

INFLUÊNCIA DO ETANOL NA SOLUBILIDADE DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO EM AQÜÍFEROS CONTAMINADOS POR ÓLEO DIESEL

Beatriz I. Almeida Kaipper¹; Henry X. Corseuil² & Viviane A. Todeschini^{3,*}

Resumo - Os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTPs) têm sido muito utilizados para avaliação da extensão e “lot spots” de plumas de contaminação de derivados de petróleo em ambientes subterrâneos. Neste trabalho foi avaliada, em experimentos de laboratório, a extensão do efeito co-solvente do etanol na solubilidade dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTPs) e dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo voláteis (HTPvs) do óleo diesel em água. Observou-se um aumento da solubilidade aquosa tanto dos HTPs como dos HTPvs na presença do etanol, sendo este aumento mais pronunciado para os HTPvs em vista da maior solubilidade e fração molar para estes compostos mais voláteis, como os monoaromáticos do óleo diesel. Os experimentos demonstraram também que a razão óleo diesel-água pode afetar as concentrações de Contaminantes Orgânicos Hidrofóbicos (COHs) dissolvidos em uma pluma de contaminação de óleo diesel. As concentrações dos HTPs e HTPvs do óleo diesel demonstraram um comportamento log-linear em função do aumento da fração de etanol, como previsto pelo Modelo Log-Linear, na fase aquosa. O efeito co-solvência do etanol realmente ocorreu para os hidrocarbonetos de petróleo, inferindo um possível impacto da presença desse co-solvente em caso de derramamentos ou vazamentos de petróleo em ambientes subterrâneos.

Abstract - The Total Petroleum Hydrocarbons have been used for evaluation of the extension and "lot spots" of petroleum derived plumes of contamination in subsurface. In this work it was evaluated the extension of the co-solvent effect of the ethanol in the solubility of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) and the Volatiles Total Petroleum Hydrocarbons (VTPH) of the diesel oil in water in laboratory experiments. It was observed an increase of the aqueous solubility in the presence of the ethanol not only in TPH but also in VTPH. This increase was more pronounced in VHTP due to the largest solubility and molar fraction for these more volatile composed (monoaromatics) of the diesel oil. The experiments also demonstrated that the water-oil ratios can

*¹Universidade Federal de Santa Catarina, Depto de Eng. Sanitária e Ambiental, Campus Universitário, Florianópolis/ SC
cep: 88010970 - Tel: (48) 236-0722/ 99656215 e-mail: biak92@hotmail.com

²Universidade Federal de Santa Catarina, Depto de Eng. Sanitária e Ambiental, Campus Universitário, Florianópolis/SC
cep: 88010970 - Tel. (48) 331 7569 e-mail: corseuil@ens.ufsc.br

³Universidade Federal de Santa Catarina, Depto de Eng. Sanitária e Ambiental, Campus Universitário, Florianópolis/SC
cep: 88010970 - Tel. (48) 331 7569 e-mail: viviane@ens.ufsc.br

affect the concentrations of Hydrophobic Organic compounds (HOCs) dissolved in a diesel oil contamination plume. The concentrations of HTP and VHTP of the diesel oil in the aqueous phase demonstrated a log-lineal behavior in function of the increase of the ethanol fraction, as estimated by the Log-lineal Model. The co-solvency effect of the ethanol really occurred for petroleum hydrocarbons, inferring a possible impact of the presence of that co-solvent in case of spills or leaks of petroleum in groundwater.

Palavras-chave: Água subterrânea, Hidrocarbonetos Totais de Petróleo, etanol.

INTRODUÇÃO

Tendo em vista que os recursos hídricos têm se tornado cada vez mais escassos, devido ao crescimento populacional e à industrialização, muitos acreditam que a água é a principal questão de segurança para sustentabilidade das gerações futuras [1]. O recurso hídrico subterrâneo é considerado atualmente uma reserva estratégica de água doce, devido sua abundância, qualidade e baixo custo de exploração. Em vista da situação atual dos recursos hídricos subsuperficiais, a utilização da água subterrânea para abastecimento populacional é uma realidade, além de abranger os setores da indústria e a irrigação na agricultura.

No entanto, as águas subterrâneas vêm perdendo qualidade devido a várias fontes de contaminação, principalmente por vazamentos em tanques de armazenamento subterrâneos de derivados de petróleo. Estes tanques são freqüentemente associados a postos de serviço automotivos, mas também são usados na indústria e na agricultura. No Brasil existem cerca de 30.000 postos de armazenamento de combustíveis [2]. A CETESB [3] no uso de suas atribuições para prevenir e controlar a poluição no Estado de São Paulo, elaborou um relatório de ações específicas e de valores orientadores para proteção da qualidade de solos e das águas subterrâneas.

O petróleo tem sido a maior classe de contaminantes encontrados em sítios para investigação e remediação por profissionais da área ambiental [4]. Entre os derivados de petróleo está o óleo diesel que é constituído de uma mistura de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTPs) e Hidrocarbonetos Totais de Petróleo voláteis (HTPvs). A liberação de Líquidos de fase não aquosa mais leves que a água, denominados LNAPL, como o óleo diesel, forma uma pluma de contaminação na subsuperfície, na qual os Compostos Orgânicos Hidrofóbicos (COHs) são lentamente liberados e transportados com o óleo diesel para a fase aquosa. A maior consequência indesejada deste fato é a possibilidade desses COHs nocivos atingirem fontes para abastecimento de água potável, levando a sérios problemas de saúde pública.

Na contaminação de ambientes subterrâneos, o etanol pode influenciar consideravelmente o comportamento e destino do LNAPL e seus constituintes, em caso de vazamento simultâneo destes combustíveis. Em adição a esses efeitos e como objetivo central deste trabalho, o etanol age como um co-solvente, podendo aumentar significativamente a solubilidade aquosa dos COHs, já que afetará a dissolução, processo relacionado à transferência de massa dos componentes para a água, caso o NAPL entre em contato com a água subterrânea. Atualmente há uma grande tendência de um aumento da produção do etanol, seja devido à questão ambiental, com o uso de um combustível renovável e limpo, seja devido a fatores político-econômicos. O Brasil tem sido uma referência mundial pelo uso do etanol como combustível e conseqüente redução da poluição atmosférica nos grandes urbanos. Desta forma, torna-se importante a realização de estudos dos impactos do uso do etanol no meio ambiente, desde sua produção até a sua estocagem em postos de serviços de combustíveis. É de se esperar que haja um aumento considerável dos tanques subterrâneos de armazenamento de etanol, e em caso de vazamentos de combustíveis, grandes quantidades de etanol, juntamente com gasolina ou óleo diesel podem vir a contaminar o solo e aquíferos. No Brasil, o efeito da presença do etanol na bioremediação de compostos monoaromáticos em plumas de gasolina tem sido muito estudado por Corseuil [5,6]

Uma simples relação para descrever a influência de co-solventes na solubilidade de um soluto em um sistema de solventes misturados é o Modelo de Co-solvência Log-linear [7, 8, 9] apresentado abaixo:

$$\log S_m = \log S_w + \sigma f \quad [1]$$

O Modelo Log-linear descreve o aumento da solubilidade de compostos orgânicos hidrofóbicos relativo a sua solubilidade aquosa como função da concentração do co-solvente. S_m é solubilidade do soluto na mistura água-co-solvente-NAPL, S_w é a solubilidade do soluto em água, f é a fração de volume do co-solvente na fase aquosa e σ é energia de co-solvência, dada pela inclinação da curva.

Os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTPs) e Hidrocarbonetos Totais de Petróleo voláteis (HTPvs) têm se tornado uma referência largamente usada para avaliar contaminações de petróleo na área ambiental. Os HTPs e HTPvs são definidos como a soma de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos do petróleo, representando melhor um parâmetro coletivo que do que compostos individuais [4, 10]. Sendo que os HTPs representam melhor compostos alifáticos e poliaromáticos do diesel (compostos mais pesados) e os HTPvs representam os compostos mais voláteis de baixo peso molecular. Como os HTPs ou HTPvs representam a soma total de hidrocarbonetos de petróleo, estes parâmetros não deve ser usado no caso de uma Ação Corretiva Baseada no Risco (RBCA) para compostos individuais, porque a magnitude geral dos HTPs ou também dos HTPvs não providencia informação sobre o risco potencial de hidrocarbonetos individuais [11] A RBCA

(EUA) é uma metodologia para avaliação e remediação de locais contaminados por produtos perigosos [3, 12]. No entanto, os resultados analíticos dos HTPs e HTPvs têm sido utilizados para identificar o limite da pluma de contaminação e também para localização dos pontos de maior contaminação (“lot spots”) em casos de contaminação por petróleo [11].

Neste trabalho foi avaliada a extensão da solubilidade dos HTPs e HTPvs do óleo diesel em água e também o potencial efeito co-solvência de etanol na solubilidade desses hidrocarbonetos. Para isto foram preparados sistemas óleo diesel-água na proporção 1:10, e posteriormente variou-se a fração etanol (1, 5, 10 e 20%) nestes sistemas. Realizou-se também um estudo do efeito de diferentes proporções água-diesel na solubilidade dos hidrocarbonetos.

PARTE EXPERIMENTAL

Estudo co-solvência do etanol para os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo.

O estudo co-solvência do etanol para os HTPs foi realizado com um óleo diesel comercial fornecido pela Petrobrás. O etanol (99% de pureza) foi obtido da Merck. A água utilizada no experimento foi água ultra-pura, obtida pelo Compact Ultrapure Water System Easy pure RF. O CH_2Cl_2 utilizado foi marca JT Baker (para análise de resíduos) com 99,9% de pureza. Na_2SO_4 anidro, utilizado como agente secante, da JT Baker. A lâ de vidro silanizada, da Alltech.

Inicialmente, foi verificado o tempo de equilíbrio dos HTPs (solubilidade máxima em água) do óleo diesel em um sistema água-óleo diesel para posteriormente realizar os experimentos na presença de diferentes porcentagens de etanol no tempo máximo de equilíbrio observado para os HTPs. Os sistemas foram preparados em triplicata na proporção de 1:10 de diesel-água em frascos de 40 mL. Para monitorar possíveis contaminações, fez-se também o branco do sistema diesel-água-etanol. Em todos os frascos foi adicionado 1000 mg L^{-1} de azida de sódio à fase aquosa, como agente bactericida. Após o preparo dos frascos com o sistema diesel-água, os mesmos foram lacrados sob pressão com septo de teflon e lacres de alumínio e posteriormente foram colocadas em um agitador mecânico, com uma temperatura ambiente a $25^\circ\text{C} \pm 2$. A agitação e temperatura foram mantidas constantes até o tempo máximo de equilíbrio observado para cada HTP em água. Este tempo de equilíbrio foi monitorado em 10, 14, 20, 30 e 40 dias. Previamente à extração da fase aquosa, os frascos foram colocados em uma centrífuga por 30 minutos a 3000rpm, para garantir uma boa separação entre as fases.

Uma alíquota de 10 mL de fase aquosa foi retirada, o que foi possível invertendo-se o frasco, já que a água é mais densa que o óleo diesel, e furando-se o septo com um seringa. Essa fase aquosa, juntamente com o branco, foi extraída por 3 min. com diclorometano pelo método de Extração Líquido-Líquido [13] em funil de separação. O método de ELL foi modificado na escala de extração, utilizando-se 3 mL de CH_2Cl_2 em cada etapa de extração. Os extratos de fase orgânica,

após 10 min. de repouso, foram eluídos do funil de separação, sendo passados em uma mini-coluna de vidro com cerca de 1 cm de Na₂SO₄ anidro sobre uma camada de lã de vidro. A lã de vidro foi previamente extraída (3 vezes) com CH₂Cl₂ em ultra-som e o Na₂SO₄ foi pré-aquecido em uma mufla a 400^oC por 4 horas. O extrato final foi concentrado com um leve fluxo de nitrogênio, sendo aferido em tubos calibrados para 1mL. Finalmente um 1μL do extrato foi analisado em um cromatógrafo a gás, modelo Hewlett Packard 6890, equipado com um Detector por Ionização em Chama (CG-DIC) [10]. A quantificação dos HTPs foi realizada pelo método da padronização externa, com soluções do próprio óleo diesel em CH₂Cl₂. O modo de integração utilizado foi o “Summed Peaks Report”, somando-se a área de todos os picos do cromatograma (Software ChemStation, versão A. 05.01).

No tempo de equilíbrio de 30 dias observado para os HTPs, fez-se o mesmo experimento e procedimento citado acima, porém com o sistema água-diesel-etanol, em quantidades de 1, 5, 10, e 20% de etanol. No procedimento para verificação do tempo de equilíbrio foi observado que não havia necessidade do passo de pré-concentração para as proporções 1:10 e os respectivos ensaios com frações de etanol, sendo o extrato final aferido para 10 mL em um balão volumétrico. Realizou-se também um estudo da influência de diferentes proporções volumétricas de água e óleo diesel na solubilidade de HTPs. As proporções utilizadas foram 1:1, 1:100, 1:1000 e 1:10000 de óleo diesel-água. Em vista das menores concentrações esperadas para as três últimas proporções foi realizado o passo de pré-concentração do extrato para 1 mL. Nestes experimentos também foi adicionado 1000 mg L⁻¹ de azida de sódio em relação a quantidade de água.

Estudo co-solvência do etanol para os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo voláteis.

Para o experimento de HTPvs foi realizado o mesmo procedimento para os HTPs, variando-se as proporções de água-diesel. Para a proporção 1:10 de diesel-água também adicionou-se diferentes proporções volumétricas de etanol (1, 5, 10, 20%). Entretanto os sistemas foram preparados em frascos de 100 mL, para os quais foram feitos cálculos a fim de manter as mesmas proporções de água-diesel e água-diesel-etanol, porém sem deixar espaço vazio no frasco (“headspace”). Os frascos foram deixados em equilíbrio por 30 dias, conforme o observado para os HTPs, com agitação e temperatura constante de 25°C. A análise dos HTPvs foi realizada diretamente em um cromatógrafo a gás, modelo Hewlett Packard 5890, equipado com um Detector por Ionização em Chama (CG-DIC) acoplado ao amostrador automático Headspace [14]. Desta forma, não houve extração da amostra, e uma alíquota de 10 mL da fase aquosa foi analisada diretamente por Headspace. O método 8015A [14], específico para análise de voláteis, foi usado para análise dos HTPvs, sendo que foi tomado o cuidado de se aumentar a rampa de aquecimento no forno do CG para análise dos analitos mais pesados. O modo de integração utilizado foi o “Summed Peaks

Report”, somando-se a área de todos os picos do cromatograma (Software ChemStation versão A 05.01 da Agilent technologies).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Co-solvência para os HTPs e HTPvs do óleo diesel

Os Hidrocarbonetos Totais de petróleo têm sido largamente usados para avaliar contaminações por derivados de petróleo no meio ambiente. Além de estarem sujeitos também ao efeito co-solvência do etanol em ambientes subterrâneos, os HTPs são um parâmetro coletivo que pode ser rapidamente medido e monitorado. Este experimento para determinação dos HTPs e HTPvs em sistemas água-óleo diesel mostrará a extensão da solubilidade destes compostos em água. Anteriormente ao início do experimento de equilíbrio para determinação dos HTPs e HTPvs foi verificado o tempo de equilíbrio dos HTPs em água na proporção de 1:10. A concentração aquosa de equilíbrio para os HTPs foi alcançada em 30 dias (Tabela 1).

Tabela 1. Verificação do tempo de equilíbrio para os HTPs em água na proporção 1:10 diesel-água.

Tempo (dias)	HTPs \pm sd ^a (mg L ⁻¹)
10	26,18 \pm 0,26
14	30,73 \pm 8,60
20	41,25 \pm 3,30
30	21,35 \pm 4,7
40	20,28 \pm 3,24

^adesvio padrão para n=3

As concentrações dos HTPs e HTPvs na fase aquosa após o equilíbrio com diferentes frações de co-solvente são apresentadas na Tabela 2. Conforme o esperado, observou-se um aumento das concentrações aquosas dos HTPs e HTPvs com o aumento da fração volumétrica de etanol. No entanto, esse aumento não foi tão pronunciado. Comparando-se os valores de HTP e HTPv, apesar da concentração final com 20% de etanol na mistura óleo diesel-água ter sido praticamente a mesma, pode-se observar um aumento na concentração aquosa dos HTPs de 61,17% e um aumento de 138,86% para os HTPvs. Este comportamento pode ser explicado em vista dos compostos mais voláteis, como os monoaromáticos do óleo diesel, provavelmente estarem em maior concentração nos HTPvs detectados pelo método utilizado e possuírem maior solubilidade em água. Uma

caracterização do óleo diesel apresentada por Kaipper [15] ilustra a maior porcentagem de monoaromáticos no óleo diesel.

No entanto, sobre outro ponto de vista, observa-se também nos estudos realizados por Kaipper [15], que a porcentagem dos alquilados é superior aos aromáticos (aproximadamente 75%) no óleo diesel. Desta forma, considerando que os HTPs apresentam maior fração de alquilados que os HTPvs, o efeito co-solvência para os HTPs deveria ser superior em relação aos HTPvs, o que não ocorreu. Isto demonstra que o efeito co-solvência é maior para compostos mais hidrofóbicos, aqui representados pelos HTPs melhor que os HTHvs, porém dentro de uma classe estrutural de compostos, na qual será relevante também a solubilidade aquosa da mesma, não só a fração molar. Ou seja, os compostos aromáticos, presentes em maior quantidade no parâmetro HTPv, parecem ter um efeito co-solvência maior que os alifáticos (compostos que estão mais presentes nos HTPs), em vista da sua maior solubilidade aquosa. Contudo, estudos de co-solvência com “surrogates” alquilados ou alifáticos puros deverão ainda ser realizados para comprovação destes resultados e para verificar quais classes de hidrocarbonetos são mais importantes quanto ao efeito co-solvente do etanol.

Tabela 2. Concentrações aquosas de HTPs e HTPvs no sistema óleo diesel-água na proporção de 1:10 obtidas experimentalmente em função do aumento da proporção volumétrica de etanol.

Etanol (%)	HTP \pm sd ^a (mg L ⁻¹)	HTPv \pm sd (mg L ⁻¹)
0	19,65 \pm 1,97	13,20 \pm 0,79
1	20,94 \pm 3,14	13,69 \pm 0,01
5	23,43 \pm 0,99	17,01 \pm 5,44
10	24,97 \pm 1,75	23,77 \pm 6,89
20	31,67 \pm 1,90	31,53 \pm 0,09

^adesvio padrão para n=3

Aplicando o modelo Log-Linear as concentrações de HTPs e HTPvs, fazendo-se um regressão logarítmica de S_m em função da fração de etanol na fase aquosa, f , obteve-se um alto coeficiente de correlação para HTPs e HTPvs do óleo diesel (Figuras 1 e 2). Este resultado indica que o modelo Log-Linear é adequado para previsão do aumento de solubilidade dos HTP e HTPv do óleo diesel na presença de etanol. O coeficiente angular das curvas corresponde a energia de co-solvência, σ , obtendo-se um valor de 0,987 para HTPs e 1,959 para HTPvs. Isto mostra que apesar do caráter mais hidrofóbico dos HTPs, o que leva a um maior efeito co-solvência do etanol, conforme observado anteriormente e em experimentos realizados por Kaipper [16] para determinação da

energia de co-solvência de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) puros, os HTPvs apresentaram uma energia de co-solvência maior, provavelmente em função da maior solubilidade aquosa para essa classe de hidrocarbonetos. Nos estudos realizados por Kaipper [16], os resultados mostraram que a solubilidade dos HPAs aumentou de maneira log-linear com o aumento da fração volumétrica do etanol e que a energia de co-solvência aumentou com a hidrofobicidade dos hidrocarbonetos, em ordem crescente do naftaleno, antraceno e pireno.

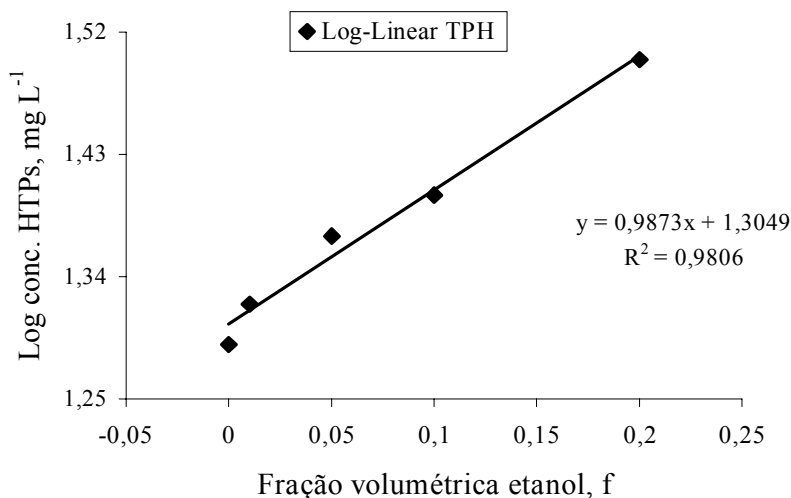


Figura 1. Log da concentração aquosa de HTP no sistema óleo diesel-água na proporção de 1:10 em função da fração volumétrica de etanol.

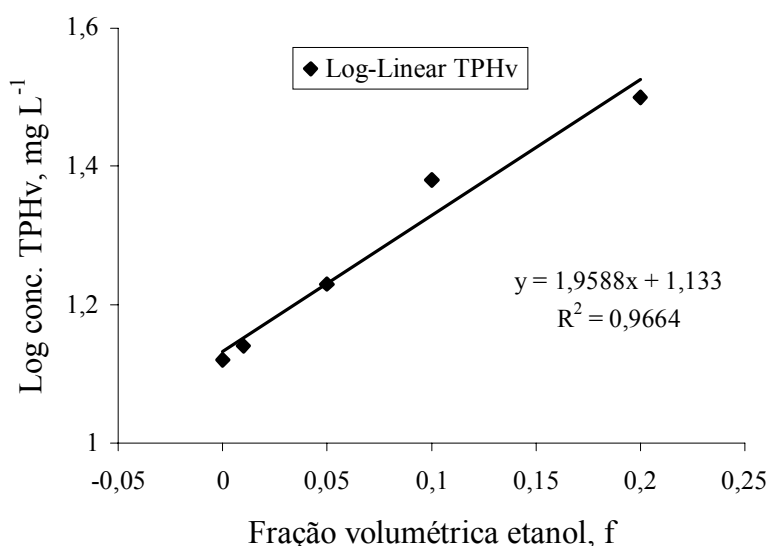


Figura 2. Log da concentração aquosa de HTPv no sistema óleo diesel-água na proporção de 1:10 em função da fração volumétrica de etanol

Os HTPs e HTPvs solúveis do óleo diesel na água, sem etanol e na presença de etanol está ilustrado pelos cromatogramas apresentados nas Figuras 3, 4, 5, 6.

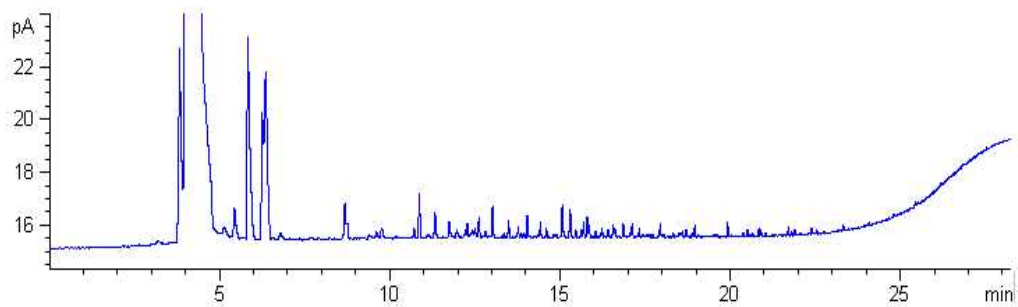


Figura 3. Cromatograma dos HTPs do óleo diesel solúveis na fase aquosa na proporção 1:10 diesel-água, sem etanol.

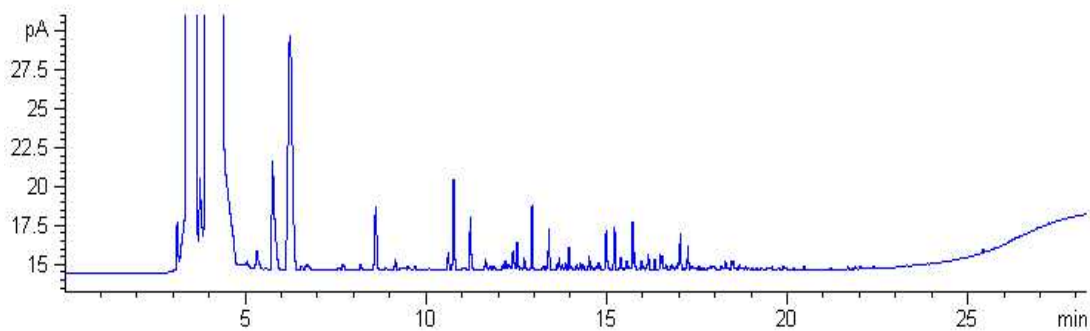


Figura 4. Cromatograma dos HTPs do óleo diesel solúveis na fase aquosa na proporção 1:10 diesel-água, com 20% de etanol.

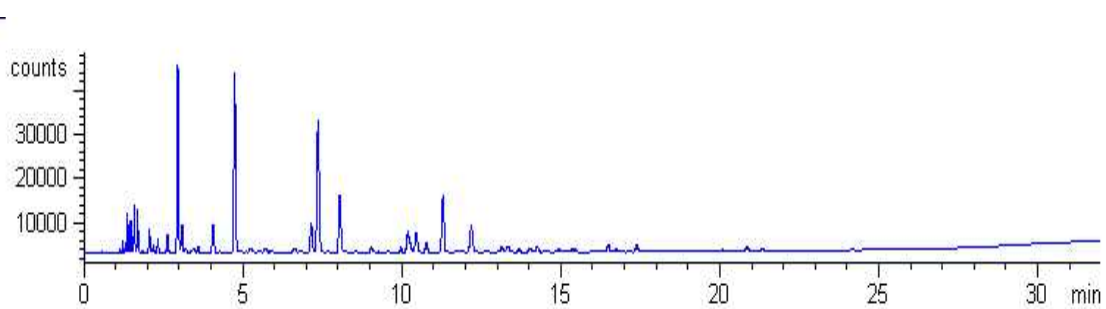


Figura 5. Cromatograma dos HTPvs do óleo diesel solúveis na fase aquosa na proporção 1:10 diesel-água, sem etanol.

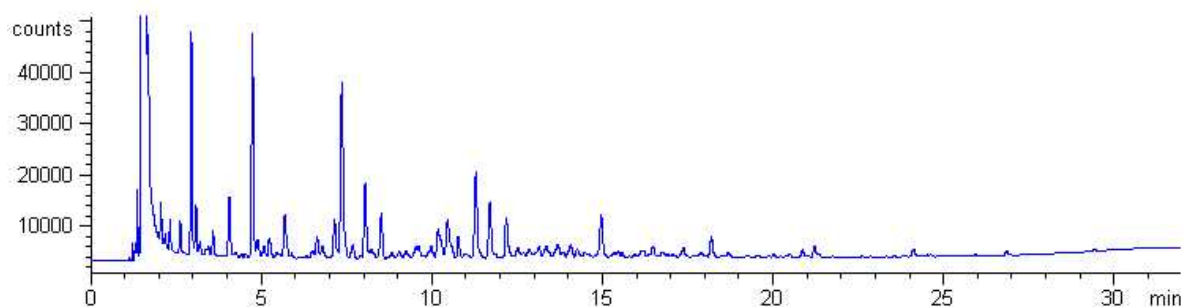


Figura 6. Cromatograma dos HTPvs do óleo diesel solúveis na fase aquosa na proporção 1:10 diesel-água, com 20% de etanol.

Os resultados do estudo de diferentes proporções volumétricas de óleo diesel-água são apresentados na Tabela 3. Observa-se uma concordância dos dados de HTP e HTPv, com um aumento das concentrações aquosas de HTP e HTPv a medida que aumenta a proporção volumétrica de óleo diesel-água, conforme ilustrado nas Figuras 7 e 8. Este experimento demonstra que a razão água/óleo diesel pode afetar as concentrações de COHs dissolvidos na pluma de contaminação, conforme observado também por Poulsen [17]. Poulsen [17] em seus experimentos observou que as concentrações aquosas dos BTEX foram essencialmente constantes após equilíbrio de proporções de gasolina-água até 1:20.

Tabela 3. Concentrações aquosas de HTPs e HTPvs no sistema óleo diesel-água obtidas experimentalmente em função do aumento da proporção volumétrica de óleo diesel/água.

Proporção Diesel/Água	HTPs \pm sd (mg L ⁻¹)	HTPvs \pm sd (mg L ⁻¹)
1:1	27,93 \pm 0,14	26,35 \pm 3,01
1:10	19,65 \pm 0,1	14,42 \pm 0,03
1:100	18,38 \pm 0,01	12,87 \pm 0,38
1:1000	10,49 \pm 0,36	12,01 \pm 2,71
1:10000	8,56 \pm 0,48	11,48 \pm 1,43

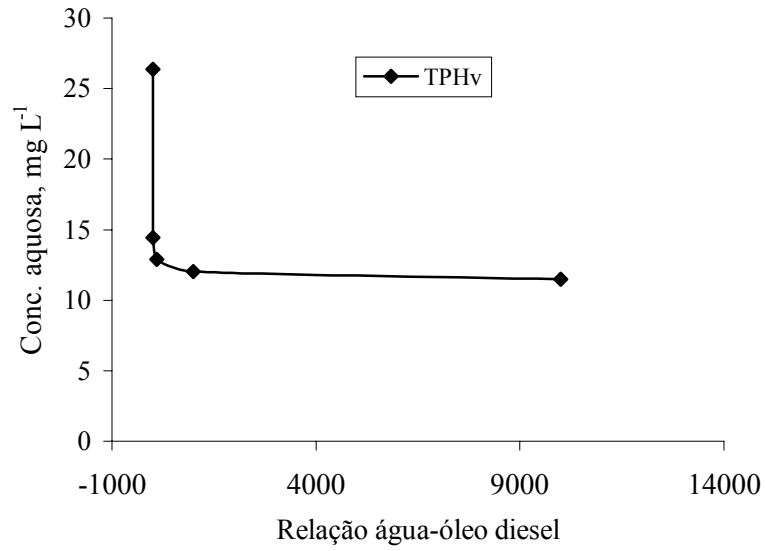


Figura 7. Concentrações aquosas dos HTPvs do óleo diesel em função do aumento da proporção volumétrica água/ óleo diesel

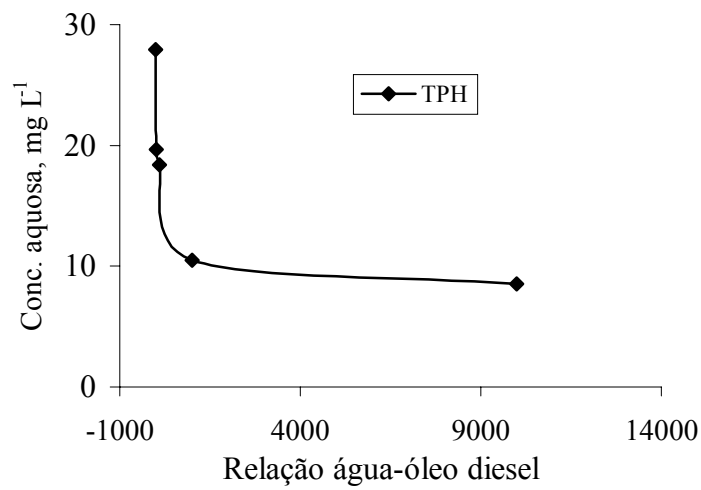


Figura 8. Concentrações aquosas dos HTPs do óleo diesel em função do aumento da proporção volumétrica água/ óleo

CONCLUSÃO

O efeito co-solvência do etanol foi observado tanto para os HTPs como para os HTPvs, sendo que o aumento da solubilidade aquosa foi maior para os HTPvs. Desta forma, em caso de derramamentos ou vazamentos de óleo diesel, o impacto do efeito co-solvência do etanol será maior na solubilidade dos HTPvs, em vista da maior solubilidade e fração molar para estes compostos mais voláteis, como os monoaromáticos do óleo diesel. Os experimentos demonstraram que a razão óleo diesel-água pode afetar as concentrações de Compostos Orgânicos Hidrofóbicos (COHs) dissolvidos em uma pluma de contaminação. As concentrações dos HTPs e HTPvs demonstraram um comportamento log-linear em função do aumento da fração de etanol, o que mostrou que o Modelo Log-Linear é adequado para previsão do aumento da solubilidade dos HTPs e HTPvs do óleo diesel na presença do etanol. É importante salientar que o efeito co-solvência do etanol realmente ocorreu para os hidrocarbonetos de petróleo, inferindo um possível impacto da presença do etanol em caso de derramamentos ou vazamentos de petróleo. No entanto, este efeito co-solvência do etanol está sendo verificado em escala real de campo, ou seja, no próprio ambiente subterrâneo. Este experimento está sendo realizado pelo Laboratório de Remediação de solos e águas subterrâneas (REMAS) na UFSC, coordenado pelo Prof Henry X. Corseuil, e consiste de um derramamento controlado, na Fazenda Ressacada da UFSC, de óleo diesel em um sítio e em outro, de um derramamento de óleo diesel com etanol. As concentrações aquosas dos contaminantes dissolvidos do óleo diesel estão sendo monitoradas e também está sendo avaliada a extensão do efeito co-solvência do etanol para estes contaminantes na água subterrânea.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BIO – Revista Brasileira de Saneamento e Meio Ambiente. Ano XI. n. 21. Janeiro/março 2002.
2. ANP, Agência Nacional de Petróleo. Capturado em maio, 2002. Online. Disponível na Internet <http://www.anp.gov.br>
3. CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, 2001.
4. XIE, G., BARCELONA, M. J., FANG, J. Quantification and interpretation of total petroleum hydrocarbons in sediment samples by a GC/MS method and comparison with EPA 418.1 and a rapid field method. *Anal. Chem.* v. 71, n. 9, p. 1899-1904, 1999.
5. CORSEUIL, H.X. e ALVAREZ, P.J.J. Natural Bioremediation of aquifer material contaminated with gasoline-ethanol mixtures. *Revista de Microbiologia*, v. 27, n.1, p. 19-26, 1996.
6. CORSEUIL, H.X.; AIRES, J.R.; & ALVAREZ, P.J.J. Implications of the presence of ethanol on intrinsic bioremediation of btx plumes in Brasil: hazardous waste and hazardous materials, v.13, n. 2, p. 213-221, 1996.

7. YALKOWSKY, S.H. BANERJEE, S. Aqueous Solubility Methods of Estimation for Organic Compounds: New York, Ed. Marcel Dekker, 1992. p. 41-117.
8. LI, A., YALKOWSKY, S. H. Solubility of organic solutes in ethanol/water mixtures. Journal of Pharmaceutical Sciences. v. 83, n. 12, p. 1735-1740, 1994
9. LI, A., YALKOWSKY, S. H. Predicting Cosolvency. 1. Solubility ratio and solute log K_{ow} . Ind. Eng. Chem. Res. v. 37, p. 4470-4475, 1998.
10. Environmental Protection Agency U. S. EPA, Method 8015B, Nonhalogenated Organics using GC/FID, capturado em 07 abril, 2000. Online. Disponível na Internet <http://www.ntis.gov> and <http://epa.gov>
11. ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Emergency Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites. ES 38 – 94. Philadelphia, 1994. 42 p.
12. FINOTTI, A. R. Estudo da aplicabilidade do modelo da ação corretiva baseada no risco (RBCA) em contaminações subterrâneas com gasolina e etanol. 112p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1997.
13. Environmental Protection Agency U. S. EPA, Teste methods for evaluation solid waste physical/chemical methods, Method 3510B, Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction, 1996. CD-ROM.
14. Environmental Protection Agency U. S. EPA, Teste methods for evaluation solid waste physical/chemical methods, Method 8015A, Nonhalogenated Volatile Organics by GC- FID , 1996. CD-ROM.
15. KAIPPER, B.I.A. Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos do óleo diesel em aquíferos contaminados por petróleo. 60p. Exame de Qualificação para Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, UFSC, 2001.
16. KAIPPER, B.I.A, CORSEUIL, H. X. Aumento da solubilidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em águas subterrâneas contaminadas com óleo diesel, VI-10. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental: Saneamento Ambiental, desafio para o século 21. João Pessoa, PB. 16 a 21 de Setembro, 2001.
17. POULSEN, M., LEMON, L., BARKER, J. F. Dissolution of Monoaromatic hydrocarbons into groundwater from gasoline-oxygenate mixtures. Environmental Science and Technology, v. 26, n. 12, p. 2483-2489, 1992.