visualizada na Figura 3. Há uma tendência primeiramente da diminuição da participação do Etanol + Acetato na mistura seguida pelo aumento dos BTEX para ambas as áreas experimentais. A atenuação do etanol ocorre primeiramente por que o álcool está presente em uma proporção muito superior a dos BTEX. A partir do momento em que o etanol é consumido (e também o seu produto metabólico acetato, se em concentrações altas comparadas com a dos BTEX, como na área sob atenuação natural monitorada), a atenuação dos monoaromáticos se inicia devido ao aumento da fração dos BTEX na mistura. Freitas et al. (2011) realizou um experimento *in situ*

com gasolina contendo 0%, 10% e 95% de etanol e foi percebido que maiores frações de etanol diminuiram a taxa de biodegradação de BTEX de modo que o impacto na degradação dos monoaromáticos dependeu, dentre outros fatores, da fração de etanol presente.

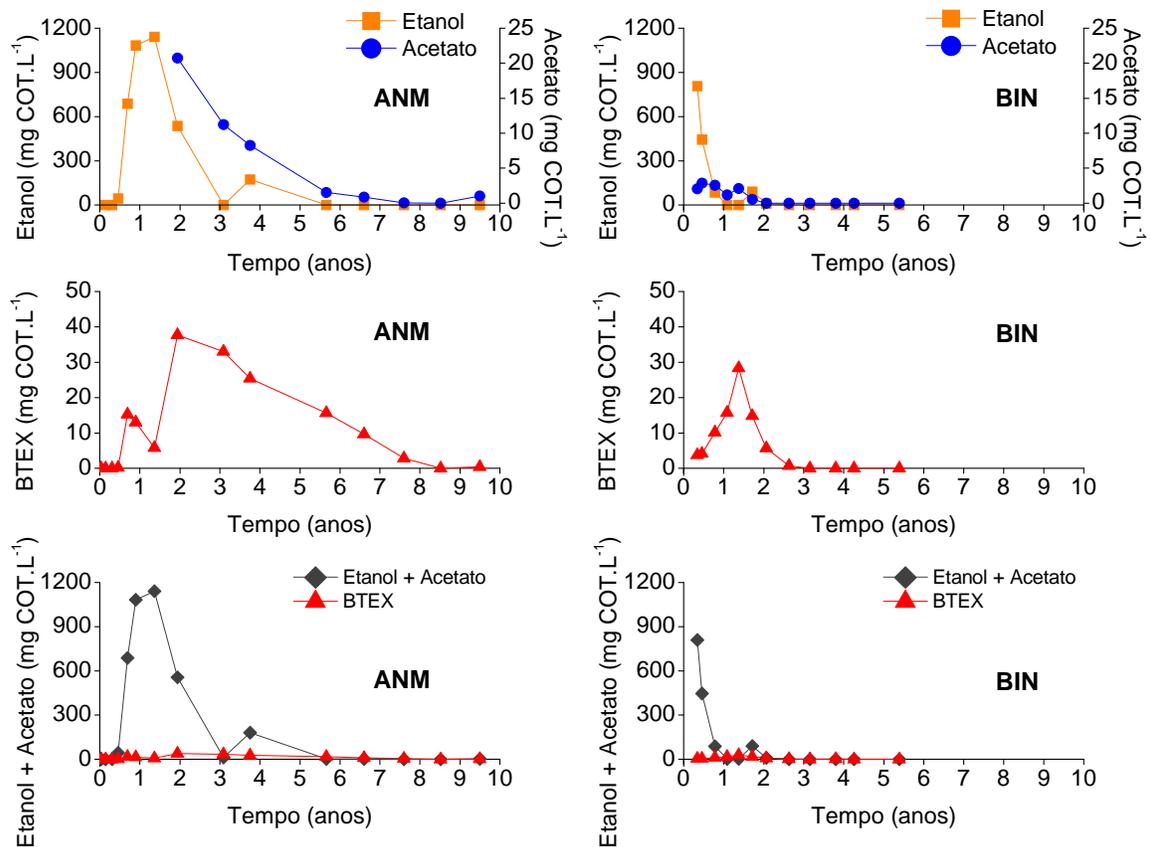


Figura 2 – Concentração de etanol, acetato e BTEX ao longo do tempo nos poços de monitoramento 4 nas áreas experimentais sob atenuação natural monitorada (ANM) a 2,0 metros de profundidade e sob bioestimulação com injeção de nitrato (BIN) a 2,3 metros de profundidade. Destaque para as diferentes escalas do etanol e acetato nos primeiros gráficos. Nos últimos gráficos, as concentrações de etanol e acetato foram somadas a fim de compará-las com as dos BTEX.

Esta dependência da concentração de um substrato para sua atenuação no meio pode ser comprovada com o cálculo da sua constante de atenuação. A Tabela 1 expõe os valores de  $k$  para os BTEX individuais obtidos para os poços de monitoramento em ambas as áreas experimentais. Levando-se em consideração o desvio padrão, as constantes de atenuação para uma mesma área experimental são estatisticamente iguais. A taxa de atenuação de primeira ordem de um substrato pode ser descrita por  $\frac{dC}{dt} = -kC$ , se o valor de  $k$  é constante, logo, a taxa de variação de um substrato ao longo do tempo dependerá somente da sua concentração para uma área sob as mesmas condições. Isto explica a interferência da proporção entre os substratos no processo de atenuação, já que substratos com frações diferentes em uma mistura serão removidos em velocidades diferentes. Substratos com maiores concentrações (ou seja, com maior participação em uma mistura), serão

atenuados mais rapidamente que aqueles que possuem uma concentração menor (menor fração na mistura). Estes resultados foram semelhantes aos de outros estudos em experimentos laboratoriais, onde a proporção dos substratos foi um fator essencial para a taxa de biodegradação de múltiplos substratos [Lendemann *et al.* (1996); Bielefeldt e Stensel (1999); Lonvahn e Alvarez (2002); Lovanh e Alvarez (2004)].

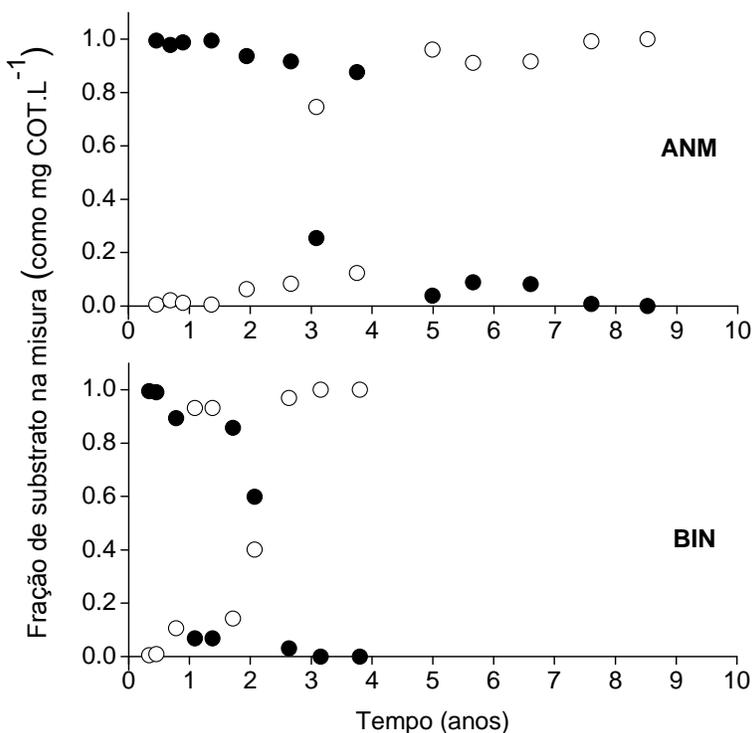


Figura 3 – Fração dos substratos etanol + acetato (●) e BTEX (○) em relação à mistura dos três (todos como carbono orgânico total (COT)) ao longo do tempo nos poços de monitoramento 4 nas áreas experimentais sob atenuação natural monitorada (ANM) a 2,0 metros de profundidade e sob bioestimulação com injeção de nitrato (BIN) a 2,3 metros de profundidade.

Autores que trabalharam com misturas de substratos frequentemente explicam a taxa de remoção mais rápida de um composto em relação aos demais pelo o fato de ele ser preferencialmente biodegradado [Leahy *et al.* (2003); Owsianiak *et al.* (2009); Townsend *et al.* (2003)]. Como exemplo, há a mistura do etanol com hidrocarbonetos, onde se atribui a rápida degradação do álcool ao fato de ele servir como uma fonte de carbono mais fácil de ser biodegradada pelos microrganismos [Alvarez e Hunt (2002); Da Silva *et al.* (2005); Nunes e Corseuil (2007); Lawrence *et al.* (2009); Corseuil, *et al.* (2011)]. Contudo, com os resultados aqui obtidos, percebe-se que o consumo preferencial do etanol nada mais é que uma degradação proporcional, já que ele está presente em uma fração muito maior que os BTEX na gasolina comercial brasileira e, assim, será mais rapidamente biodegradado. Em função da baixa solubilidade em água dos compostos BTEX presentes na gasolina comercial ( $\approx 40 \text{ mg.L}^{-1}$ )

[Fernandes, (2002)], possivelmente concentrações de etanol acima destes valores deverão inibir a degradação dos contaminantes aromáticos mais tóxicos por diminuírem a fração de BTEX na mistura.

Tabela 1 – Cinéticas de atenuação de primeira ordem ( $k$ ) dos BTEX individuais para os poços de monitoramento 4 na profundidade 2,0 metros na área experimental sob atenuação natural monitorada e na profundidade 2,3 metros na área experimental sob bioestimulação com injeção de nitrato.

Experimento	Substrato	Período <sup>a</sup> (anos)	$k$ (ano <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n	Valor p
Atenuação natural monitorada	Benzeno	1.9 a 7.6	0.72 ± 0.36	0.89	6	0.01
	Tolueno	1.9 a 6.6	0.30 ± 0.14	0.94	5	0.01
	Etilbenzeno	3.1 a 7.6	0.33 ± 0.13	0.95	5	0.00
	Xilenos	3.1 a 7.6	0.28 ± 0.14	0.93	5	0.01
Bioestimulação com injeção de nitrato	Benzeno	1.4 a 2.6	2.84 ± 2.01	0.95	4	0.03
	Tolueno	1.4 a 2.6	3.27 ± 1.10	0.99	4	0.01
	Etilbenzeno	1.4 a 2.6	2.58 ± 0.52	1.00	4	0.00
	Xilenos	1.4 a 2.6	2.52 ± 0.48	1.00	4	0.00

Nota: <sup>a</sup> Correspondente ao decaimento das concentrações após a liberação do combustível no meio.

## CONCLUSÕES

A remoção de um composto *in situ* como componente de uma mistura de substratos será proporcional a sua fração. Os substratos com maior participação em uma mistura serão mais rapidamente consumidos que aqueles que estiverem presentes em menores quantidades. Isto se deve ao fato da taxa de atenuação de um composto ser proporcional a sua concentração em um meio submetido às mesmas condições. Os resultados também demonstraram em escala real que a degradação preferencial de múltiplos substratos nada mais é que uma degradação proporcional a fração disponível no meio. Assim, o etanol realmente tem grande influência no destino dos hidrocarbonetos monoaromáticos no meio aquático subsuperficial, pois está presente em uma fração muito superior a dos BTEX. Concentrações de etanol acima de 40 mg.L<sup>-1</sup> tenderão a inibir a degradação dos contaminantes aromáticos mais tóxicos. Deste modo, os BTEX serão atenuados em uma taxa mais lenta que o etanol já que a taxa de atenuação é proporcional a sua concentração.

## BIBLIOGRAFIA

ALVAREZ, P. J. J.; HUNT, C. S. (1997). “*The effect of fuel alcohol on monoaromatic hydrocarbon biodegradation and natural attenuation*”. Revista Latinoamericana de Microbiologia 44 (2), pp.83-104.

- BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWLL, C. J. (1999). *Ground water contamination: transport and remediation*. 2 ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 604p.
- BIELEFELDT, A. R.; STENSEL, H. D. (1999). “*Modeling competitive inhibition effects during biodegradation of BTEX mixtures*”. *Water Research* 33 (3), pp.707-714.
- BLUM, P.; HUNKELER, D.; WEEDE, M.; BEYER, C.; GRATHWOHL, P.; MORASH, B. Q. (2009). “*Quantification of biodegradation for o-xylene and naphthalene using first order decay models, Michaelis–Menten kinetics and stable carbon isotopes*”. *Journal of Contaminant Hydrology* 105 (3-4), pp.118-130.
- CHAPRA, S. C. (2008). *Surface Water-Quality Modeling*. New York: Waveland Press, 844p.
- CHEN, Y. D.; BARKER, J. F.; GUI, L. (2008). “*A strategy for aromatic hydrocarbon bioremediation under anaerobic conditions and the impacts of ethanol: A microcosm study*”. *Journal of Contaminant Hydrology* 96 (1-4), pp.17-31.
- CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M. R.; NUNES, C.; DO ROSÁRIO, M.; ALVAREZ, P. J. J. (2011). “*BTEX Plume Dynamics Following an Ethanol Blend Release: Geochemical Footprint and Thermodynamic Constraints on Natural Attenuation*”. *Environmental Science & Technology* 45 (8), pp.3422-3429.
- COSTA, A. H. (2008). *Bioestimulação com injeção de nitrato em águas subterrâneas impactadas por derramamento de gasolina com etanol*. Florianópolis. 229p. Tese de doutorado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.
- COZZARELI, I. M.; BEKINS, B. A.; EGANHOUSE, R. P.; WARREN, E.; ESSAID, H. I. (2010). “*In situ measurements of volatile aromatic hydrocarbon biodegradation rates in groundwater*”. *Journal of Contaminant Hydrology* 111 (1-4), pp.48-64.
- DA SILVA, M. L.; ALVAREZ, P. J. J. (2004). “*Enhanced Anaerobic Biodegradation of Benzene-Toluene-Ethylbenzene-Xylene-Ethanol Mixtures in Bioaugmented Aquifer Columns*”. *Applied and Environmental Microbiology* 70 (8), pp.4720–4726.
- DA SILVA, M. L. B.; RUIZ-AGUILAR, G. M. L.; ALVAREZ, P. J. J. (2005). “*Enhanced anaerobic biodegradation of BTEX-ethanol mixtures in aquifer columns amended with sulfate, chelated ferric iron or nitrate*”. *Biodegradation* 16 (2), pp.105-114.
- FARHADIAN, M.; VACHELAR, C.; DUCHEZ, D.; LARROCHE, C. (2008). “*In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review*”. *Bioresource Technology* 99 (13), pp.5296–5308.
- FERNANDES, M. (2002). *Atenuação natural da contaminação de aquífero submetido a derramamento de gasolina*. Florianópolis. 213p. Tese de doutorado em Química – Universidade Federal de Santa Catarina.
- FREITAS, J. G.; MOCANU, M. T.; ZOBY, J. L. G.; MOLSON, J. W.; BARKER, J. F. (2011). *Migration and fate of ethanol-enhanced gasoline in groundwater: A modelling analysis of a field experiment*. *Journal of Contaminant Hydrology* 199 (1-4), pp.25-43.

GOMEZ, D. E.; DE BLANC, P. C.; RIXEY, W. G.; BEDIENT, P. B.; ALZAVREZ, P. J. J. (2008). “*Modeling benzene plume elongation mechanisms exerted by ethanol using RT3D with a general substrate interaction module*”. *Water Resources Research* 44 (5).

LAWRENCE, A.; JONSSON, S.; BÖRJESSON, G. (2009). “*Ethanol, BTEX and microbial community interactions in E-blend contaminated soil slurry*”. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63 (6), pp.654-666.

LEAHY, J. G.; TRACY, K. D.; ELEY, M. H. (2003). “*Degradation of mixtures of aromatic and chloroaliphatic hydrocarbons by aromatic hydrocarbon-degrading bacteria*”. *FEMS Microbiology Ecology* 43 (2), pp.271-276.

LENDENMANN, U.; SNOZZI, M.; EGLI, T. (1996) “*Kinetics of the Simultaneous Utilization of Sugar Mixtures by Escherichia coli in Continuous Culture*”. *Applied and Environmental Microbiology* 62 (5), pp.1493-1499.

LOVANH, N.; HUNT, C. S.; ALVAREZ, P. J. J. (2002). “*Effect of ethanol on BTEX biodegradation kinetics: aerobic continuous culture experiments*”. *Water Research* 36 (15), pp.3739-3746.

LOVANH, N.; HUNT, C. S.; ALVAREZ, P. J. J. (2004). “*Effect of Ethanol, Acetate, and Phenol on Toluene Degradation Activity and to<sub>2</sub>-lux Expression in Pseudomonas putida TOD102: Evaluation of the Metabolic Flux Dilution Model*”. *Biotechnology and Bioengineering* 86 (7), pp.801-808.

MALETIĆ, S.; DALMACIJA, B.; RONČEVIĆ, S.; AGBABA, J.; PETROVIĆ, O. (2009). “*Degradation Kinetics of an Aged Hydrocarbon-Contaminated Soil*”. *Water, Air & Soil Pollution* 202 (1-4), pp.149–159.

NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. (2007). “*Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina*”. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental* 12 (3), pp.259-265.

OKPOKWASILI, G. C.; NWEKE, C. O. (2005). “*Microbial growth and substrate utilization kinetics*”. *African Journal of Microbiology* 5 (4), pp.305-317.

OWSIANIAK, M.; CHRZANOWSKI, L.; SZULC, A.; STANIEWSKI, J.; OLSZANOWSKI, A.; OLEJNIK-SCHMIDT, A. K.; HEIPIEPER, H. J. (2009) “*Biodegradation of diesel/biodiesel blends by a consortium of hydrocarbon degraders: Effect of the type of blend and the addition of biosurfactants*”. *Bioresource Technology* 100 (3), pp.1497-1500.

TOWNSEND, G. T.; PRINCE, R. C.; SULFITA, J. M. (2003). “*Anaerobic Oxidation of Crude Oil Hydrocarbons by the Resident Microorganisms of a Contaminated Anoxic Aquifer*”. *Environmental Science and Technology* 37 (22), pp.5213-5218.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2002). *U.S. EPA Ground Water Issue: Calculation and use of first-order rate constants for monitored natural attenuation studies*. Washington D.C., 28p.