

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

LUCAS DE MORAES BORGES FORTES LIMA

**LEVANTAMENTO DOS POSTOS DE COMBUSTÍVEIS REABILITADOS POR
TÉCNICAS DE BIORREMEDIAÇÃO NO ESTADO DE SÃO PAULO**

São Paulo

2020

LUCAS DE MORAES BORGES FORTES LIMA

**LEVANTAMENTO DOS POSTOS DE COMBUSTÍVEIS REABILITADOS POR
TÉCNICAS DE BIORREMEDIAÇÃO NO ESTADO DE SÃO PAULO**

Versão corrigida

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientador:

Prof. Dr. René Peter Schneider

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Lima, Lucas de Moraes Borges Fortes

Levantamento dos postos de combustíveis reabilitados por técnicas de biorremediação no Estado de São Paulo / L. M. B. F. Lima -- São Paulo, 2020.
86 p.

Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Postos de combustíveis 2.Remediação do solo e água 3.Biorremediação
4.Hidrocarbonetos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Ao meu chefe, Sr. Osni Piske, por possibilitar a minha participação no curso, e principalmente, por acreditar no meu potencial.

Ao meu orientador, professor René Peter Schneider, pelas críticas e sugestões indispensáveis para a realização desse trabalho.

Aos meus pais, por tudo o que já fizeram e fazem por mim.

A minha companheira Bruna, por toda ajuda e compreensão ao longo do curso, principalmente, no período de elaboração desse trabalho, seja discutindo os tópicos relacionados ao trabalho como me incentivando ao longo dos meses de elaboração.

RESUMO

LIMA, Lucas de Moraes Borges Fortes. Levantamento dos postos de combustíveis reabilitados por técnicas de biorremediação no Estado de São Paulo. 2020. 86 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Entre as principais fontes de contaminação do solo e da água subterrânea estão os vazamentos em dutos e tanques de armazenamentos subterrâneos de combustível. O banco de dados dos postos de combustíveis reabilitados da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) é uma importante fonte sobre as principais medidas empregadas para remediar essas áreas. Neste trabalho, as informações da seção do banco de dados listando as áreas reabilitadas foram revisadas criticamente. Dos 4475 postos de combustíveis cadastrados no banco de dados, 1245 foram classificados como áreas reabilitadas (AR), o que corresponde a 28% dos postos registrados. O armazenamento foi a principal fonte de contaminação (99% dos casos). Em 75% dos postos de combustíveis reabilitados a contaminação não ultrapassou o limite da área dos postos e a contaminação concentrou-se no subsolo e águas subterrâneas. Os combustíveis automotivos e seus constituintes (solventes aromáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) foram os principais contaminantes, estando presente em praticamente todos os postos reabilitados. As principais técnicas de remediação utilizadas foram a extração multifásica, bombeamento e tratamento e a atenuação natural monitorada (ANM). Apesar de serem eficientes na remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, as técnicas de biorremediação ativas (biorremediação, biosparging e bioventing) foram pouco utilizadas.

Palavras-chave: Postos de combustíveis. Remediação do solo e água. Biorremediação. Hidrocarbonetos.

ABSTRACT

LIMA, Lucas de Moraes Borges Fortes. Survey of gas stations rehabilitated by bioremediation techniques in the State of São Paulo. 2020. 86 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Leakages in ducts and tanks of subterranean fuel storage are among the main sources of soil and groundwater contamination. The database about remediation of gas stations of the Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) is a valuable source about the main measures employed to remediate these sites. In this work, the information of the section of the database listing the sites where closure was obtained was critically reviewed. Out of 4475 gas stations registered in the database, 1245 were classified as rehabilitated areas (AR), corresponding 28% of all sites. The storage tanks were the main source of contamination (99% of all cases). In 75% of the rehabilitated gas station the contamination did not exceed the limit of the area of the site and the contamination was concentrated in the subsoil and groundwater. Automobiles fuel and its components (aromatic solvents and PAH) were the main contaminants, being present in practically all of the rehabilitated stations. The main remediation techniques utilized were multiphase extraction, pump and treat and monitored natural attenuation (MNA). In spite of being effective in the remediation of hydrocarbon-contaminated areas, active bioremediation techniques (bioremediation, biosparging and bioventing) were not widely used.

Keywords: Gas station. Soil and water remediation. Bioremediation. Hydrocarbons.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química dos BTEX.....	21
Figura 2 - Estrutura química dos 16 HPAs prioritários da EPA.	22
Figura 3 – Conceito clássico da sequência dos processos de oxidação-redução em um vazamento de combustível LNAPL.	34
Figura 4 – Metodologia de levantamento de dados a partir da Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas da CETESB.	45
Figura 5 – Fontes de contaminação nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.	47
Figura 6 – Meios impactados nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.	48
Figura 7 – Distribuição da contaminação nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.	48
Figura 8 – Extensão da contaminação nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.	49
Figura 9 – Contaminantes identificados nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.	50
Figura 10 – Técnicas de remediação utilizadas nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.	51
Figura 11 – Técnicas de remediação aplicadas individualmente nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.	52
Figura 12 - Técnicas de biorremediação utilizadas nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.	53
Figura 13 – Atenuação natural monitorada e técnicas associadas utilizadas nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.	54

Figura 14 – Biorremediação e técnicas associadas utilizadas nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019. 55

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação das áreas cadastradas no Estado de São Paulo classificadas de acordo com o estabelecido no artigo 8º do Decreto nº 59.263/2013.	15
Quadro 2 - Distribuição das áreas cadastradas segundo a classificação estabelecida no Decreto 59.263/2013.	16
Quadro 3 - Áreas cadastradas por atividade no Estado de São Paulo.	16
Quadro 4 – Atividades das áreas reabilitadas para uso declarado no Estado de São Paulo, cadastradas na CETESB entre 2002 e 2019.	18
Quadro 5 - Composição da gasolina regular.	20
Quadro 6 – Resumo dos principais efeitos do etanol em contaminações subsuperficiais.	30
Quadro 7 - Distribuição dos postos de combustíveis cadastrados segundo a classificação, estabelecida no Decreto 59.263/2013.	46

LISTA DE SIGLAS

ACI – Área contaminada sob investigação
ACRe – Área contaminada em processo de remediação
ACRi – Área contaminada com risco confirmado
ACRu – Área contaminada em processo de reutilização
AME – Área em processo de monitoramento para encerramento
ANM – Atenuação natural monitorada
ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AR – Área reabilitada para o uso declarado
BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos
CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CMA – Concentrações máximas aceitáveis
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
DNAPL - Fase líquida não aquosa mais densa do que a água (Dense non-aqueous phase liquid)
DRO – Frações de hidrocarbonetos do diesel
EAC – Etanol anidro combustível
GAC – Gerenciamento de Áreas Contaminadas
GRO – Frações de hidrocarbonetos de gasolina
HPAs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
INEA – Instituto Estadual do Ambiente
LNAPL – Fase líquida não aquosa leve (Light non-aqueous phase liquid)
MPE – Extração multifásica
NAPL – Fase líquida não aquosa (Non-aqueous phase liquid)
SASC – Sistemas de armazenamento subterrâneo de combustível
SISSOLO – Sistema de Informação de Vigilância em Saúde de População Exposta a Solo Contaminado
SMA – Secretário do Meio Ambiente do Estado de São Paulo (atual SIMA)
SVE – Extração de vapores do solo
TPH – Hidrocarbonetos totais de petróleo
USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	CADASTRO DE AREAS CONTAMINADAS E REABILITADAS NO ESTADO DE SÃO PAULO	13
1.2	CONTAMINAÇÃO POR VAZAMENTO DE COMBUSTÍVEIS EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS	16
1.3	COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS	18
1.3.1	Gasolina.....	19
1.3.1.1	Hidrocarbonetos monoaromáticos	20
1.3.1.2	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	21
1.3.2	Diesel.....	22
1.3.3	Etanol.....	23
1.4	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS.....	23
1.4.1	Solubilidade	25
1.4.1.1	Cossolvência	25
1.4.2	Densidade.....	26
1.4.3	Pressão de vapor (P_v) e Constante da Lei de Henry (K_H)	26
1.4.4	Coeficientes de distribuição (K_d).....	27
1.5	FASES DOS HIDROCARBONETOS NO SUBSOLO	27
1.5.1	Hidrocarbonetos em fase residual e livre (NAPL)	28
1.5.2	Hidrocarbonetos em fase sorvida	29
1.5.3	Hidrocarbonetos em fase vapor.....	29
1.5.4	Hidrocarbonetos em fase dissolvida	29
1.5.5	Efeitos do etanol em uma contaminação por hidrocarbonetos em subsuperfície	30
1.6	BIODEGRADAÇÃO	31
1.6.1	Fatores que impactam a biodegradação	31
1.7	VIAS METABÓLICAS DE DEGRADAÇÃO.....	33
1.7.1	Degradação aeróbia	34

1.7.1.1	Respiração aeróbia.....	34
1.7.2	Degradação anaeróbia	35
1.7.2.1	Redução de nitrato	35
1.7.2.2	Redução do Ferro (III)	35
1.7.2.3	Redução do sulfato.....	35
1.7.2.4	Metanogênese.....	36
1.8	MICROORGANISMOS BIODEGRADADORES	36
1.9	BIORREMEDIAÇÃO.....	39
1.9.1	Atenuação natural monitorada (ANM)	40
1.9.2	Biorremediação (bioestimulação e bioaugmentação)	41
1.9.3	Bioventing (bioventilação) e biosparging (bioaspersão)	42
2	OBJETIVOS	43
2.1	OBJETIVO GERAL.....	43
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4	RESULTADOS	46
4.1	FONTES DE CONTAMINAÇÃO	46
4.2	MEIOS IMPACTADOS.....	47
4.3	CONTAMINANTES.....	49
4.4	TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO.....	50
4.4.1	Atenuação natural monitorada (ANM)	53
4.4.2	Biorremediação.....	54
4.4.3	Biosparging (bioaspersão) e bioventing (bioventilação)	55
5	DISCUSSÃO	56
5.1	O GERENCIAMENTO DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS NO ESTADO DE SÃO PAULO.....	56
5.2	CAUSAS DA CONTAMINAÇÃO NOS POSTOS DE COMBUSTÍVEIS REABILITADOS	57
5.3	MEIOS IMPACTADOS NOS POSTOS DE COMBUSTÍVEIS REABILITADOS	58

5.4	CONTAMINANTES IDENTIFICADOS NOS POSTOS DE COMBUSTÍVEIS REABILITADOS	59
5.4.1	Contaminantes x Meio impactados	61
5.5	TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO UTILIZADAS NA REABILITAÇÃO DOS POSTOS DE COMBUSTÍVEIS	62
5.5.1	Atenuação natural monitorada (ANM)	65
5.5.2	Biorremediação.....	67
5.5.3	Biosparging (bioaspersão) e bioventing (bioventilação)	69
6	CONCLUSÃO.....	72
7	RECOMENDAÇÕES	74
8	REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

Devido à grande quantidade de postos de combustíveis existentes nos centros urbanos, essa atividade se torna uma das principais responsáveis pela contaminação ambiental. A partir da Resolução CONAMA Nº 273 de 29 de novembro de 2000, os postos de combustíveis tornaram-se atividades passíveis de licenciamento devido a configurarem-se como empreendimentos potencialmente ou parcialmente poluidores e geradores de acidentes ambientais. No Estado de São Paulo, através da Resolução SMA Nº 05, de 28 de março de 2001, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) passou a fiscalizar e licenciar as atividades de postos revendedores de combustíveis (e atividades afins). Com a alteração introduzida pelo Decreto Estadual Nº 47397, de 04 de dezembro de 2002, a obrigatoriedade de ser efetuado o licenciamento dessas atividades pela CETESB foi incorporada na legislação ambiental paulista (SANTOS; UNGARI; DOS SANTOS, 2008).

A ocorrência de vazamentos em sistemas de armazenamento subterrâneo e combustível (SASC) tem sido objeto de grande preocupação, em função dos riscos tanto para a segurança e proteção a saúde da população, como para o meio ambiente (MINDRISZ, 2006). Tal preocupação reflete nos dados divulgados anualmente pela CETESB em seu Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo que registra números significativos de postos de combustíveis cadastrados, em comparação a outras atividades poluidoras (CETESB, 2020a).

1.1 CADASTRO DE ÁREAS CONTAMINADAS E REABILITADAS NO ESTADO DE SÃO PAULO

O gerenciamento de áreas contaminadas (GAC) passou a fazer parte da agenda ambiental com o propósito de mitigar impactos ambientais, possibilitando a contínua ocupação e reocupação de áreas contaminadas, através da minimização e controle dos riscos (MORAES; TEIXEIRA; MAXIMIANO, 2014). Segundo a CETESB (2017), o GAC tem como objetivo principal minimizar os riscos a que a população e o meio ambiente estão sujeitos devido à exposição às substâncias provenientes de áreas contaminadas. Para isso, deve ser

executado um conjunto de medidas que garanta os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas.

Anualmente, a CETESB divulga a relação de áreas inseridas no Cadastro de áreas contaminadas, conforme estabelece o art. 9º do Decreto nº 59.263, de 5 de junho de 2013. O Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas é o conjunto de informações referentes às áreas contaminadas, áreas em processo de monitoramento para encerramento e áreas reabilitadas para o uso declarado, obtidas durante a execução do Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2017). Em 2002, foi divulgada a primeira versão do Cadastro, reconhecendo publicamente a existência de 255 áreas contaminadas no Estado. Desde então a relação de áreas é atualizada anualmente e publicada pelo órgão, podendo ser consultados diversos documentos (CETESB, 2020a).

Nesses documentos, as áreas cadastradas são classificadas de acordo com o estabelecido no artigo 8º do Decreto nº 59.263/2013, em função do nível de informação obtida, dos riscos existentes, ou das medidas de intervenção adotadas, conforme apresentado pelo Quadro 1.

Quadro 1 – Classificação das áreas cadastradas no Estado de São Paulo classificadas de acordo com o estabelecido no artigo 8º do Decreto nº 59.263/2013.

Classificação	Definição
Área Contaminada sob Investigação (ACI)	Área onde foram constatadas por meio de investigação confirmatória concentrações de contaminantes que colocam, ou podem colocar, em risco os bens a proteger
Área Contaminada com Risco Confirmado (ACRi)	Área onde foi constatada, por meio de investigação detalhada e avaliação de risco, contaminação no solo ou em águas subterrâneas, a existência de risco à saúde ou à vida humana, ecológico, ou onde foram ultrapassados os padrões legais aplicáveis
Área Contaminada em Processo de Remediação (ACRe)	Área onde estão sendo aplicadas medidas de remediação visando à eliminação da massa de contaminantes ou, na impossibilidade técnica ou econômica, sua redução ou a execução de medidas contenção e/ou isolamento.
Área Contaminada em Processo de Reutilização (ACRu)	Área contaminada onde se pretende estabelecer um uso do solo diferente daquele que originou a contaminação, com a eliminação, ou a redução a níveis aceitáveis, dos riscos aos bens a proteger, decorrentes da contaminação
Área em Processo de Monitoramento para Encerramento (AME)	Área na qual não foi constatado risco ou as metas de remediação foram atingidas após implantadas as medidas de remediação, encontrando-se em processo de monitoramento para verificação da manutenção das concentrações em níveis aceitáveis.
Área Reabilitada para o Uso Declarado (AR)	Área, terreno, local, instalação, edificação ou benfeitoria anteriormente contaminada que, depois de submetida às medidas de intervenção, ainda que não tenha sido totalmente eliminada a massa de contaminação, tem restabelecido o nível de risco aceitável à saúde humana, ao meio ambiente e a outros bens a proteger

Fonte: Autor (2020).

A Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo, correspondente ao período de 2002 a dezembro de 2019, possui 6285 áreas cadastradas (CETESB, 2020a). Dessas, 1775 referem-se a áreas reabilitadas para uso declarado, 1429 são áreas em processo de remediação, 1375 encontram-se em processo de monitoramento para encerramento, 828 estão contaminadas com risco confirmado, 652 estão sob investigação e 226 áreas estão em processo de reutilização, conforme divulgado por CETESB (2020a) e apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 - Distribuição das áreas cadastradas segundo a classificação estabelecida no Decreto 59.263/2013.

Classificação das áreas cadastradas	Número de áreas	Percentual de áreas
Reabilitadas para uso declarado (AR)	1775	28%
Em processo de remediação (ACRe)	1429	23%
Em Processo de monitoramento para encerramento (AME)	1375	22%
Contaminada com risco confirmado (ACRi)	828	13%
Contaminada sob investigação (ACI)	652	10%
Contaminada em processo de reutilização (ACRu)	226	4%
Total	6285	100%

Fonte: Autor (2020).

Destas, 4475 correspondem a postos de combustíveis, 1220 atividades industriais, 328 atividades comerciais, 207 instalações para destinação de resíduos e 55 casos de acidentes, agricultura e fonte de contaminação de origem desconhecida (CETESB, 2020a), conforme apresentado no Quadro 3. Percebe-se a grande quantidade de postos de combustíveis cadastrados em alguma das etapas do GAC.

Quadro 3 - Áreas cadastradas por atividade no Estado de São Paulo.

Atividade	Número de áreas	Percentual de áreas
Posto de combustível	4475	71,2%
Atividades industriais	1220	19,4%
Atividades comerciais	328	5,2%
Instalações para destinação de resíduos	207	3,3%
Outros	55	0,9%
Total	6285	100%

Fonte: Adaptado de CETESB (2020a).

1.2 CONTAMINAÇÃO POR VAZAMENTO DE COMBUSTÍVEIS EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

Em todo mundo, o armazenamento dos combustíveis automotivos é realizado em tanques subterrâneos e se revela como uma importante fonte de poluição ambiental. Além das consequências para o meio ambiente estes acidentes ocorrem frequentemente em áreas urbanas densamente povoadas,

podendo resultar em riscos de incêndios e explosões em ambientes confinados (MINDRISZ, 2006).

Nos Estados Unidos, de 1º outubro de 2019 a 31 de março de 2020 foram registrados 541.532 tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis em operação e 2.365 vazamentos foram identificados. Nesse mesmo período, 3.556 processos de remediação foram finalizados, totalizando 493.967 áreas remediadas desde 1984 (USEPA, 2020).

No Brasil, o Sistema de Informação de Vigilância em Saúde de População Exposta a Solo Contaminado (Sissolo), entre 2004 e 2014 (ano do último levantamento), contabilizou 11.840 áreas cadastradas, sendo 4.758 (40,2%) classificadas como Unidades de Postos de Abastecimento e Serviços (BRASIL, 2014).

No âmbito estadual, a predominância das áreas contaminadas por atividades desenvolvidas em postos de combustíveis permanece. Segundo o Instituto Estadual do Ambiente (INEA), no estado do Rio de Janeiro, das 370 áreas contaminadas cadastradas, 202 são postos de combustíveis, totalizando 55% dos registros (INEA, 2019), enquanto em Minas Gerais, 73% das 670 áreas contaminadas e reabilitadas cadastradas correspondem a postos de combustíveis, incluídos o comércio varejista de combustíveis e revendedores de gasolina, álcool e diesel (FEAM, 2019). Já no Estado de São Paulo, 71% (4.475 registros) das 6.285 áreas cadastradas correspondem a postos de combustível (CETESB, 2020a).

Segundo ANP (2020), o Estado de São Paulo possui 8.529 postos de combustíveis, o que representa 20,8% do total de postos existentes no país. Se considerarmos que cada posto de combustível do Estado de São Paulo possui ao menos 03 tanques de combustíveis subterrâneos (valor subestimado) existiriam 25.587 tanques subterrâneos em operação. Ou seja, 25.587 fontes potenciais de contaminação em operação.

Na Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo (CETESB, 2020b), conforme apresentado no Quadro 4, das 1775 áreas registradas como reabilitadas para uso declarado, 1245 dos registros correspondem a atividades de postos combustíveis.

Quadro 4 – Atividades das áreas reabilitadas para uso declarado no Estado de São Paulo, cadastradas na CETESB entre 2002 e 2019.

Atividade	Número de áreas	Percentual de áreas
Posto de combustível	1245	70,1%
Atividades industriais	333	18,8%
Atividades comerciais	128	7,2%
Instalações para destinação de resíduos	46	2,6%
Desconhecida	14	0,8%
Acidentes	8	0,5%
Agricultura	1	0,1%
Total	1775	100%

Fonte: Autor (2020).

Uma das principais preocupações que ocorrem no vazamento de combustíveis é a contaminação dos aquíferos utilizados como fontes de água para abastecimento humano. Logo, reconhecer que os vazamentos em tanques de combustíveis representam um sério problema ambiental e entender as causas e como os contaminantes se comportam no meio auxilia nas tomadas de decisão que culminarão na aplicação de técnicas e tecnologias de remediação.

1.3 COMBUSTÍVEIS AUTOMOTIVOS

Segundo ANP (2020), no Estado de São Paulo, do ano de 2010 a 2019, 122,664 milhões de m³ de Óleo Diesel (41,39%) foram comercializados, enquanto a Gasolina tipo C registrou 94,803 milhões de m³ (29,49%) comercializados e o etanol hidratado combustível (EHC) registrou um volume de 82,063 milhões de m³ (11,08%) vendidos. Maximiano (2001), após analisar 82 processos existentes na CETESB de postos com vazamento de combustíveis na cidade de São Paulo, constatou que 62,58% do total de vazamentos identificados eram de gasolina, 11,04% de diesel e 26,38% de álcool.

Assim, serão apresentados e discutidos ao longo do trabalho os principais combustíveis registrados: Gasolina, Etanol e Diesel

1.3.1 Gasolina

A gasolina é um produto obtido do refino do petróleo e constitui-se em uma mistura complexa de hidrocarbonetos relativamente voláteis, independentemente de sua origem (ANP, 2019a). Sua composição pode variar de acordo com a origem do petróleo, as técnicas utilizadas no processo de refinamento e dos aditivos adicionados, por exemplo, para minimizar a geração de gases poluentes e melhorar o seu desempenho.

Segundo a Resolução nº 807, de 23 de janeiro de 2020 (ANP, 2020a) as gasolinas automotivas são classificadas em gasolina A (comum e Premium), isenta de álcool anidro, e gasolina C (comum e Premium). A gasolina automotiva comercializada nos postos de combustíveis no Brasil (gasolina C) consiste em uma mistura de 73% de gasolina A com 27% de etanol anidro combustível (PETROBRAS, 2020).

Carvalho e Dantas Filho (2014) ao analisarem a composição química de 24 amostras de gasolina A no estado do Pará identificaram aproximadamente 222 compostos, correspondendo a um volume total de 88,1% (v/v). Entre os hidrocarbonetos identificados, 23,3% pertencem aos grupos das isoalcanos(isoparafinas), 22,9% são compostos alcenos (oleofínicos), 18,9% são hidrocarbonetos aromáticos, 11,6% são cicloalcanos (naftênicos) e 11,3% alcanos (parafínicos). Entre os compostos não identificados (11,8%) estão os que contêm enxofre e nitrogênio, além de alguns alcenos e aromáticos. É importante ressaltar que os resultados podem variar conforme a origem da amostra e a técnica analítica empregada. Entre os hidrocarbonetos aromáticos que compõem a gasolina estão os hidrocarbonetos monoaromáticos (representados pelos BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Quadro 5 - Composição da gasolina regular.

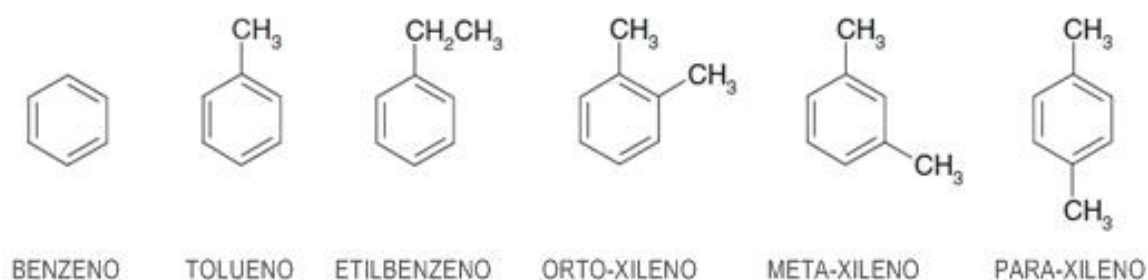
Componente	Fórmula química	Componente	Fórmula química
propano	C ₃ H ₈	n-heptano	C ₇ H ₁₆
isobutano	C ₄ H ₁₀	metilciclohexano	C ₇ H ₁₄
n-butano	C ₄ H ₁₀	2,2-dimetilhexano	C ₈ H ₁₈
trans-2-buteno	C ₄ H ₈	tolueno	C ₇ H ₈
cis-2-buteno	C ₄ H ₈	2,3,4-trimetilpentano	C ₈ H ₁₈
3-metil-1-buteno	C ₅ H ₁₀	2-metilheptano	C ₈ H ₁₈
isopentano	C ₅ H ₁₂	3-metilheptano	C ₈ H ₁₈
1-pentano	C ₅ H ₁₀	n-octano	C ₈ H ₁₈
2-metil-1-butano	C ₅ H ₁₀	2,4,4-trimetilhexano	C ₉ H ₂₀
2-metil-1,3-butadieno	C ₅ H ₈	2,2-dimetilheptano	C ₉ H ₂₀
n-pentano	C ₅ H ₁₂	p-xileno	C ₈ H ₁₀
trans-2-pentano	C ₅ H ₁₀	m-xileno	C ₈ H ₁₀
2-metil-2-buteno	C ₅ H ₁₀	3,3,4-trimetilhexano	C ₉ H ₂₀
3-metil-1,2-butadieno	C ₅ H ₈	o-xileno	C ₈ H ₁₀
3,3-dimetil-1-buteno	C ₆ H ₁₂	2,2,4-trimetilheptano	C ₁₀ H ₂₂
ciclopentano	C ₅ H ₁₀	3,3,5-trimetilheptano	C ₁₀ H ₂₂
3-metil-1-penteno	C ₆ H ₁₂	n-propilbenzeno	C ₉ H ₁₂
2,3-dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	2,3,4-trimetilheptano	C ₁₀ H ₂₂
2-metilpentano	C ₆ H ₁₄	1,3,5-trimetilbenzeno	C ₉ H ₁₂
3-metilpentano	C ₆ H ₁₄	1,2,4-trimetilbenzeno	C ₉ H ₁₂
n-hexano	C ₆ H ₁₄	metilpropilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄
metilciclopentano	C ₆ H ₁₂	dimetiletilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄
2,2-dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	1,2,4,5-tetrametilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄
benzeno	C ₆ H ₆	1,2,3,4-tetrametilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄
ciclohexano	C ₆ H ₁₂	1,2,4-trimetil-5-etilbenzeno	C ₁₁ H ₁₆
2,3-dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	n-dodecano	C ₁₂ H ₂₆
3-metilhexano	C ₇ H ₁₆	naftaleno	C ₁₀ H ₈
3-etilpentano	C ₇ H ₁₆	n-hexilbenzeno	C ₁₂ H ₂₀
2,2,4-trimetilpentano	C ₈ H ₁₈	metilnaftaleno	C ₁₁ H ₁₀

Fonte: Adaptado de Johnson, Kemblowski e Colthart (1990).

1.3.1.1 Hidrocarbonetos monoaromáticos

Os hidrocarbonetos monoaromáticos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno (orto, meta e para)) consistem em um grupo de compostos voláteis arranjados em um anel aromático condensado (Figura 1). São compostos lipossolúveis e tóxicos que agem como depressores do sistema nervoso central e apresentam toxicidade mesmo em baixas concentrações. Uma vez ingeridos, podem ser metabolizados e originar derivados carcinogênicos ou mutagênicos, mesmo quando o composto original é de relativa baixa toxicidade (CAMACHO, 2015).

Figura 1 - Estrutura química dos BTEX.

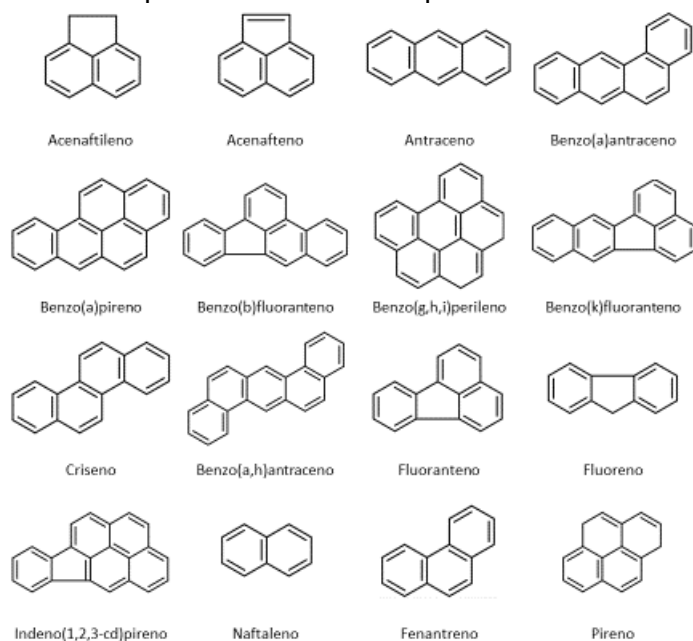


Fonte: Autor (2020).

1.3.1.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem um grupo com mais de 100 compostos químicos formados por dois ou mais anéis de benzeno, em arranjos lineares, angulares ou agrupadas, podendo apresentar heteroátomos associados em sua estrutura (KADRI et al., 2016). São lipossolúveis na membrana celular podendo ser absorvidos pelo organismo humano via exposição dermal, ingestão ou inalação, com posterior acúmulo no tecido adiposo (JACQUES et al., 2007; NETTO et al., 2000). Entre os diversos HPAs que podem compor a gasolina, destacam-se os 16 listados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (Figura 2) por considera-los prioritários para monitoramento ambiental, em função de sua carcinogenicidade e ocorrência. Desses, 11 possuem valores orientadores definidos pela CETESB (2017): (naftaleno, fenantreno, antraceno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno).

Figura 2 - Estrutura química dos 16 HPAs prioritários da USEPA.



Fonte: Autor (2020)

1.3.2 Diesel

O óleo diesel é um combustível líquido derivado de petróleo, composto por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos. Desses, aproximadamente 40% são n-alcenos; 39%, iso e cicloalcenos; 20%, hidrocarbonetos aromáticos e em menor proporção por nitrogênio, enxofre e oxigênio, contudo, a sua composição dependerá da fonte do petróleo, do método de produção e dos processos de destilação (MAZZUCO, 2004)

Dos hidrocarbonetos que compõem o óleo diesel, estão os hidrocarbonetos monoaromáticos, como benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno e os HPAs naftaleno, fenantreno, antraceno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno (presentes na lista da CETESB (2017)) e o acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fluoranteno e pireno, integrantes da lista de HPAs prioritários da USEPA.

1.3.3 Etanol

O etanol (ou álcool etílico) é uma substância orgânica que pode ser obtida do processamento e fermentação de açúcares sendo encontrado nos postos de combustíveis brasileiros em duas formas: como combustível (etanol hidratado combustível), com teor alcoólico entre 92,5° e 94,6° INPM, ou adicionado à gasolina, como etanol anidro combustível, contendo, no mínimo 99,3° INPM. (ANP, 2015).

O etanol anidro combustível é misturado à gasolina A para gerar a gasolina C, que é comercializada nos postos de combustíveis no Brasil. A adição do etanol à gasolina tem como objetivo aumentar a octanagem e reduzir a emissão de monóxido de carbono à atmosfera.

1.4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS

Para avaliar o impacto que os vazamentos ou derramamentos de combustíveis no ambiente podem causar, é necessário conhecer as propriedades físico-químicas dos compostos, pois as mesmas definirão como os compostos irão se comportar em subsuperfície. Assim, a Tabela 1 apresenta algumas propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos monoaromáticos e policíclicos aromáticos presentes nos combustíveis.

Tabela 1 - Características físico-químicas dos compostos em estudo.

Composto	Fórmula	M _M (g/mol)	S (mg/L)	D _e (g/mL)	P _v (mmHg)	K _H (atm- m ³ /mol)	Log K _{oc}	Log K _{ow}
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,07	∞	0,789	59,3	5,0E-6	0,20	- 0,31
Benzeno	C ₆ H ₆	78,11	1780	0,876	94,8	5,56E- 3	1,93	2,13
Tolueno	C ₇ H ₈	92,14	515	0,862	28,4	6,64E- 3	2,13	2,73
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106,16	150	0,863	9,6	7,88E- 3	3,15	3,15
o-Xileno	C ₈ H ₁₀	106,16	175	0,880	6,65	5,18E- 3	-	3,12
m-Xileno	C ₈ H ₁₀	106,16	158	0,870	8,29	7,18E- 3	-	3,20
p-Xileno	C ₈ H ₁₀	106,16	198	0,861	8,29	6,90E- 3	-	3,15
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128,17	32	1,16	0,08	4,4E-4	-	3,30
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	152,19	3,93	-	0,01	1,25E- 4	3,75	3,93
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	154,21	3,4	1,22	0,002	1,84E- 4	3,59	3,92
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166,22	1,9	-	6,0E-4	9,62E- 5	3,70- 4,21	4,18
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178,23	1,0-1,3	1,18	1,21E-4	4,23E- 5	4,5	4,46
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178,23	0,05-0,07	-	6,56E-6	4,88E- 5	4,73- 5,86	4,45
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202,25	0,26	-	9,22E-6	9,45E- 6	-	5,16
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202,25	0,14	-	4,5E-6	1,19E- 5	-	4,88
Benzo(a)antraceno	C ₁₈ H ₁₂	228,3	0,01	-	2,1E-7	1,20E- 5	-	5,76
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	228,3	2,0E-3	1,27	6,23E-9	5,23E- 6	6,11- 7,34	5,73
Benzo(b)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,3	-	-	5,0E-7	6,57E- 7	6,80- 7,96	5,78
Benzo(k)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,3	8,0E-4*	-	9,65E- 10	5,84E- 7	6,81- 7,91	6,11
Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	252,3	3,8E-3	-	5,49E-9	4,57E- 7	6,12	6,13
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C ₂₂ H ₁₂	276,3	1,9E-4	-	1,25E- 10	3,48E- 7	6,8	6,70
Benzo(g,h,i)perileno	C ₂₂ H ₁₂	276,3	2,6E-4	-	1,0E-10	2,66E- 7	-	6,63
Dibenzo(a,h)antraceno	C ₂₂ H ₁₄	278,3	0,0005E-4	-	9,55E- 10	1,4E-7	-	6,50

Legenda: M_m – massa molecular; S – Solubilidade em água a 25°C; D_e – Densidade específica a 20°C; P_v – pressão de vapor; K_H – Constante da Lei de Henry a 25°C; K_{oc} – coeficiente de partição do composto entre o carbono orgânico do solo e a água; K_{ow} – coeficiente de partição octanol-água.

Fonte: Adaptado de Manoli; Samara (1999); National Center for Biotechnology Information (PubChem) (2020).

1.4.1 Solubilidade

Dos parâmetros que afetam a distribuição dos hidrocarbonetos na subsuperfície a solubilidade é um dos mais importantes, uma vez que compostos altamente solúveis se distribuem rapidamente no meio. A solubilidade é a intensidade na qual uma substância (soluto) pode se dissolver em outra (solvente) e simboliza a máxima concentração que o composto vai se dissolver na água.

Em um derramamento de combustíveis automotivos (que consiste em uma mistura orgânica de compostos), a concentração máxima dissolvida de um composto químico em uma mistura é obtida através da solubilidade efetiva, que pode ser expressa pela Lei de Raoult como o produto da solubilidade desse componente (S_i) e a fração molar na mistura (x_i) (AGAOGLU et al., 2015), conforme equação abaixo:

$$S_i = S_{i\text{ puro}} * x_i$$

Conforme a Tabela 1, o etanol é completamente miscível em água, enquanto os BTEX são considerados levemente solúveis e os HPAs são pouco solúveis. Dentre os BTEX, o benzeno é o composto com maior solubilidade e, devido a isso, tende a ocorrer em maiores concentrações nos meios afetados em relação aos demais compostos.

Importante destacar que a presença do etanol em vazamentos de hidrocarbonetos pode gerar um fenômeno chamado cossolvência.

1.4.1.1 Cossolvência

O efeito de cossolvência é o fenômeno em que um solvente orgânico altera a solubilidade de uma substância orgânica no meio, como acontece com a presença do etanol na gasolina comercial brasileira. A presença do etanol em uma mistura de hidrocarbonetos e água aumenta a solubilidade (e por consequência) a magnitude da contaminação na água subterrânea.

1.4.2 Densidade

A densidade é uma relação entre a massa e o volume que uma substância ocupa, de acordo com determinada pressão e temperatura. Os compostos podem ser considerados de duas formas: se forem menos densos do que a água são classificados como fase líquida não aquosa leve, ou em inglês light non-aqueous phase liquid (LNAPL). No caso do composto ser mais denso do que a água é classificado como fase líquida não aquosa mais densa do que a água, ou em inglês dense non-aqueous phase liquid (DNAPL).

1.4.3 Pressão de vapor (P_v) e Constante da Lei de Henry (K_H)

A pressão de vapor (P_v) mede a tendência de um composto químico passar de um estado sólido ou líquido para o estado gasoso, ou seja, mede a sua volatilidade. Quanto maior o P_v de uma substância, mais rapidamente ela particionará para a fase vapor. No caso dos combustíveis automotivos (gasolina e diesel), por consistirem em uma mistura de compostos, a Lei de Raoult fornece uma aproximação da pressão de vapor parcial de um determinado constituinte da mistura, conforme a equação abaixo:

$$P_v = P_{vi \text{ puro}} * x_i$$

Sendo:

P_v – pressão de vapor do composto i na mistura

$P_{vi \text{ puro}}$ – pressão de vapor do composto i puro

x_i – fração molar do composto i na solução

A Lei de Raoult se aplica para a transferência de massa da fase livre/residual e da fase dissolvida (concentrações maiores do que 10^{-3} mol/L) para a fase vapor.

A constante da Lei de Henry (K_H) representa a razão entre a concentração do elemento químico no ar (P_i) e a concentração na água (C_i) e têm validade em situações de equilíbrio e quando as concentrações da fase dissolvida são menores do que 10^{-3} mol/L:

$$K_H = \frac{P_i}{C_i}$$

1.4.4 Coeficientes de distribuição (K_d)

O coeficiente de distribuição (K_d) é uma importante ferramenta para estimar o potencial de sorção de um contaminante dissolvido no solo ou na matéria orgânica (D'AGOSTINHO, 2004) e pode ser determinado através da equação:

$$K_d = f_{oc} * K_{oc}$$

sendo,

f_{oc} - fração de matéria orgânica no solo

K_{oc} - coeficiente de partição do composto entre o carbono orgânico do solo e a água.

O K_{oc} indica a tendência de um composto orgânico ser sorvido na matéria orgânica do solo, sendo uma importante medida para a mobilidade de um hidrocarboneto no solo. Este coeficiente, por sua vez, é correlacionado empiricamente com o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), que é definido como a razão da concentração de um composto entre o octanol e sua concentração na fase aquosa (KAIPPER, 2003). É utilizado como medida da hidrofobicidade de um composto orgânico e do seu potencial de se distribuir entre as fases orgânica e aquosa. Ou seja, quanto maior for esta relação, maior é a hidrofobicidade do composto.

1.5 FASES DOS HIDROCARBONETOS NO SUBSOLO

Como verificado, uma grande quantidade de hidrocarbonetos compõem os combustíveis, e cada um desses, ao entrar em contato com solo (durante um vazamento ou derramamento) irá se comportar de maneira distinta, de acordo com as suas características físico-químicas e as características do solo, podendo migrar até o lençol freático. Em subsuperfície, os hidrocarbonetos podem apresentar-se em quatro fases distintas: NAPL (livre e residual), sorvida, vapor e dissolvida. A Tabela 2 apresenta a distribuição média em subsuperfície de

alguns hidrocarbonetos presentes na gasolina em 3 fases distintas: adsorvido no solo, fase vapor e dissolvido na água subterrânea (COLE, 1994). Importante destacar que esses valores podem variar de acordo com as condições de cada solo.

Tabela 2 - Distribuição dos hidrocarbonetos em subsuperfície.

Compostos	Adsorção no solo (%)	Vapor no solo (%)	Solubilização na água subterrânea (%)
Benzeno	5	60	35
Tolueno	5	75	20
Etilbenzeno	20	60	20
Xilenos	15	55	30
n-Pentano	<1	95	4
Iso-Pentano	<1	95	4
n-Hexano	<1	95	4
n-Heptano	<1	95	4
Ciclohexano	1	90	4
Naftaleno	60	10	30
Benzo(a)pireno	100	0	0
Antraceno	100	0	0
Fenantreno	90	3	7
Etanol	0	2	99

Fonte: Adaptado de Cole (1994).

1.5.1 Hidrocarbonetos em fase residual e livre (NAPL)

Durante um vazamento de combustível, ao entrar em contato com o solo, os hidrocarbonetos presentes em sua composição migrarão verticalmente através da zona não saturada, sob influência da gravidade e das forças capilares, podendo se transferir para a fase vapor, serem sorvidos no solo ou solubilizar parcialmente caso alcance a zona saturada. Os hidrocarbonetos de petróleo armazenados nos tanques subterrâneos dos postos de combustíveis são menos densos do que a água, se comportando como LNAPL.

Uma fração do NAPL pode permanecer retida nos poros do solo devido as forças capilares, ocupando-os com gotículas, formando assim a fase residual. Essa fase age como uma fonte secundária de contaminação, podendo persistir por longos períodos.

Caso o volume do vazamento de combustível liberado no meio seja suficiente para superar a capacidade de retenção do solo, o produto continuará migrando em direção à zona saturada, aonde irá se acumular e migrar no sentido

do fluxo da água subterrânea. Por apresentarem baixa miscibilidade em água, o escoamento de hidrocarbonetos em meio saturado é bifásico. A fase livre se forma quando um LNAPL é continuamente adicionado a um volume de água e a solubilidade efetiva do composto é excedida. A existência de hidrocarbonetos em fase livre no aquífero caracteriza-se como uma fonte constante de contaminação, dado que devido a eventuais oscilações sazonais do nível freático o produto continuará sendo adsorvido pelo solo e dissolvido na água subterrânea.

1.5.2 Hidrocarbonetos em fase sorvida

A sorção consiste em um mecanismo de retenção de contaminantes na matriz sólida do solo, podendo ocorrer por adsorção (atração elétrica entre íons e cargas elétricas da superfície da matriz sólida) e/ou por absorção (retenção do composto em microporos, por efeito capilar) (SILVA, 2005).

1.5.3 Hidrocarbonetos em fase vapor

Os hidrocarbonetos em fase vapor são resultado da volatilização dos hidrocarbonetos distribuídos nas fases sorvida, residual, livre e dissolvida, podendo existir nessa fase como componentes do vapor do solo, assim como podem se adsorver na superfície sólida. Sua migração é controlada por diversos parâmetros, tais como a pressão de vapor, solubilidade, concentração e densidade, tendo sua formação regida pelas Leis de Henry (K_H) e Raoult (P_v).

O vapor d'água e o vapor dos hidrocarbonetos disputam os mesmos espaços de sorção nos solos. Assim, solos mais úmidos tendem a ter uma menor capacidade de adsorver hidrocarbonetos em fase vapor do que os solos secos (PENNER, 2000).

1.5.4 Hidrocarbonetos em fase dissolvida

Em contato com a água, os constituintes mais solúveis da massa de contaminante irão solubilizar na água subterrânea e serão transportados através de diversos mecanismos de transporte (XU et al., 2015).

A concentração máxima que se pode esperar de um dos componentes da mistura pode ser estimada pela solubilidade do composto puro e sua fração molar na mistura, através do cálculo da solubilidade efetiva. No caso da gasolina comercializada nos postos de combustíveis do Brasil, a adição de etanol a sua composição gera um efeito de cossolvência, aumentando significativamente a solubilidade dos hidrocarbonetos presentes no meio. O mesmo efeito é causado pelo vazamento de etanol combustível quando na presença de hidrocarbonetos originados de um vazamento de gasolina ou diesel.

1.5.5 Efeitos do etanol em uma contaminação por hidrocarbonetos em subsuperfície

Em um vazamento de etanol, o mesmo pode particionar-se para a fase vapor, no solo ou na água. Em sistemas solo/água, o etanol distribui-se exclusivamente para a fase aquosa, tornando a água subterrânea o seu grande reservatório (KAIPPER, 2003). Como apresentado no Quadro 6 o etanol em uma contaminação por hidrocarbonetos pode afetar outros processos além da solubilidade através do efeito de cossolvência.

Quadro 6 – Resumo dos principais efeitos do etanol em contaminações subsuperficiais.

Efeitos	Consequência
- Cossolvência	- Aumento da concentração de hidrocarbonetos tóxicos na água subterrânea;
- Redução da sorção dos hidrocarbonetos do petróleo na fase dissolvida	- Diminuição do retardo e incremento na taxa de transporte dos hidrocarbonetos com a água subterrânea;
- Redução da tensão interfacial LNAPL-água e da força capilar	- Alteração da distribuição do LNAPL na zona não saturada. Diminuição da espessura do LNAPL na franja capilar e aumento do espalhamento horizontal;
- Limitação da biodegradação	- Degradação preferencial do etanol em relação aos hidrocarbonetos e aumento da extensão das plumas de contaminação.

Fonte: Adaptado de Schneider (2005).

1.6 BIODGRADAÇÃO

A biodegradação é um dos mecanismos primários pelo qual as populações de microrganismos vivos, através da destruição enzimática de moléculas, podem eliminar dos ambientes poluentes como petróleo e hidrocarbonetos (LEAHY; COLWELL, 1990). Esse processo pode resultar na mineralização dos compostos químicos orgânicos em compostos químicos inorgânicos como dióxido de carbono, água e amônia; na biotransformação, onde os compostos químicos orgânicos são transformados em estruturas menores, ou no cometabolismo, onde microrganismos que utilizam um composto como fonte de energia produzem fortuitamente uma enzima que transforma quimicamente outro composto (DALTON; STIRLING, 1982; MELLO, 2007).

1.6.1 Fatores que impactam a biodegradação

Os fatores que impactam diretamente os processos de biorremediação são a disponibilidade de nutrientes, pH, temperatura, aceptores de elétrons e características e disponibilidade do substrato (contaminante).

- Nutrientes

Para o desenvolvimento de certas funções metabólicas, e consequentemente a biodegradação de fontes de carbono, os microrganismos necessitam de macronutrientes (carbono, nitrogênio e fósforo entre outros) e micronutrientes (ferro, níquel, cobalto entre outros).

Os macronutrientes são elementos utilizados pelas células para sintetizar compostos orgânicos (carbono), proteínas (enxofre e nitrogênio) aminoácidos e vitaminas (enxofre) DNA e RNA (nitrogênio e fósforo), ATP e fosfolipídios (fósforo). A razão comum de carbono, nitrogênio e fósforo em experimentos de degradação de hidrocarbonetos é de aproximadamente 100:10:1. Todavia, cada ambiente tem a sua especificidade e a proporção de macronutrientes deve ser avaliada caso a caso. Já os micronutrientes são necessários para que os organismos possam desenvolver certas funções

metabólicas, sendo utilizados pelas células como cofatores essenciais para a atividade enzimática (CORSEUIL; ALVAREZ, 1996).

Em áreas contaminadas por gasolina, onde existe uma grande massa de carbono disponível, os nutrientes podem ser exauridos rapidamente devido às altas taxas de metabolismo (OLIVEIRA, 2017), podendo causar uma redução nas taxas de degradação.

- Potencial hidrogeniônico – pH

Para a maioria dos microrganismos, o pH ótimo encontra-se próximo a neutralidade (7), entretanto, em aquíferos, muitos dos microrganismos encontrados nesse sistema adaptam-se bem a valores de pH entre 5 e 9 (CORSEUIL; ALVAREZ, 1996).

Águas subterrâneas são tipicamente bem tamponadas dentro desses limites o que significa que os requerimentos microbiológicos referentes a esta variável são usualmente atendidos (CHAPELLE, 1993). No entanto, normalmente o pH diminui durante a biodegradação devido à produção de metabólitos ácidos e CO₂, podendo provocar a diminuição da atividade microbiana.

- Temperatura

A temperatura influencia na biodegradação pelo seu efeito na natureza física dos compostos, na taxa de metabolismo dos microrganismos e na composição microbiana (ATLAS, 1981). A maioria dos microrganismos atinge taxa ótima de degradação a temperaturas na faixa de 20 a 35°C (SIHAG; PATHAK; JAROLI, 2014).

- Aceptores finais de elétrons

A biodegradação de hidrocarbonetos é essencialmente uma reação de oxirredução, na qual o hidrocarboneto é oxidado e um acceptor de elétrons é reduzido. Entre os aceptores de elétrons disponíveis estão o oxigênio

(respiração aeróbia), o nitrato, sulfato, ferro, manganês e o bicarbonato (respiração anaeróbia).

- Disponibilidade de substrato

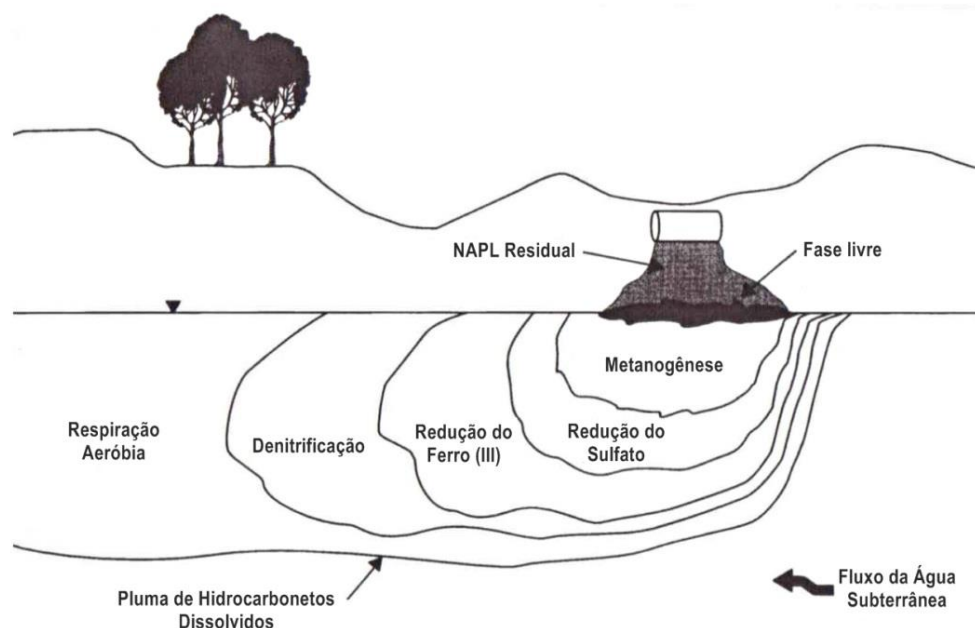
Além de fatores inerentes ao meio ambiente, as características do poluente são muito importantes para a biodegradação, dado que os diferentes hidrocarbonetos presentes nos compostos derivados do petróleo não possuem a mesma velocidade de degradação (segundo Caruso e Alaburda (2008), a velocidade de degradação dos HPAs diminui conforme aumenta o número de anéis). Além disso, dependendo de sua concentração no meio, os contaminantes podem inibir as atividades celulares dos microrganismos degradadores. As interações entre os contaminantes também podem alterar as taxas de degradação como acontece em ambientes contaminados pela mistura de gasolina e etanol (CORSEUIL et al., 1998; ELNAAS; ACIO; TALIB, 2014).

1.7 VIAS METABÓLICAS DE DEGRADAÇÃO

Durante o vazamento de combustível uma grande massa de hidrocarbonetos se torna disponível no solo e água subterrânea, gerando um excesso de substâncias doadoras de elétrons em comparação com asceptoras de elétrons. Na ausência de oxigênio molecular, outras vias metabólicas são utilizadas na degradação de compostos aromáticos. Em ambientes subterrâneos a sequência de utilização dos aceptores de elétrons é: O_2 (respiração aeróbia) > NO_3^- (desnitrificação) > Fe^{3+} (redução do ferro (III)) > SO_4^{2-} (redução do sulfato) > CO_2 (metanogênese) (Figura 3).

A sucessão de espécies microbianas ocorre em função do pH e do potencial redox, onde, à medida que o potencial redox diminui, ocorre transição da predominância de microrganismos aeróbios para aeróbios facultativos e, em seguida, anaeróbios (MOREIRA; SIQUEIRA, 2002). Conforme Chapelle (1993), para que ocorram os processos metabólicos, os microrganismos entram em conformidade com as leis de termodinâmica, na qual apenas as reações com maior energia livre negativa ocorrem espontaneamente.

Figura 3 – Conceito clássico da sequência dos processos de oxidação-redução em um vazamento de combustível LNAPL.



Fonte: Adaptado de Wiedemeier et al.(1999).

1.7.1 Degradação aeróbia

1.7.1.1 Respiração aeróbia

A degradação aeróbia ocorre através da respiração dos microrganismos que utilizam moléculas de oxigênio para oxidar compostos orgânicos, convertendo-os em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Para a respiração aeróbia ocorrer, é necessário que haja as seguintes condições; 1) presença de bactérias aeróbias; 2) concentrações de oxigênio devem ser maiores que $0,5 \text{ mg L}^{-1}$; 3) presença de carbono orgânico biodegradável; e 4) condição de oxirredução deve prevalecer (WIEDEMEIER et al., 1999).

A respiração aeróbia é o mecanismo preferencial de biodegradação dos compostos derivados do petróleo, sendo rapidamente degradados nessa condição (ATTEIA; GUILLOT, 2007; DEEB; ALVAREZ-COHEN, 2000).

Devido à alta demanda bioquímica de oxigênio gerada por um evento de vazamento de gasolina, o oxigênio disponível é rapidamente exaurido, dificultando a manutenção das condições aeróbias no sistema, tornando os processos anaeróbios os principais mecanismos responsáveis pela degradação dos contaminantes.

1.7.2 Degradação anaeróbia

1.7.2.1 Redução de nitrato

Uma vez que a concentração de oxigênio se esgotou ou tornou-se baixa, alguns microrganismos desnitrificadores podem substituí-lo por nitrato (NO_3^-) como aceptor de elétrons. Dentre os aceptores de elétrons que favorecem a biodegradação anaeróbia, o nitrato é termodinamicamente o mais favorável (COSTA; NUNES; CORSEUIL, 2009).

Para o início dos processos de desnitrificação, quatro condições são necessárias: 1) presença de nitrato no meio, 2) carbono orgânico disponível, 3) população de bactérias desnitrificantes, 4) ambiente redutor (STARR; GILLHAM, 1993). Ao final do processo de desnitrificação são gerados os produtos CO_2 , H_2O e N_2 (gás). Importante ressaltar que o consumo do nitrato como aceptor final de elétrons não é condicionado ao esgotamento do oxigênio (RAMOS, 2013).

1.7.2.2 Redução do Ferro (III)

Por sua vez, no esgotamento do oxigênio e nitrato, o ferro férrico (Fe^{3+}) pode ser utilizado como aceptor de elétrons, sendo convertido durante o processo de ferroredução a ferro ferroso (Fe^{2+}). Em muitos solos e aquíferos, o Fe^{3+} é o aceptor de elétrons mais abundante para oxidação de matéria orgânica. Além da ausência (ou baixa concentração) de nitrato e oxigênio no meio, para que os microrganismos utilizem o Fe^{3+} como principal aceptor de elétrons é preciso que o meio possua concentrações relativas de Fe^{3+} biodisponíveis e microrganismos ferroredutores (LOVLEY, 1991). Assim como o Fe^{3+} , o manganês (Mn^{4+}) também pode ser utilizado como aceptor de elétrons, gerando Mn^{2+} (LOVLEY, 1991).

1.7.2.3 Redução do sulfato

Na sequência dos processos de oxirredução, após a redução ou ausência de oxigênio, nitrato e ferro férrico (Fe^{3+}), o sulfato (SO_4^{2-}) passa a ser o aceptor de elétrons termodinamicamente mais favorável. Durante a redução do sulfato, os microrganismos mineralizam os compostos orgânicos a CO_2 e

água e reduzem o sulfato a sulfeto nas formas H_2S , HS^- e S^{2-} (SCHROTH et al., 2001). Para a ocorrência da sulfato-redução, além da presença de microrganismos sulfato-redutores é necessária à disponibilidade de sulfato, a permanência de condições redutoras e a presença de um agente redutor.

1.7.2.4 Metanogênese

Considerada como a última etapa no processo de degradação anaeróbica, a metanogênese ocorre quando todos os aceptores inorgânicos se esgotaram e a oxidação do composto orgânico ocorre através da utilização de aceptores de elétrons internos (endógenos), via processos fermentativos. Diversos estudos apontam que a degradação dos compostos BTEX ocorre através de interações sintróficas entre bactérias fermentativas e arqueas metanogênicas (FIRMINO et al., 2017). Mais lento em comparação aos demais, esse processo ocorre através de duas etapas: fermentação e respiração. Durante a primeira etapa os compostos BTEX são fermentados originando produtos (como acetato e hidrogênio) que serão utilizados pelos microrganismos como substrato metabólico para a produção de metano, dióxido de carbono e água (MAZZUCO, 2004).

Ressalta-se que a sequência de consumo de receptores de elétrons apresentada ilustra a ordem em que se espera que as reações ocorram do ponto de vista termodinâmico. Meckenstock et al. (2015) indicam um novo conceito de distribuição dos aceptores de elétron em uma pluma de contaminação por hidrocarbonetos, contudo, ainda são necessários mais estudos sobre o comportamento interno das plumas de contaminação para validá-lo.

1.8 MICRORGANISMOS BIODERADADORES

A habilidade de biodegradação por microrganismos é conhecida desde 1908, quando Störmer (1908) observou a capacidade de bactéria *Bacillus hexabovorum* de crescer aerobiamente em meio contendo tolueno e xileno. Em 1928, a habilidade de microrganismos do solo em degradar BTEX foi demonstrada pela primeira vez por Gray e Thornton, que relataram que 146 de

245 amostras de solo não contaminadas continham bactérias capazes de metabolizar hidrocarbonetos (CORSEUIL; AIRES; ALVAREZ, 1996).

Bactérias e fungos degradam de maneiras diferentes os hidrocarbonetos aromáticos. Enquanto as bactérias são capazes de utilizar os compostos como única fonte de carbono e energia, os fungos necessitam cometabolizar os hidrocarbonetos em produtos hidroxilados para degradá-los (EL-NAAS; ACIO; TALIB, 2014).

As bactérias são os microrganismos mais utilizados na biorremediação devido a sua diversidade metabólica e o curto tempo de geração. Devido a isso são consideradas boas iniciadoras das reações de biodegradação de hidrocarbonetos (GARCÍA-PENÁ et al., 2001).

Devido ao seu tamanho (entre 0,1 a 1 μm de diâmetro ou largura) as bactérias apresentam maior área superficial em relação ao volume celular quando comparadas com as leveduras (1 a 5 μm de diâmetro) e fungos (2 a 10 μm de diâmetro). Tal vantagem permite uma troca de nutrientes mais rápida por unidade de volume celular, resultando em um crescimento acelerado. Quanto maior a taxa de crescimento, maior a possibilidade de alterações genéticas (mutações) se manifeste na população celular. Por serem pequenas, possuírem uma capacidade de crescimento e evolução (mutação) mais rápidas do que fungos e leveduras, as bactérias se adaptam melhor a mudanças nas condições ambientais e a degradação de diversos substratos através da criação de novas vias metabólicas (MADIGAN et al., 2016).

Oliveira (2017) relacionou algumas espécies de bactérias dos gêneros *Achromobacter*, *Blastochloris*, *Burkholderia*, *Pseudomonas* e *Rhodococcus* e da família *Geobacteraceae* como degradadoras dos compostos BTEX.

Entre os fatores que podem prejudicar o desenvolvimento das bactérias, e consequentemente o processo de biodegradação, está a possibilidade de predação por protozoários. Em um evento de contaminação por hidrocarbonetos ocorre um aumento da abundância tanto de bactérias como de protozoários tolerantes a situação, gerando uma maior pressão de predação na fase inicial da contaminação. Essa pressão de predação controla o crescimento populacional das bactérias, gerando um aumento nas taxas de degradação dos compostos por cada célula bacteriana. Entretanto, logo após a contaminação, a predação pode retardar o crescimento das populações bacterianas, inibindo

temporariamente a biodegradação ou mesmo eliminando os consórcios bacterianos (FERNÁNDEZ, 2016; MATTISON; TAKI; HARAYAMA, 2005).

Por sua vez, apesar de apresentarem um crescimento lento quando comparados às bactérias, os fungos possuem vantagens fisiológicas e metabólicas específicas sobre as bactérias, uma vez que não se baseiam apenas em compostos orgânicos solúveis e prontamente absorvidos para nutrição.

Os fungos são microrganismos eucarióticos e heterotróficos que podem ser unicelulares (leveduras) ou pluricelulares (fungos filamentosos ou bolores). A maioria das espécies fúngicas é aeróbia, entretanto algumas podem crescer em condições anaeróbias facultativas. Os filamentos fúngicos são denominados hifas, que são estruturas tubulares originadas a partir de um único esporo reprodutivo. O crescimento das hifas permite que os fungos filamentosos colonizem o meio de forma mais eficiente em comparação com as bactérias (GARCÍA-PEÑA et al., 2001).

Outra vantagem está relacionada à sua tolerância a maiores concentrações de compostos tóxicos e sua capacidade de degradar uma grande variedade de poluentes sob condições ambientais de estresse (grandes variações de pH, temperatura, escassez de nutrientes, umidade e de oxigênio) (GARCÍA-PEÑA et al., 2001, EL-NAAS; ACIO; TELIB, 2014). No estudo realizado por Chaillan et al. (2004), das 33 espécies identificadas em uma amostra de solo contaminado por hidrocarbonetos durante muitos anos, 8 eram espécies bactérias, 21 eram espécies de fungos, 4 de leveduras. As espécies de fungos pertenciam aos gêneros *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Amorphoteca*, *Neosartorya*, *Paecilomyces*, *Talaromyces* e *Graphium*, enquanto as leveduras pertenciam aos gêneros *Candida*, *Yarrowia* e *Pichia*. Além disso, Das e Chandran (2011) identificaram em águas contaminadas leveduras dos gêneros *Candida*, *Rhodotorula*, *Geotrichum* e *Trichosporon* capazes de degradar hidrocarbonetos.

Assim, considerando as diferenças entre microrganismos, entende-se que devido à complexidade química dos compostos, para um processo de biorremediação bem sucedido, a diversidade microbiana é de fundamental importância, como apontado por Leo et al. (2014).

Em ambientes contaminados por hidrocarbonetos, portanto, quando as condições ambientais são favoráveis ao desenvolvimento de microrganismos com potencial para degradá-los, os processos naturais de biodegradação tem início. Desse modo, a biorremediação consiste em uma aceleração do processo natural da degradação de poluentes, tornando-se mais eficiente através de métodos específicos.

1.9 BIORREMEDIAÇÃO

Para a definição da tecnologia mais apropriada é indispensável o entendimento da natureza, composição e propriedades dos contaminantes, as características do meio afetado, o transporte e a distribuição dos contaminantes no ambiente, os mecanismos de degradação e as interações e relações com os microrganismos (OSSAI et al., 2020).

Historicamente, as técnicas de remediação estiveram associadas à contenção, escavação e tratamento off-site. Apenas na segunda metade dos anos 90 as tecnologias de remediação in situ, como extração multifásica, oxidação e redução química, bioestimulação, bioaumentação, entre outras, passaram a ser amplamente utilizadas no Brasil (MAXIMIANO; MORAES, 2014).

A biorremediação trata-se da aceleração do processo natural da biodegradação de poluentes, caracterizando-se como um tratamento natural para o problema (RAHMAN et al., 2002). Logo, é um processo biológico de degradação (biodegradação) que utiliza organismos vivos capazes de degradar poluentes convertendo-os em substâncias pouco tóxicas ou não tóxicas (DUA et al., 2002) por meio de técnicas e tecnologias distintas para o tratamento de solos, águas e resíduos. A eficiência da biorremediação está associada a uma população microbiana adaptada ao consumo dos contaminantes e como esta pode ser enriquecida e mantida no ambiente.

Entre as vantagens do uso da técnica estão a possibilidade de realizá-la no local da contaminação eliminando os custos e responsabilidade com o transporte; a possibilidade de mineralização completa de compostos tóxicos; a boa aceitação pública; o baixo custo em comparação com técnicas convencionais; e a possibilidade de ser utilizada em conjunto com outras

tecnologias de tratamento (ALVAREZ; ILLMAN, 2006; JUWARKAR, SINGH; MUDHOO; 2010)

Como desvantagens tem-se o tempo necessário para obtenção de resultados satisfatórios quando comparado com outras técnicas; a realidade de que certos compostos químicos não são completamente biodegradados; a necessidade de um longo período de monitoramento e o risco da pluma de contaminante não ser atenuada antes de atingir a um receptor sensível. As características do meio, como tipo de solo, umidade, porosidade, condições climáticas, e do contaminante alvo também influenciam nos resultados (DAS; DASH, 2014; JUWARKAR, SINGH; MUDHOO; 2010; LEO et al., 2014; SHARMA, 2012).

As tecnologias de biorremediação podem ser classificadas como *in situ* e *ex situ*. A biorremediação *in situ* consiste na aplicação de tecnologias no local contaminado, enquanto a biorremediação *ex situ* ocorre quando o material a ser remediado é retirado do local para tratamento.

No Estado de São Paulo, entre os postos de combustível reabilitados para o uso declarado, as principais técnicas de biorremediação utilizadas são a atenuação natural monitorada (AMN) e as técnicas de biorremediação ativas (quando há intervenções planejadas para aumentar a eficiência do processo): biorremediação (bioestimulação e/ou bioaugmentação), bioventing (bioventilação) e biosparging (bioaspersão) (CETESB, 2020a).

1.9.1 Atenuação natural monitorada (ANM)

Também conhecida como remediação intrínseca, biorremediação passiva e recuperação natural, a atenuação natural monitorada (ANM) refere-se aos processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem naturalmente nos solos e nas águas subterrâneas permitindo reduzir a massa, toxicidade, mobilidade, volume ou concentração de contaminantes (ITRC, 1999). Tais processos incluem a adsorção, diluição, dispersão, volatilização, degradação química e biodegradação, sendo a biodegradação capaz de reduzir a massa dos contaminantes.

A ANM baseia-se no controle e monitoramento periódicos da concentração de indicadores geoquímicos (pH, potencial redox, temperatura,

aceptores de elétrons e os subprodutos metabólicos) e dos contaminantes. Por depender exclusivamente dos processos naturais, a obtenção de resultados expressivos através do uso da técnica pode ser considerada lenta. Entre as principais limitações da ANM estão à variação nas condições hidrogeológicas (disponibilidade de aceptores e doadores de elétrons) e toxicidade de produtos intermediários gerados durante a biodegradação do contaminante (WIEDEMEIER et al., 1999).

1.9.2 Biorremediação (bioestimulação e bioaumentação)

O processo de biorremediação pode ser otimizado através da estimulação dos consórcios microbianos existentes no local (bioestimulação) ou pela injeção de microrganismos alóctones cultivados e amplificados em laboratório que irão agir concomitantemente com os microrganismos autóctones (bioaumentação) (LEO et al., 2014). A decisão de qual técnica utilizar depende da capacidade da fauna microbiana local em degradar os compostos alvos.

A bioestimulação consiste na adição de nutrientes (principalmente fósforo e nitrogênio), aceptores de elétrons (oxigênio, nitrato, sulfato e ferro(III)), fontes de carbono e ações de controle do pH, temperatura, umidade em uma área contaminada para estimular o crescimento de microrganismos biodegradadores dos compostos químicos de interesse, aumentando as taxas de degradação.

Por sua vez, a bioaumentação caracteriza-se pela inoculação de microrganismos selecionados em uma área contaminada, podendo ser utilizada em locais em que a população de microbiana é insuficiente ou é insuficientemente ativa para degradar um contaminante (CÂMARA, 2016). O critério para a escolha dos organismos é a capacidade fisiológica e metabólica para degradar os contaminantes (BOOPATHY, 2000). Três tipos de abordagens podem ser utilizadas dependendo da origem do microrganismo: bioaumentação alóctone (que utiliza espécies de outro ambiente), bioaumentação autóctone (utiliza espécies que foram isoladas da área contaminada para posterior reintrodução) ou introdução de organismos geneticamente modificados (SEMRANY et al., 2012).

1.9.3 Bioventing (bioventilação) e biosparging (bioaspersão)

A bioventing (bioventilação) consiste na introdução de ar ou oxigênio puro, através de poços de injeção, na zona não saturada do solo para estimular a biodegradação aeróbia de contaminantes. No caso da contaminação por gasolina, essa ação vai de encontro ao fato de que quase todos os hidrocarbonetos de petróleo são biodegradáveis sob condições aeróbias. Além disso, as taxas de biodegradação podem ser melhoradas adicionando nutrientes para aumentar a atividade dos microrganismos.

É uma tecnologia relativamente simples e não requer equipamentos sofisticados. Através de poços de injeção, o ar é bombeado a uma baixa vazão, suficiente apenas para manter as atividades microbianas. Assim, a taxa de biodegradabilidade não ultrapassa a taxa de volatilização do composto.

Semelhante a bioventilação, a biosparging (bioaspersão) consiste na injeção em baixa vazão de oxigênio em solos saturados e na água subterrânea abaixo da zona de contaminação, promovendo a oxigenação necessária para a atividade microbiana autóctone no aquífero (KAO et al., 2008). É utilizado para degradar tanto os contaminantes dissolvidos na água subterrânea como os adsorvidos no solo abaixo do nível d'água e na franja capilar (USEPA, 2017b).

O sucesso da bioventilação e bioaspersão na degradação dos contaminantes depende basicamente da permeabilidade do solo e da biodegradabilidade do contaminante.

2 OBJETIVOS

Foram definidos objetivos geral e específicos como estratégia de orientar o desenvolvimento deste trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar um levantamento das informações sobre as áreas contaminadas dos postos de combustíveis classificadas como reabilitados para uso declarado (AR) através de técnicas de biorremediação no Estado de São Paulo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as fontes de contaminação, os meios impactados e os principais contaminantes nos postos de combustíveis remediados no Estado de São Paulo;
- Documentar e analisar a aplicação de técnicas de biorremediação no processo de remediação de postos de combustíveis contaminados no Estado de São Paulo;

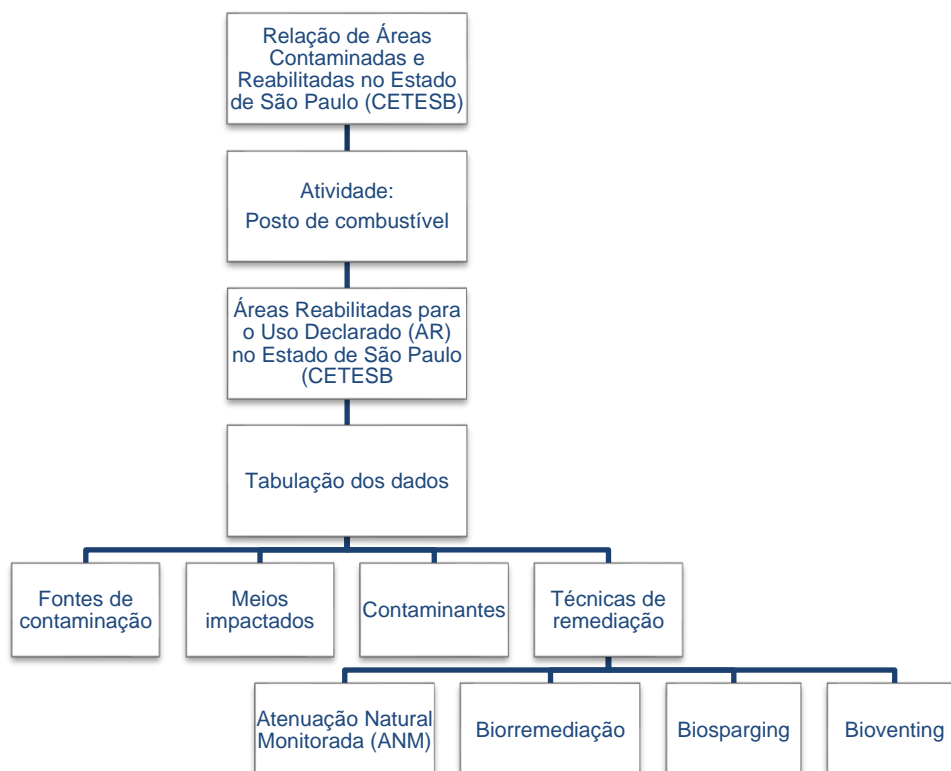
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a elaboração do estudo foram utilizados os dados atualizados da Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo da CETESB, referentes à atividade de postos de combustíveis registrada em todas as etapas do GAC. Para tanto, foram consultados os documentos: áreas reabilitadas para o uso declarado (AR) (CETESB, 2020b), áreas em processo de remediação (CETESB, 2020c), áreas contaminadas com risco confirmado (CETESB, 2020d), áreas contaminadas em processo de reutilização (CETESB, 2020e) e áreas contaminadas sob investigação (CETESB, 2020f).

A partir dessa análise, foram tabeladas e tratadas (utilizando o software Microsoft Excel) as informações presentes nas fichas que compõem o cadastro de Áreas Reabilitadas para o Uso Declarado (AR) no Estado de São Paulo (CETESB, 2020b). Dessas, foram filtrados os dados referentes as fontes de contaminação, meios impactados, contaminantes e técnicas de remediação aplicadas.

Para ilustrar a metodologia utilizada no levantamento, a Figura 4 apresenta o processo de obtenção das informações a partir do banco de dados da CETESB.

Figura 4 – Metodologia de levantamento de dados a partir da Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas da CETESB.



Fonte: Autor (2020).

4 RESULTADOS

No Estado de São Paulo, até o final de 2019, a CETESB cadastrou 4475 áreas contaminadas relativas à atividade de postos de combustíveis (CETESB, 2020a). Dessas, 1245 foram classificadas como áreas reabilitadas para uso declarado, 1188 encontravam-se em processo de monitoramento para encerramento, 1049 estavam em processo de remediação, 574 estavam contaminadas com risco confirmado, 359 encontravam-se sob investigação e 60 estavam em processo de reutilização (Quadro 7).

Quadro 7 - Distribuição dos postos de combustíveis cadastrados segundo a classificação, estabelecida no Decreto 59.263/2013.

Classificação das áreas cadastradas	Número de postos	Percentual de postos
Reabilitadas para uso declarado (AR)	1245	28%
Em Processo de monitoramento para encerramento (AME)	1188	27%
Em processo de remediação (ACRe)	1049	23%
Contaminada com risco confirmado (ACRi)	574	13%
Contaminada sob investigação (ACI)	359	8%
Contaminada em processo de reutilização (ACRu)	60	1%
Total	4475	100%

Fonte: Autor (2020).

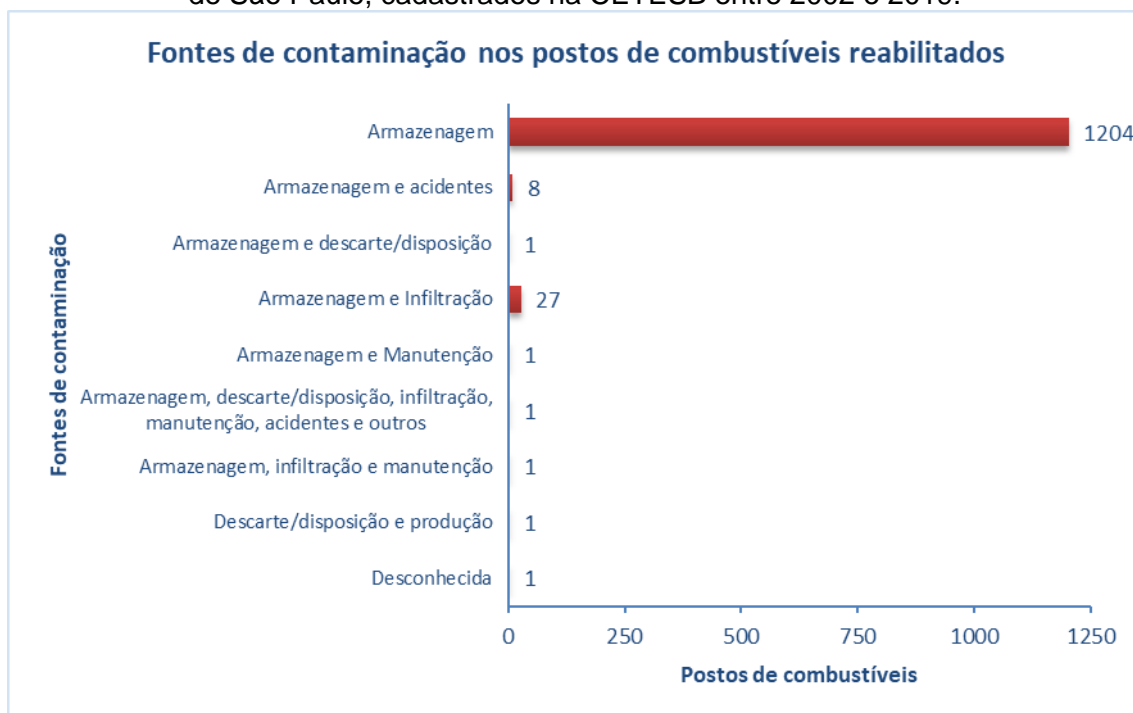
A seguir são apresentados os dados referentes aos postos de combustíveis reabilitados para uso declarado (AR) (CETESB, 2020b).

4.1 FONTES DE CONTAMINAÇÃO

No que se refere à origem da contaminação, em 1204 registros (que correspondem a 96,7% dos postos reabilitados) o sistema de armazenamento de combustíveis foi a principal fonte de contaminação. Além disso, ao considerar a armazenagem juntamente com outras fontes, esse total sobe para 99,8%.

A Figura 5 apresenta as fontes de contaminação relacionadas aos postos de combustíveis reabilitados para uso declarado.

Figura 5 – Fontes de contaminação nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.

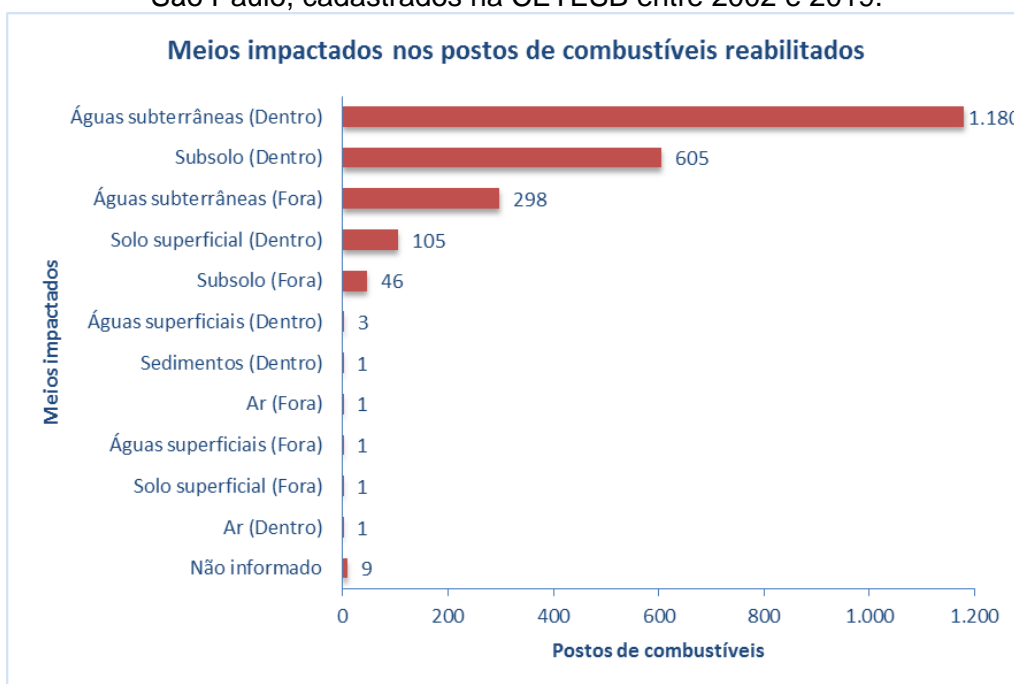


Fonte: Autor (2020).

4.2 MEIOS IMPACTADOS

A Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo (CETESB, 2020b) também inclui os meios impactados nos casos relacionados. Conforme apresentado na Figura 6, a água subterrânea dentro da área dos postos foi o meio mais impactado, com 1180 registros (94,8% dos postos remediados), seguido do subsolo no interior da área com 605 registros (48,6% dos casos).

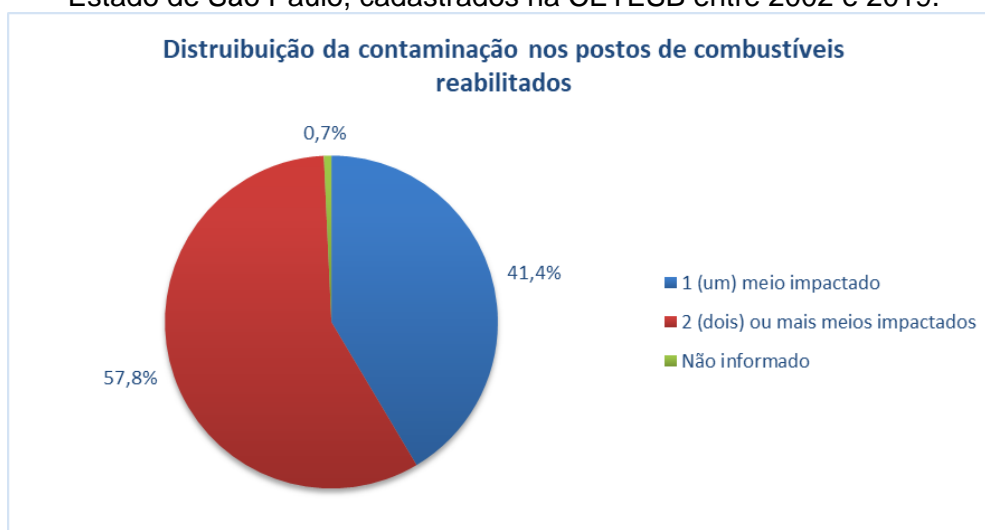
Figura 6 – Meios impactados nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.



Fonte: Autor (2020).

Os dados relacionados na Figura 6 representam os meios contaminados individualmente, porém, em quase 58% dos postos foram identificados mais de um meio impactado, como pode ser visto na Figura 7.

Figura 7 – Distribuição da contaminação nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.



Fonte: Autor (2020).

Quanto à extensão da contaminação, em 75% dos registros o impacto ocorreu exclusivamente no interior da área dos postos (Figura 8).

Figura 8 – Extensão da contaminação nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.



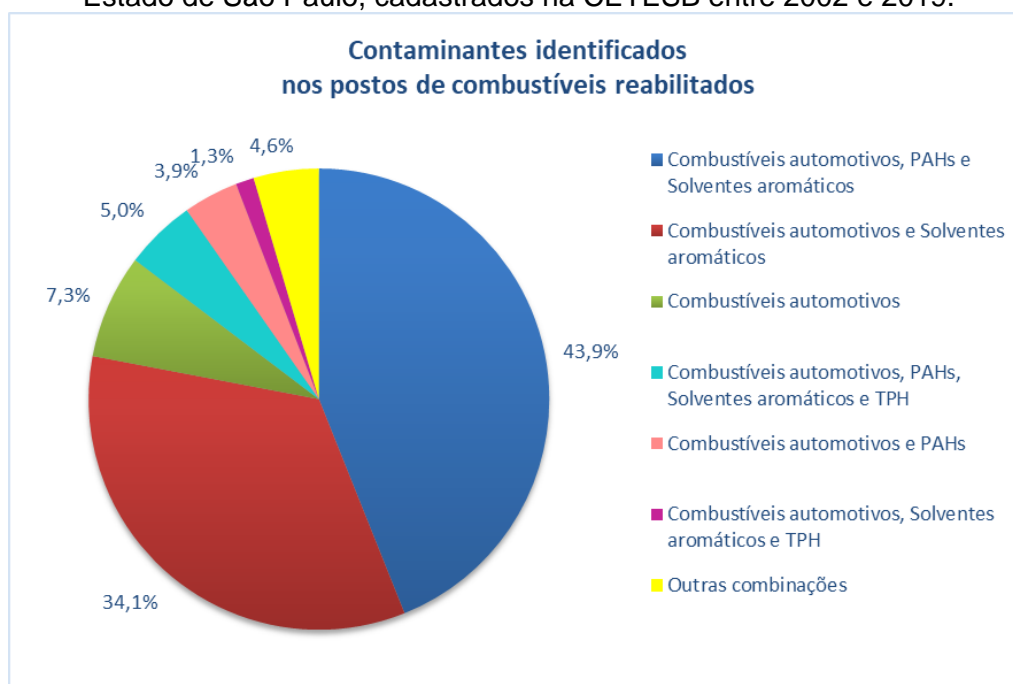
Fonte: Autor (2020).

4.3 CONTAMINANTES

Em relação aos contaminantes, em mais de 99% dos postos reabilitados foram identificados combustíveis automotivos e seus componentes, solventes aromáticos (representados pelos compostos BTEX) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Esses contaminantes foram registrados tanto de forma exclusiva (quando registrado apenas um composto contaminante) como simultaneamente a outros compostos.

A Figura 9 apresenta a relação de contaminantes identificados nos postos remediados, evidenciando o destaque dos compostos citados anteriormente.

Figura 9 – Contaminantes identificados nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.



Fonte: Autor (2020).

Cabe dizer que 4,6% dos postos reabilitados apresentaram outras combinações de contaminantes além das relacionadas na Figura 9, incluindo diferentes compostos. Nesses casos, além dos combustíveis automotivos, solventes aromáticos e HPAs, também foram registrados metais, solventes halogenados, fenóis, metano e/ou outros contaminantes não discriminados na relação da CETESB.

Quanto à presença de fase livre, 940 áreas não apresentavam fase livre, o que corresponde a 75,4% dos postos reabilitados.

4.4 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

Conforme a Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo (CETESB, 2020b), a técnica mais utilizada para a reabilitação dos postos de combustíveis foi a extração multifásica (MPE), registrada em 23,7% dos postos, seguida da técnica de bombeamento e tratamento, com 20,2%, e atenuação natural monitorada (ANM), registrada em 18,6% dos postos. A relação completa as técnicas utilizadas pode ser observada na Figura 10.

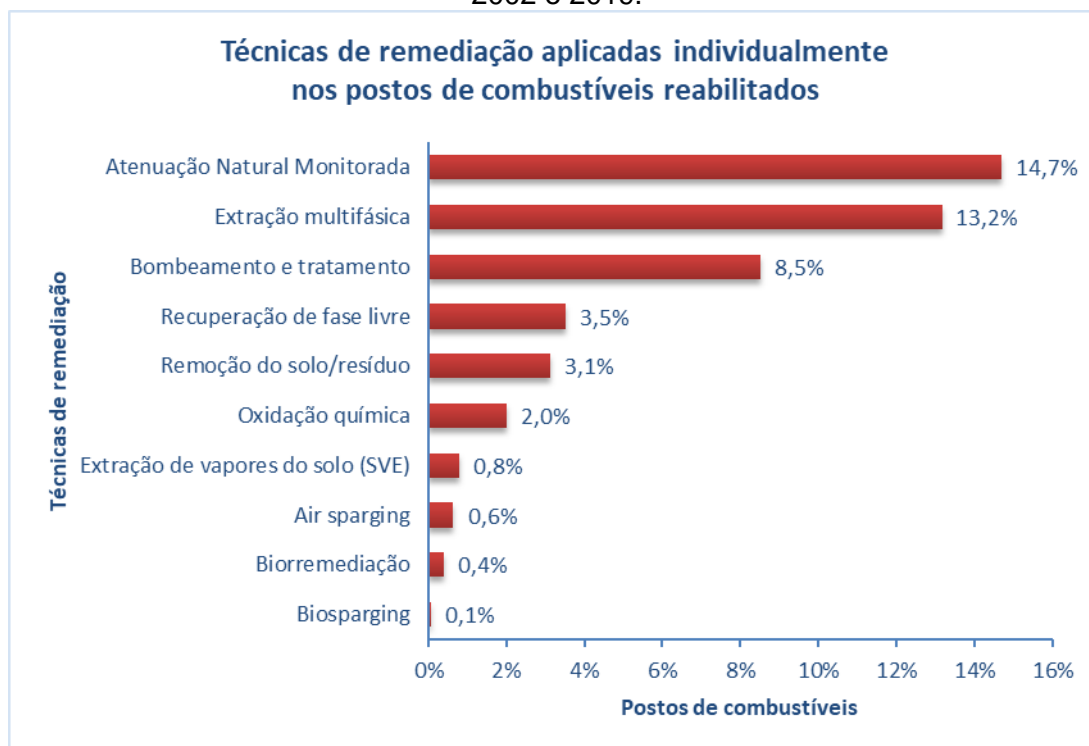
Figura 10 – Técnicas de remediação utilizadas nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.



Fonte: Autor (2020).

No que se refere ao uso associado das tecnologias, em 47% dos postos foi utilizada apenas uma técnica de remediação e em 22,5% dos casos foram utilizadas duas ou mais técnicas. Além disso, 15,2% dos registros não utilizaram medidas de remediação e 15,3% não informaram no cadastro. Considerando os 47% dos postos que foram reabilitados com apenas uma técnica de remediação, a tecnologia com maior aplicação individual foi a atenuação natural monitorada (14,7%), seguida pela extração multifásica (13,2%) e bombeamento e tratamento (8,5%). A relação completa das técnicas aplicadas individualmente é apresentada na Figura 11.

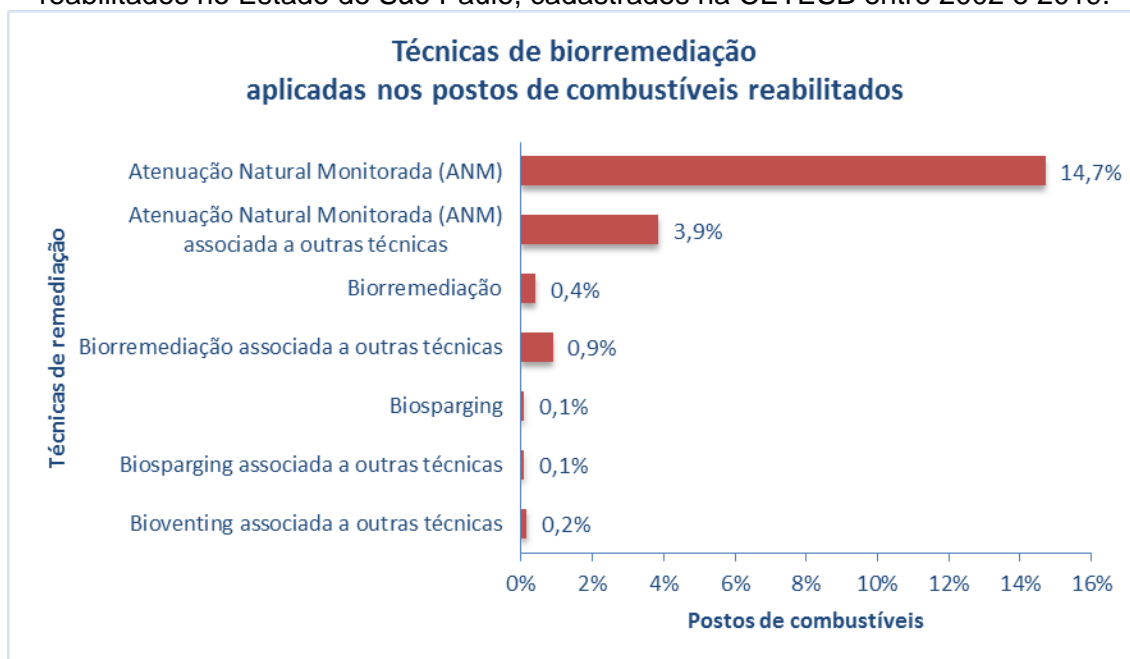
Figura 11 – Técnicas de remediação aplicadas individualmente nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.



Fonte: Autor (2020).

A Figura 12 apresenta a relação das técnicas de biorremediação aplicadas nos postos de combustíveis reabilitados (atenuação natural monitorada (ANM), biorremediação, biosparging e bioventing). O uso dessas técnicas foi registrado em 20% dos postos reabilitados, sendo a aplicação exclusiva das técnicas registrada em 15,2% dos postos. Não foi registrado o uso exclusivo de bioventing, sendo essa utilizada apenas em conjunto com outras técnicas. Nas demais áreas, as técnicas de biorremediação foram associadas simultaneamente ou em sequência a outras técnicas de remediação, como por exemplo, o bombeamento e tratamento e a extração multifásica.

Figura 12 - Técnicas de biorremediação utilizadas nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.

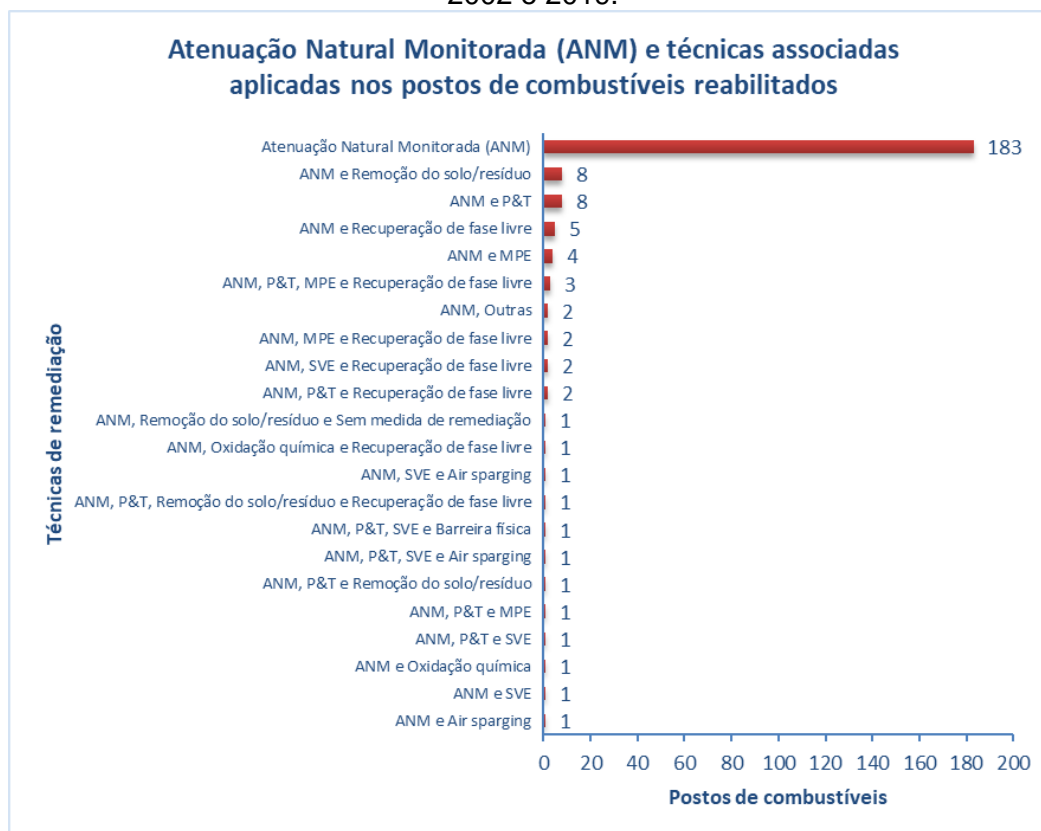


Fonte: Autor (2020).

4.4.1 Atenuação natural monitorada (ANM)

A ANM foi utilizada na reabilitação de 231 postos de combustíveis, sendo 183 remediados de forma exclusiva pela técnica e 48 associando-a a outras técnicas (Figura 13). Entre as principais técnicas utilizadas em conjunto com a ANM estão o bombeamento e tratamento (8 postos), a remoção do solo/resíduo (8 postos), recuperação de fase livre (5 postos) e extração multifásica (4 postos).

Figura 13 – Atenuação natural monitorada e técnicas associadas utilizadas nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.



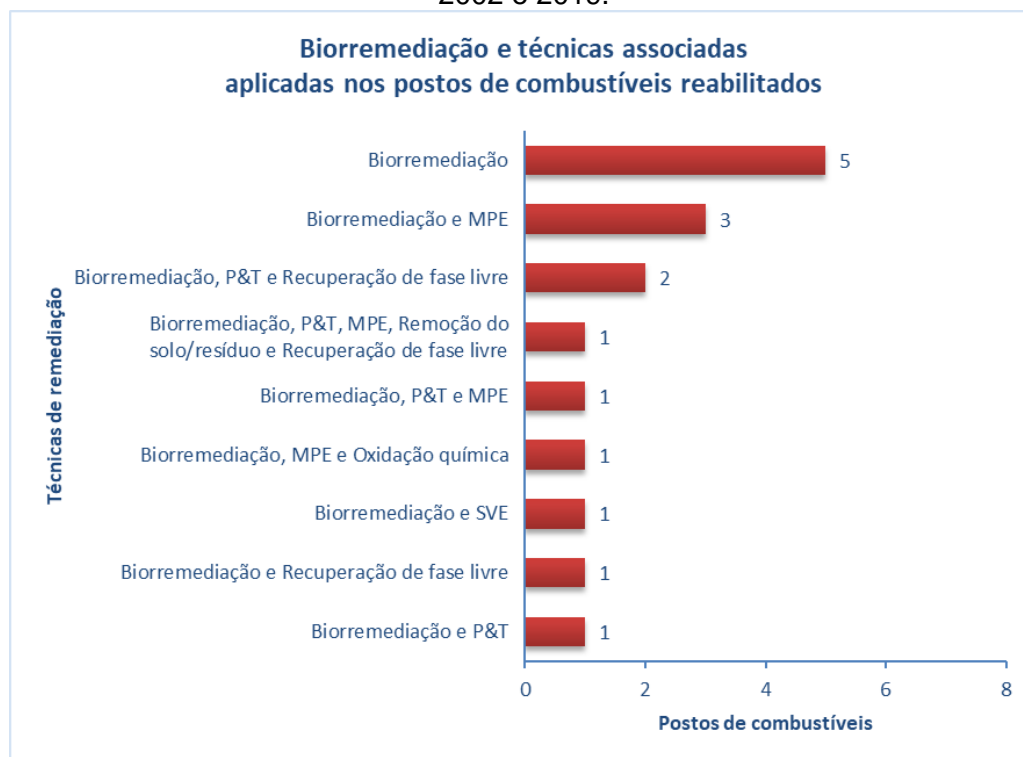
Legenda: ANM – Atenuação natural monitorada; MPE – Extração multifásica; P&T – Bombeamento e tratamento; SVE – Extração de vapores do solo.

Fonte: Autor (2020).

4.4.2 Biorremediação

A técnica de biorremediação foi utilizada na reabilitação de 16 postos de combustíveis. Em 5 postos a remediação foi realizada exclusivamente pela técnica. Nas demais áreas a biorremediação foi associada com técnicas de remoção de fase livre, extração multifásica e a combinação de bombeamento e tratamento com recuperação de fase livre, conforme apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Biorremediação e técnicas associadas utilizadas nos postos de combustíveis reabilitados no Estado de São Paulo, cadastrados na CETESB entre 2002 e 2019.



Legenda: MPE – Extração multifásica; P&T – Bombeamento e tratamento; SVE – Extração de vapores do solo.

Fonte: Autor (2020).

4.4.3 Biosparging (bioaspersão) e bioventing (bioventilação)

A técnica de biosparging (bioaspersão) foi utilizada na remediação de dois postos de modo distinto. Em uma área, seu uso foi combinado com as técnicas de air sparging, bombeamento e tratamento e recuperação de fase livre. No outro caso, a remediação foi feita exclusivamente através da biosparging.

A técnica de Bioventing (Bioventilação) foi utilizada em duas áreas, sendo que em uma delas seu uso foi combinado com as técnicas de Extração de vapores do solo (SVE), Bombeamento e tratamento e Remoção de solo e na outra somente com SVE.

5 DISCUSSÃO

Dos 4475 postos de combustíveis cadastrados na CETESB, 1245 foram classificados como áreas reabilitadas para uso declarado (AR), o que corresponde a 28% dos postos registrados. O armazenamento foi considerado a principal fonte de contaminação, sendo registrada em 99% dos casos. Como previsto para a atividade, os combustíveis automotivos e seus constituintes (solventes aromáticos e HPAs) foram os principais contaminantes registrados, estando presente em praticamente todos os postos reabilitados. As principais técnicas de remediação utilizadas nos postos reabilitados foram a Extração multifásica, bombeamento e tratamento e a atenuação natural monitorada – ANM. Apesar de serem eficientes na remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, as técnicas de biorremediação, biosparging e bioventing foram pouco utilizadas.

5.1 O GERENCIAMENTO DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS NO ESTADO DE SÃO PAULO

Segundo CETESB (2020a), o alto índice de registros atribuídos aos postos é resultado do desenvolvimento do programa de licenciamento iniciado em 2001, com a publicação da Resolução CONAMA Nº 273/2000, que dispõe sobre a instalação de sistemas de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis (CONAMA, 2000) e da Resolução SMA nº 5, de 28 de março de 2001, que definiu como competência da CETESB o licenciamento e a fiscalização de postos de combustíveis.

Assim, como efeito desse programa de licenciamento, os últimos dados publicados pela CETESB mostram que além dos postos reabilitados para uso declarado, em 51% dos postos cadastrados a etapa de investigação já foi finalizada e as áreas se encontram em processo de remediação ou monitoramento para encerramento (ACRe, ACRu ou AME). As demais áreas cadastradas estão em processo de investigação. Ou seja, apesar dos postos de combustíveis representarem a atividade comercial com o maior número de registros no sistema de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB, de

modo geral as áreas impactadas pela atividade já passaram pelos procedimentos de investigação, estando em processo de remediação ou reabilitadas.

Importante ressaltar que os dados referentes à distribuição dos postos de combustíveis segundo a classificação do Decreto nº 59.263/2013 foram obtidos a partir do levantamento nas Fichas de Cadastro, não sendo apresentados diretamente no Relatório anual de Áreas Contaminadas e Reabilitadas (CETESB, 2020a). A publicação em portal público da base de dados utilizada para o preenchimento das Fichas de Cadastro, em um formato que possibilite a sua manipulação e tratamento (p.ex.: planilhas eletrônicas) e a inclusão, no Relatório anual, do incremento anual de cada atividade em relação à classificação (ou seja, qual a contribuição de cada atividade no total de áreas cadastradas) possibilitariam um melhor entendimento sobre o panorama do gerenciamento das áreas contaminadas.

5.2 CAUSAS DA CONTAMINAÇÃO NOS POSTOS DE COMBUSTÍVEIS REABILITADOS

Nos documentos consultados (CETESB, 2020a; 2020b) não são especificados quais equipamentos são classificados como “armazenagem”. Sabendo da existência de diversos equipamentos que compõem o SASC e outros equipamentos que não se caracterizam como parte integrante do sistema (filtro de diesel, linhas de transmissão, tubulação de respiro e outros), é necessária a apresentação dessa informação (e das demais fontes descritas) no Relatório Anual, visto que a sua ausência não permite identificar de maneira adequada a origem da contaminação, impedindo uma análise crítica sobre a principal fonte de contaminação identificada nos postos de combustíveis.

As condições e procedimentos vinculados ao armazenamento de combustíveis nos postos estão estreitamente relacionados ao quadro de áreas contaminadas por essa atividade. De modo geral, o grande número de vazamentos nos sistemas de armazenamento está associado ao tempo de uso dos tanques e ao material empregado nas tubulações. Essas estruturas são utilizadas além do período útil de vida indicado pelo fabricante, além de existirem falhas construtivas, de manutenção (por exemplo, corrosão em tanques e

tubulações e instalações inadequadas) e operacionais (vazamentos durante o abastecimento de veículos e no descarregamento dos caminhões tanque) (CETESB, 2008; FOGAÇA, 2015). A quantidade de falhas em um sistema de tanques é determinada pela idade do tanque; materiais utilizados na construção; sistemas de proteção contra a corrosão e características da construção do sistema (MANZOCHI, 2001). As corrosões da parte interna dos tanques subterrâneos estão normalmente relacionadas aos componentes do produto comercializado, como é o caso do óleo diesel com altos teores de enxofre (CETESB, 2020e). Já os principais fatores que influenciam no processo de corrosão externa de tubulações e tanques de armazenamento subterrâneos estão relacionados ao pH, umidade e resistividade do solo, cloretos e sulfatos solúveis, além da espessura da parede do tanque (MORRISON, 2015).

Em contrapartida a essas condições, para prevenção e mitigação desses impactos, a CETESB (2020d) exige que os postos licenciados utilizem tubulações não metálicas e que tanques com idade superior a 15 anos sejam substituídos por tanques de parede dupla e dotados de sensores que monitorem o espaço intersticial ligado a sistema de monitoramento contínuo. O efeito de tal ação é de que no ano de 2019 apenas 02 atendimentos de emergências da CETESB estiveram associados a equipamentos (CETESB, 2020c). Isto posto, ao exigirem adequações nos sistemas de armazenamento dos postos de combustíveis, espera-se que o cadastro de novos postos com contaminações registradas diminuam ao longo dos anos.

5.3 MEIOS IMPACTADOS NOS POSTOS DE COMBUSTÍVEIS REABILITADOS

A CETESB (2020a; 2020b) não apresenta quais definições foram utilizadas para caracterizar os meios impactados, não sendo possível determinar quais profundidades do solo foram definidas como “solo superficial” e “subsolo”, além da definição utilizada para classificar o “ar” como meio impactado.

A água subterrânea foi o principal meio impactado nos postos de combustíveis reabilitados, seguido pelo subsolo. Considerando que a principal fonte de contaminação registrada foi à armazenagem, que usualmente ocorre

através de SASC, e o tipo de contaminantes identificados nas áreas (a ser discutido no próximo item), não surpreende ser o principal meio impactado.

Observou-se que 8,4% dos postos de combustíveis apresentaram contaminações no solo superficial. Uma vez que a armazenagem é principal fonte de contaminação registrada, e que em 2,3% postos de combustíveis reabilitados a infiltração foi identificada como uma das fontes de contaminação, não fica claro como tantos postos de combustíveis apresentaram o solo superficial como meio contaminado. Nesse caso, é possível que tenha ocorrido erros no cadastro desses postos, seja por erro de interpretação do conceito adotado para classificar o meio impactado ou no momento do preenchimento das Fichas de Cadastro.

Com relação aos postos reabilitados cujo meio impactado foi o “ar”, não foi possível distinguir se a classificação refere-se a ambientes abertos e/ou fechados, e/ou a fontes de emissão relacionadas a operação da atividade ou a presença vapores ou gases no solo. A ausência de informações sobre as fases que os contaminantes foram identificados também impede uma análise detalhada sobre a situação das contaminações nos postos.

Outro dado relevante é que há postos de combustíveis com registro de água superficial como meio impactado dentro de suas áreas. Essa informação sugere a existência de corpos d'água no interior da área dos empreendimentos, o que é um fator preocupante em vista dos controles ambientais necessários para ocupação desses locais. Há também a possibilidade de falha no preenchimento das Fichas de Cadastro. Recomenda-se a CETESB a verificação da situação apontada.

5.4 CONTAMINANTES IDENTIFICADOS NOS POSTOS DE COMBUSTÍVEIS REABILITADOS

A identificação dos combustíveis automotivos como principal contaminante nos postos reabilitados não surpreende, por serem os principais produtos comercializados nessa atividade. As Fichas de Cadastro da CETESB (2020b) não discriminam quais são os tipos de combustíveis automotivos encontrados e quais dos solventes aromáticos (BTEX) e HPAs foram identificados, o que impede uma análise crítica sobre a relevância de cada

combustível e composto químico nos eventos de contaminação originados nos postos e as suas inter-relações em um evento de contaminação. Entretanto, pesquisas apontam a gasolina como principal contaminante desse grupo. Em um estudo de casos sobre vazamentos em postos na cidade de São Paulo, Maximiano (2001) identificou a gasolina na maioria dos casos de contaminação (62,58% dos vazamentos), seguido do etanol (26,38%) e diesel (11,04%). Por sua vez, ao analisar os dados do Sistema de Informações Sobre Emergências Químicas da CETESB, no período de 2002 a 2019, a gasolina foi o principal combustível (44%) identificado em emergências químicas em postos de combustíveis, seguido do diesel (16%) (CETESB, 2020c).

Dada a representatividade da gasolina na contaminação de postos de combustíveis, o etanol presente em sua constituição influencia no comportamento das plumas de contaminação e nos processos de recuperação da área, principalmente na aplicação de técnicas de biorremediação.

Devido ao uso preferencial do etanol pelos microrganismos, os aceptores de elétrons e nutrientes disponíveis no meio são consumidos em sua degradação. Devido a isso, as taxas de biodegradação dos hidrocarbonetos originados de vazamentos de combustíveis são reduzidas (COSTA; NUNES; CORSEUIL, 2009; DA SILVA, ALVAREZ, 2002). Essa preferência ocorre devido à presença de enzimas constitutivas produzidas naturalmente pelos microrganismos, por diversas vias metabólicas (DEEB et al., 2002). Na medida que o etanol participa diretamente do ciclo bioquímico celular, sua degradação ocorre em menos tempo quando comparada a degradação dos hidrocarbonetos.

Portanto, caso a migração do etanol atinja as águas subterrâneas, a sua taxa de biodegradação controlará o comprimento das plumas dos demais hidrocarbonetos, como apresentado por Nunes e Corseuil (2007), que ao realizarem o monitoramento intensivo de longo prazo (6 anos e meio) de um derramamento de gasolina com etanol (24%) constataram que somente após o esgotamento do etanol (32 meses) a massa de BTEX na água subterrânea foi degradada por atenuação natural monitorada (ANM).

Além disso, considerando as fontes de contaminação registradas nesse estudo, o volume de etanol no meio também pode estar associado a falhas no sistema de armazenamento do etanol combustível (EAC). A presença simultânea de vazamentos de gasolina e etanol combustível pode resultar em

maiores concentrações de hidrocarbonetos (BTEX e HPAs) na água subterrânea, visto que conforme a quantidade de etanol aumenta na água subterrânea, maior será o fator de cossolvência dos hidrocarbonetos, como demonstrado por Corseuil, Kaipper e Fernandes (2004).

Com relação à presença de fase livre nos postos reabilitados, não fica claro se em 24% desses postos a presença de produto em fase livre ocorreu durante o período de investigação e remediação ou se os postos foram reabilitados apesar da presença de produto em fase livre. Devido à ausência de informações mais detalhadas, não foi possível identificar se as plumas de fase livre dentro da área dos postos foram reduzidas ao longo do tempo ou se não foram identificadas além dos limites dos postos durante as etapas de investigação.

5.4.1 Contaminantes x Meio impactados

Em mais da metade dos postos reabilitados a contaminação distribuiu-se em mais de um meio, porém, a Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo (CETESB, 2020b) não distingue quais contaminantes foram identificados em cada meio afetado. Portanto, apenas nas áreas com um meio contaminado é possível associar o meio impactado e o composto contaminante.

Com base nos dados, o número de áreas reabilitadas que apresentavam contaminação exclusivamente nas águas subterrâneas é quase 12 vezes maior do que as áreas com solo contaminado (solo superficial e subsolo). Todavia, devido à heterogeneidade dos solos, não se descarta que a etapa de investigação do solo tenha resultado em dados que não representam a qualidade ambiental do local.

Na água subterrânea, os principais contaminantes registrados foram os combustíveis automotivos e seus constituintes (BTEX e HPAs), tanto dentro da área dos postos como ultrapassando os limites das propriedades. No caso dos BTEX, a identificação desses compostos na água subterrânea se deve, principalmente, as suas características físico-químicas (solubilidade, densidade e K_d).

Além disso, a presença do etanol no meio (seja o etanol constituinte da gasolina comercial ou o etanol combustível) pode gerar um efeito de cossolvência nos hidrocarbonetos constituintes dos combustíveis, aumentando sua solubilidade em água (CORSEUIL; KAIPPER; FERNANDES, 2004). Portanto, a presença dos HPAs na água subterrânea dos postos reabilitados pode estar associada ao resultado de tal efeito, uma vez que a cossolvência é maior para os compostos mais hidrofóbicos, bem como a biodegradação dos BTEX e a sua passagem para a fase vapor pela Lei de Henry.

Assim, ao realizar um processo de remediação de postos de combustíveis, é fundamental ter o conhecimento se na área afetada ocorreram vazamentos concomitantes de etanol com outros combustíveis, visto que a quantidade de etanol no meio irá influenciar o tamanho das plumas de contaminação e a probabilidade de se identificar compostos menos solúveis da gasolina e demais combustíveis na água subterrânea.

5.5 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO UTILIZADAS NA REABILITAÇÃO DOS POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

Entre os registros de postos de combustíveis reabilitados, 16,1% não apresentaram medidas de remediação, sendo assinalada a opção “Sem medida de remediação” nas Fichas de Cadastro do Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB. Nesses casos, foram propostas, principalmente, medidas de controle institucionais voltadas à restrição do uso de águas subterrâneas. A não previsão de medida de remediação sugere duas situações: o Plano de Intervenção indicou apenas a necessidade da execução de medidas de controle institucional ou, considerando as vias reais e potenciais de exposição, a Avaliação de Risco não identificou concentrações das substâncias químicas de interesse acima das concentrações máximas aceitáveis (CMA) calculadas (CETESB, 2017).

Em 14,8% dos postos cadastrados, apesar de constarem informações sobre os meios impactados e o tipo de contaminantes registrados, não foram apresentadas informações sobre o uso de técnicas de remediação. Tendo em vista a existência da opção “Sem medidas de remediação” nas Fichas de Cadastro, a ausência dessa informação sugere uma falha no seu preenchimento.

Logo, na ausência de outras evidências, não é possível avaliar se nessas áreas não foram aplicadas medidas de remediação ou se foram executadas técnicas de remediação, porém não foram cadastradas. Assim, entende-se que um esclarecimento sobre a situação dessas áreas por parte da CETESB é fundamental, visto o número de cadastros que não apresentaram tal informação.

No que se refere às medidas de remediação utilizadas nas áreas recuperadas, a aplicação de técnicas de remoção de fontes secundárias de contaminação (remoção de solo/resíduo, remoção de fase livre, bombeamento e tratamento, e extração multifásica) favorece a criação de ambientes propícios para o emprego de técnicas de biorremediação, visto que comum a todas as técnicas de biorremediação existe a necessidade de controle da fonte secundária de contaminação, seja de produtos em fase livre ou fase residual.

A técnica mais utilizada na reabilitação dos postos foi a extração multifásica (MPE), que se baseia na instalação de um sistema de ventilação a vácuo em poços de extração para remoção simultânea de produto em fase livre, água subterrânea com fase dissolvida de contaminante e vapores do solo, remediando simultaneamente a zona saturada como a zona não saturada. Contudo, os custos para a sua aplicação podem ser considerados como fatores limitantes para a sua utilização. Em levantamento realizado por Nascimento, Araújo e Machado (2016), o custo para implantação de um sistema de remediação por MPE em um posto de combustível seria 53% superior aos valores aplicados à biorremediação por nitrato. No entanto, essa comparação deve ser analisada com cautela, visto que são tecnologias distintas. Apesar dos custos elevados, as vantagens relacionadas a técnica podem explicar o seu amplo uso na reabilitação de postos de combustíveis contaminados por hidrocarbonetos.

O bombeamento e tratamento foi a segunda técnica mais utilizada na reabilitação dos postos de combustíveis. Consiste basicamente na remoção da água subterrânea contaminada, por meio de poços de extração para tratamento na superfície, podendo ser reinjetada no próprio aquífero (após tratamento) ou encaminhada para destinação final. Apesar do uso da técnica não ser aconselhado devido às limitações para a redução de massa dos contaminantes (CRC CARE, 2019), o percentual de áreas em que foi utilizada pode estar associado a sua popularidade no passado (KHAN; HUSAIN; HEJAZI, 2004;

MARIĆ et al., 2019). Entretanto, não é possível afirmar se o total de áreas reabilitadas pela técnica deve-se ao seu uso na década passada (uma vez que os dados analisados datam desde 2002) ou se, apesar das ressalvas, continua sendo utilizada. Além disso, há a possibilidade de sobreposição de dados entre o seu uso e a técnica de MPE, originados por um erro de interpretação pelo técnico responsável pelo preenchimento da Ficha de Cadastro.

Ao analisar apenas os postos de combustíveis reabilitados por alguma das técnicas de biorremediação, seja de forma exclusiva ou associada a outras técnicas, a ANM foi utilizada dez vezes mais do que as técnicas ativas cadastradas (biorremediação, biosparging e bioventing).

O grande número de postos reabilitados por ANM pode indicar que a contaminação nessas áreas era menos complexa, não apresentando riscos à saúde humana ou a receptores sensíveis podendo ser gerenciada sem a adoção de técnicas ativas. Assim, seu uso se justificaria pelo pelos custos operacionais para a sua execução. Apesar de os valores da ANM estarem restritos ao monitoramento do processo, em alguns casos o seu acompanhamento pode requerer longos períodos, resultando em altos custos de monitoramento. Não obstante, seus custos tendem a ser menores do que de outras técnicas, principalmente por não utilizar equipamentos sofisticados.

Apesar do grande número de áreas reabilitadas por ANM, deve-se analisar esses números com prudência. Não há no Brasil regulamentação para a execução da ANM (e demais técnicas de biorremediação), devendo o profissional técnico consultar a literatura internacional, como a ITRC (1999) e USEPA (2017c). A partir do estabelecimento de procedimentos para a sua execução no Brasil seria possível verificar se os protocolos exigidos na sua execução estão sendo realizados conforme estabelecido, e não apenas o acompanhamento da qualidade das águas subterrâneas através de amostragens periódicas de determinados parâmetros químicos.

O uso restrito das técnicas de biorremediação ativa pode ser explicado devido ao tempo necessário para a obtenção de resultados satisfatórios, quando comparada a outras técnicas de remediação (USEPA, 2017d). Nascimento, Araújo e Machado (2016) ao questionarem empresas que realizam serviços de remediação no Estado de São Paulo sobre os motivos para a não utilização de

técnicas de biorremediação, a principal razão apontada foi o tempo necessário para a obtenção de resultados. A definição de diretrizes e protocolos por parte dos órgãos reguladores (CETESB) para a execução de processos de biorremediação (biorremediação, bioventing e biosparging) em áreas contaminadas por hidrocarbonetos pode resultar em um incremento no número de áreas reabilitadas pelas técnicas, visto que o uso de técnicas de biorremediação em postos de combustíveis, seja de forma isolada ou associada a outras tecnologias, apresenta bons resultados de remediação conforme apresentando a seguir.

5.5.1 Atenuação natural monitorada (ANM)

A proporção de áreas reabilitadas por ANM evidencia a sua aplicabilidade na reabilitação de áreas contaminadas por combustíveis automotivos e seus constituintes, conforme apontado em estudos (CHIU et al., 2013; CORSEUIL et al., 2011; NAIDU et al., 2012). Não obstante, a sua eficiência depende principalmente das características do local, do tempo necessário para remover os contaminantes e dos riscos potenciais para a saúde humana.

Importante ressaltar que a ANM não consiste somente em processos biológicos, e sim no somatório desses com processos físico-químicos que ocorrem naturalmente no meio. Contudo, em meios contaminados por hidrocarbonetos derivados do petróleo, a biodegradação é o principal mecanismo responsável pela redução de massa dos contaminantes (USEPA, 2017c).

A avaliação dos dados disponíveis não permitiu apontar quando a ANM (e demais técnicas) foi iniciada, nem mesmo o tempo necessário para a obtenção dos resultados desejados. Apesar de cada caso ter suas particularidades, o conhecimento sobre essas informações pode ajudar na análise das circunstâncias em que a técnica foi utilizada e das taxas de degradação obtidas.

Ao avaliar a eficácia de um processo de ANM em águas subterrâneas contaminadas por gasolina e diesel originados de um vazamento de tubulações, Chiu et al. (2013) identificaram que além da capacidade de biodegradação de BTEX no aquífero estudado (20 mg/L) ser maior do que a concentração máxima identificada na área (9,5 mg/L), mais de 27 espécies de bactérias degradadoras

de hidrocarbonetos foram identificadas nas águas subterrâneas. Essas e outras evidências apontadas pelos autores indicaram que as reduções das concentrações de BTEX registradas foram obtidas através dos processos de ANM.

Considerando a restrição do uso de ANM (e demais técnicas de biorremediação) em ambientes com a presença de produtos em fase livre ou com altas concentrações de contaminantes (USEPA, 2017c), em 3,9% dos postos houve a associação da ANM com técnicas de remoção física de massa de contaminante, através da retirada de fase livre, solo ou resíduo, extração multifásica e/ou bombeamento e tratamento. Acredita-se que a ANM foi utilizada após a aplicação das técnicas de remoção citadas, resultando em uma redução de custos ao final da remediação.

É importante destacar que a presença de etanol em um vazamento, seja o constituinte da gasolina comercial ou etanol combustível, pode afetar os processos de atenuação natural no meio, visto que a sua rápida degradação pelos microrganismos pode resultar em uma depleção de aceptores de elétrons e nutrientes disponíveis, reduzindo as taxas de biodegradação dos demais hidrocarbonetos presentes, e assim prolongando o tempo necessário para a remediação. Nunes e Corseuil (2007) concluíram que o sucesso da remediação por ANM em uma área contaminada por gasolina com etanol (24%) está associada à degradação inicial do etanol presente no meio.

O uso da ANM é indicado quando a taxa de biodegradação for maior que a taxa de deslocamento dos contaminantes, na inexistência de riscos potenciais para a saúde humana e quando não houver a possibilidade da pluma de contaminação atingir algum receptor sensível, como por exemplo, um ponto de captação de água. Em contrapartida, no caso do processo de atenuação natural ser insuficiente para reduzir a concentração de contaminantes, ou quando o tempo necessário, bem como o risco envolvido, não for compatível com os processos de ANM, as técnicas de biorremediação ativas podem ser aplicadas a fim de acelerar a remediação do meio contaminado.

5.5.2 Biorremediação

Em contraste ao amplo uso da ANM na reabilitação de postos de combustíveis, verificou-se a utilização da técnica de biorremediação em apenas 1,3% dos postos reabilitados.

A CETESB (2020a; 2020b) não distingue se a técnica de biorremediação se refere ao uso de bioestimulação e/ou bioaumentação, limitando a análise da viabilidade do uso dessa técnica em postos de combustíveis. Assim, recomenda-se a CETESB a especificação desse tipo de remediação nas Fichas de Cadastro.

Em áreas contaminadas por hidrocarbonetos, a bioaumentação é uma estratégia válida nos casos em que a comunidade microbiana existente no local não exhibe potencial para degradar os contaminantes, seja pela pequena quantidade de microrganismos capazes de degradar o poluente-alvo ou pela inexistência dos mesmos. Um estudo de Szulc et al. (2014) em uma área onde foi realizado o derramamento controlado de óleo diesel verificou que, após um ano da inoculação de um consórcio de microrganismos alóctones, houve uma redução nas concentrações de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) de 89%. Em contrapartida, em outra área na qual foi realizado o monitoramento da atenuação natural, a redução foi de 53%. Os autores concluíram que a bioaumentação resultou em uma estratégia viável para melhorar a eficiência da biorremediação.

A aplicabilidade da bioaumentação é influenciada por diferentes fatores, como a relação dos organismos inoculados com o novo ambiente; eventos de predação, principalmente por protozoários; preferência pelo uso de outra fonte de carbono que não seja contaminante alvo; a competição entre a população inserida e a que existe no local por nutrientes ou aceptores de elétrons (FANTROUSSI; AGATHOS, 2005) e a necessidade da obtenção de autorizações legais para o uso de organismos alóctones no ambiente (CETESB, 2017). Logo, considerando os fatores apontados, acredita-se que seu uso na reabilitação dos postos de combustíveis no Estado de São Paulo deva ter sido menor ou mesmo inexistente, quando comparado com a técnica de Bioestimulação.

A bioestimulação em condições aeróbias geralmente exhibe taxas de degradação mais rápidas, no entanto, em função do rápido consumo do oxigênio pelos microrganismos aeróbios, e na medida em que a massa de oxigênio

possível de ser inserida na água subterrânea é limitada, estratégias anaeróbias podem ser indicadas. O nitrato é um aceptor usualmente utilizado, uma vez que possui alto potencial de oxidação, maior solubilidade que o oxigênio, além de ser facilmente transportado no aquífero. Em estudo, Ramos (2010) avaliou três processos de biorremediação: ANM, bioestimulação ativa com nitrato e bioestimulação com sulfato. Para tanto, foram utilizadas áreas distintas onde foi realizada a liberação controlada de gasolina contendo diferentes concentrações etanol (24%, 25% e 10%). Na área onde foi aplicada a bioestimulação por nitrato (gasolina com 25% de etanol), a presença do nitrato em abundância em relação ao oxigênio gerou um consumo concomitante dos dois aceptores, resultando na biodegradação mais rápida do etanol, e consequentemente dos BTEX. Na área onde foi aplicada a bioestimulação por sulfato (gasolina com 10% de etanol), devido à presença de aceptores de elétrons mais favoráveis no meio (oxigênio e Ferro(III)), o sulfato não afetou a degradação do etanol. Assim, o autor concluiu que o uso de nitrato gerou um ambiente mais favorável para a degradação do etanol, acelerando o processo e, por consequência, antecipando a biodegradação dos compostos BTEX.

O uso da biorremediação associada a técnicas de remoção de massa de contaminantes é fundamental para o sucesso da remediação. O caso de uma antiga indústria com histórico de vazamentos de combustíveis (gasolina e diesel) e óleos lubrificantes, apresentado por Menendez-Vega et al. (2007), exemplifica o êxito dessa associação. Inicialmente foram postos em operação sistemas de bombeamento e tratamento para remoção de produto em fase livre. Após um ano, iniciou-se o tratamento do solo e da água subterrânea por bioestimulação, com a injeção de peróxido de hidrogênio, fertilizante oleofílico e surfactantes, obtendo condições favoráveis para a degradação aeróbia de hidrocarbonetos. Os resultados obtidos após quatro meses de Bioestimulação demonstraram concentrações insignificantes de TPH no solo e na água subterrânea.

Apesar de serem relacionadas como técnicas distintas, a aplicação de oxigênio no solo e na água subterrânea (bioventing e biosparging) podem ser classificadas como técnicas de bioestimulação. Contudo, devido à distinção que a CETESB utiliza nos documentos consultados, as técnicas são discutidas separadamente.

5.5.3 Biosparging (bioaspersão) e bioventing (bioventilação)

Um pequeno número de postos de combustíveis foi reabilitado através das técnicas de biosparging (bioaspersão) e bioventing (bioventilação), indicando que os seus usos ainda não estão difundidos entre as empresas que executam processos de remediação. Além disso, essa condição pode estar associada as características dos combustíveis presentes no meio a ser reabilitado. Segundo a USEPA (2017a; 2017b), biosparging e bioventing apresentam melhores resultados em áreas contaminadas por produtos derivados do petróleo de peso médio, como o diesel, enquanto para a remediação hidrocarbonetos mais leves, por serem mais voláteis, as técnicas air sparging e extração de vapores do solo (SVE) são mais indicadas. Todavia, ao priorizarem a biodegradação dos compostos orgânicos com menores taxas de volatilização, a aplicação de biosparging e bioventing tem vantagens na remediação de postos de combustíveis, pois é possível minimizar a geração de vapores e, por conseguinte, a necessidade de sistemas de tratamento, reduzindo os custos da remediação. Luo et al. (2013) em um estudo para avaliar uma alternativa aos sistemas tradicionais de mitigação da migração de vapores do solo (BTEX) em subsolo de edificações aplicou no meio uma vazão de ar menor do que as praticadas em sistemas típicos de extração de vapores. Como resultado, obteve concentrações de BTEX abaixo dos limites de detecção.

Em experimentos de campo, Eberle e Edelman (2015) aplicaram a técnica de Bioventing em uma antiga área contaminada por gasolina originada do vazamento de tanques de armazenamento subterrâneos e obtiveram uma redução de mais de 90% nas concentrações de BTEX na área.

Kao et al. (2008) realizaram um estudo de biosparging em uma indústria petroquímica cujas águas subterrâneas foram contaminadas por BTEX. Ao final do estudo constataram um aumento nas taxas de degradação aeróbia dos compostos, resultando na remoção de mais de 70% em um período de 10 meses. Por sua vez, Kurozawa (2006) aplicou biosparging em um posto de combustível instalando nove poços para injeção de oxigênio e nutrientes sob uma pluma de fase dissolvida de hidrocarbonetos. Após 15 meses identificou reduções de BTEX de 76% a 98% nos poços monitorados, além do aumento de bactérias aeróbias totais, evidenciando o êxito na mitigação desses compostos.

Na reabilitação dos postos de combustíveis, o uso de bioventing e biosparging foi associado às técnicas de extração de vapores do solo (SVE) e air sparging. Por serem semelhantes, a aplicação das técnicas pode ser realizada pelo mesmo equipamento, priorizando em um primeiro momento a extração dos compostos orgânicos mais voláteis e utilizando as técnicas de bioventing e biosparging para os compostos orgânicos de baixa volatilidade, aumentando assim a eficiência da remediação. Lin, Leu e Bettahar (2013), em uma área com solo e águas subterrâneas contaminadas por gasolina e diesel, combinaram o uso de biosparging e bioventing e remoção de solo. Durante a escavação e retirada de 1834 m³ de solo contaminado, foram instalados os poços e tubulações horizontais para a aplicação das técnicas de Bioventing e biosparging nas cavas abertas. O sistema de bioventilação operou por um ano e reduziu as concentrações de fração de hidrocarbonetos de gasolina (GRO) e BTEX em até 99%. Após esse período o sistema foi convertido para o de biosparging, resultando em reduções de fração de hidrocarbonetos do diesel (DRO) e GRO de 50% e 70%, respectivamente, na água subterrânea.

Por sua vez, Heaston et al. (2010) instalaram um sistema de biosparging para tratar a água subterrânea contaminada por BTEX e HPAs originados de um vazamento de tanque de combustível contendo gasolina com 10% de etanol. Após a remoção do solo contaminado e de produto em fase livre, o sistema de biosparging operou por 21 meses resultando na redução da massa de contaminante em mais de 90% e dos compostos alvo, resultando em concentrações abaixo das referências legais. Além disso, não foi verificada a intrusão de vapores originados da pluma de fase dissolvida no imóvel existente na área.

Ao utilizarem as técnicas de SVE, bioventing, bioaugmentação e bioestimulação, Trulli et al. (2016), obtiveram resultados satisfatórios em uma área que sofreu um derramamento de 15 m³ de diesel proveniente de um vazamento de caminhão tanque. O processo de remediação do solo começou 24 meses após o incidente, sendo primeiramente operado o sistema de extração de vapores do solo (SVE), seguido pelo bioventing e, por último, pela bioaugmentação com a inoculação de microrganismos selecionados no solo e bioestimulados com a injeção de nutrientes, resultando na obtenção de concentrações de hidrocarbonetos abaixo dos limites legais aplicados.

Assim, ao associar as técnicas de bioventing e biosparging com outras tecnologias, criam-se ambientes favoráveis para a obtenção de bons resultados na remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos. Não obstante, a escolha de quais técnicas e tecnologias de remediação que serão utilizadas dependem da qualidade dos dados obtidos durante a etapa de investigação ambiental, a avaliação de risco à saúde humana e dos estudos piloto em campo e laboratórios (MAXIMIANO; MORAES, 2014).

6 CONCLUSÃO

Das áreas cadastradas pela CETESB na Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo, até dezembro de 2019, 1245 referiam-se a postos de combustíveis reabilitados para uso declarado (AR). Desses, considerando apenas os postos de combustíveis reabilitados exclusivamente por técnicas de remediação biológicas, a atenuação natural monitorada (ANM) foi utilizada em 14,7% dos postos, seguido pela biorremediação (0,4%) e a biosparging (bioaspersão) (0,1%). Não foi verificado o uso exclusivo de bioventing (bioventilação) na reabilitação de postos de combustíveis. Com relação ao uso das técnicas citadas em associação com outras técnicas de remediação, a ANM mostrou-se mais uma vez como a principal técnica de remediação biológica, sendo utilizada em 3,9% das áreas registradas, enquanto a biorremediação foi utilizada em associação com outras técnicas em 0,9%, bioventing (bioventilação) em 0,2% e biosparging (bioaspersão) em 0,1% dos postos reabilitados.

Os combustíveis automotivos foram os principais contaminantes registrados e a água subterrânea o principal meio contaminado. Contudo, a CETESB não detalha quais foram os combustíveis identificados e, principalmente, quais as substâncias químicas foram identificadas nos meios que sofreram impacto.

O total de postos reabilitados por técnicas de biorremediação (ANM, biorremediação, bioventing e biosparging) evidencia a sua eficácia na reabilitação de áreas contaminadas por combustíveis automotivos e seus constituintes (compostos BTEX e HPAs).

Tendo em vista o amplo número de áreas reabilitadas por ANM, é importante o estabelecimento de protocolos por parte da CETESB para a sua execução, a fim de garantir que técnica seja utilizada da forma correta e não apenas o monitoramento da qualidade das águas subterrâneas.

A elaboração de documentos que estabeleçam os requisitos básicos para a aplicação e apresentação dos resultados do uso das técnicas de biorremediação ativa (biorremediação, bioventing e biosparging) também poderia resultar no aumento do uso dessas técnicas na remediação de postos de combustíveis.

Apesar das restrições existentes para utilização das técnicas de biorremediação, estudos indicam que essas, quando aplicáveis, são alternativas viáveis na reabilitação de solos e águas subterrâneas contaminadas por combustíveis automotivos, hidrocarbonetos monoaromáticos e policíclicos aromáticos. Portanto, como forma de incentivar o seu uso, sugere-se a criação de políticas de incentivo do uso dessas técnicas (quando aplicáveis), uma vez que, entre as vantagens está a ausência de geração de resíduos do processo de remediação que necessitam ser destinados a aterros, além do baixo uso de recursos naturais como energia elétrica ou água para tratamento de efluentes.

7 RECOMENDAÇÕES

– À CETESB:

- Apresentação de um glossário de termos com as definições adotadas nas Fichas de Cadastro;
- Disponibilizar em portal público as instruções com o detalhamento dos critérios a serem adotados para o preenchimento das Fichas de Cadastro (p.ex.: planilhas eletrônicas) e o banco de dados detalhado das áreas cadastradas para consultas on-line;
- Detalhamento referente à distribuição das áreas contaminadas segundo a classificação do Decreto nº 59.263/2013, no Relatório anual de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo;
- Incluir as informações sobre o incremento anual de cada atividade em relação à classificação do Decreto nº 59.263/2013 no Relatório anual de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo;
- Verificar os postos de combustíveis reabilitados que não apresentaram informações sobre o tipo de remediação utilizada;
- Especificar nas Fichas de Cadastro o uso das técnicas de bioaumentação e bioestimulação, além do tipo de combustível identificado nas áreas contaminadas;
- Elaborar manuais com os procedimentos necessários para a execução de remediações por ANM, biorremediação, bioventing (bioventilação) e biosparging (bioaspersão).

– Para trabalhos futuros:

- Análise crítica dos processos de remediação de postos de combustíveis a partir do sistema digital da CETESB. A ampliação da base de dados poderá fornecer maiores informações sobre a reabilitação de postos com técnicas de biorremediação, como tempo de remediação, modo de associação a outras técnicas, contaminantes, organismos degradadores e produtos utilizados.

8 REFERÊNCIAS¹

AGAOGLU, B.; COPTY, N.K.; SCHEYTT, T.; HINKELMANN, R. Interphase mass transfer between fluids in subsurface formations: a review. **Advances In Water Resources**, [s.l.], v. 79, p. 162-194, maio 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL – ANP (Brasil). **Gasolina**. 2019a. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-centrais-de-materias-primas-petroquimicas-cpq/gasolina>. Acesso em: 23 abr. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL – ANP (Brasil). **Resolução nº 807, de 23 de janeiro de 2020**. Estabelece a especificação da gasolina de uso automotivo e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializarem o produto em todo o território nacional. Disponível em: <http://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-807-de-23-de-janeiro-de-2020-239635261>. Acesso em 23 abr. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL – ANP (Brasil). **Resolução nº 19, de 15 de abril de 2015**. Dispõe sobre as especificações do Etanol Anidro Combustível e do Etanol Hidratado Combustível, contidas no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializem o produto em todo o território nacional. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2015/abril&item=rnp-19-2015>. Acesso em: 30 mai. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL – ANP (Brasil). **Anuário Estatístico 2020**: Seção 3 – Comercialização. 2020b. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2020/texto-secao-3.pdf>. Acesso em: 08 jun. 2020.

ALVAREZ, P.J.J. ILLMAN, W.A. **Bioremediation and natural attenuation: process fundamental and mathematical models**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2006. 609 p.

ATLAS, R.M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. **Microbiological Reviews**, v. 45, n. 1, p. 180-209, 1981.

ATTEIA, O.; GUILLOT, C. Factors controlling BTEX and chlorinated solvents plume length under natural attenuation conditions. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 90, p. 81–104, 2007.

BOOPAHTY, R. Factors limiting bioremediation technologies. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 63-67, 2000.

¹ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

BRASIL. Ministério da Saúde. **Dados e acompanhamento das populações**. 2014. Disponível em: <https://www.saude.gov.br/vigilancia-em-saude/vigilancia-ambiental/vigipeq/vigisolo/dados-e-acompanhamento-das-populacoes>. Acesso em: 23 abr. 2020.

CAMACHO, L.R.N. **Avaliação do comportamento de BTEX e seus metabólitos de biodegradação em solos: Estudos de remediação em microcosmos**. 2015. 124 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

CÂMARA, J.M.D.A. **Análise da biorremediação de compostos monoaromáticos em água através da *Pseudomonas aeruginosa***. 2016. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia. Natal, 2016.

CARUSO, M.S.F.; ALABURDA, J. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – benzo(a)pireno: uma revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 67, n. 1, p. 1-27, abr. 2008

CARVALHO, F.I.; DANTAS FILHO, H.A. Estudo da qualidade da gasolina tipo A e sua composição química empregando análise de componentes principais. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 33-38, 2014.

CHAILLAN, F.; FLÈCHE, A.L.; BURY, E.; PHANTAVONG, Y.; GRIMONT, P.; SALIOT, A.; OUDOT, J. Identification and biodegradation potential of tropical aerobic hydrocarbon-degrading microorganisms. **Research In Microbiology**, [s.l.], v.155, n. 7, p. 587–595, set. 2004.

CHAPELLE, F. H. **Ground-Water Microbiology & Geochemistry**. 1 ed. South Carolina: John Wiley & Sons, 1993. 424p.

CHIU, H.Y.; HONG, A.; LIN, S.L.; SURAMPALLI, R.Y.; KAO, C.M. Application of natural attenuation for the control of petroleum hydrocarbon plume: mechanisms and effectiveness evaluation. **Journal Of Hydrology**, [s.l.], v. 505, p. 126-137, nov. 2013.

COLE, G. M. **Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites**. Florida: CRC Press, 1994.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Relatório de emergências químicas do Estado de São Paulo 2007**. São Paulo: CETESB, 2008. 88 p. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/wp-content/uploads/sites/22/2013/12/acidquimicos_2007.zip. Acesso em: 12 mai. 2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Decisão da Diretoria nº 256/2016/E, de 22 de novembro de 2016**. Dispõe sobre a aprovação dos “Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2016” e dá outras providências. São Paulo, 2017.

Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf>. Acesso em: 03 nov. 2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Decisão da Diretoria nº 038, de 07 de fevereiro de 2017**. Dispõe sobre a aprovação do “Procedimento para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas”, da revisão do “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas” e estabelece “Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, em função da publicação da Lei Estadual nº 13.577/2009 e seu Regulamento, aprovado por meio do Decreto nº 59.263/2013, e dá outras providências. São Paulo, 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-038-2017-C.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo – 2019**. 2020a. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2020/02/TEXT-EXPLICATIVO-2019-12.02.20.pdf>. Acesso em: 13 abr. 2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo – 2019**: Áreas reabilitadas para uso declarado. 2020b. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas/>. Acesso em: 13 abr. 2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Sistema de Informações sobre Emergências Químicas (SIEQ)**. 2020c. Disponível em: <https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/emergencia/relatorio.php>. Acesso em: 20 jun. 2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Quadros de Exigências para o Licenciamento Ambiental de Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis**. 2020d. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/licenciamento/arquivos/S695.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Emergências Químicas**. Investigação em postos. 2020e. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/tipos-de-acidentes/postos-de-combustiveis/atendimento-emergencial-postos-de-combustiveis/investigacao-em-postos/>. Acesso em: 20 jun. 2020.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução CONAMA nº 273, de 29 de novembro de 2000**. Estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição. 2000. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=271>. Acesso em: 15 mai. 2020.

CORSEUIL, H.X.; AIRES, J.R.; ALVAREZ, P.J.J. Implications of the Presence of Ethanol on Intrinsic Bioremediation of BTX Plumes in Brazil. **Hazardous Waste & Hazardous Materials**, v. 13, n. 2, 1996.

CORSEUIL, H.X.; ALVAREZ, P.J.J. Natural bioremediation perspective for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 7-8, p. 311-318, 1996.

CORSEUIL, H.X.; HUNT, C.S.; DOS SANTOS, R.C.F.; ALVAREZ, P.J.J. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. **Water Research**, v. 32, n. 7, p. 2065-2072, 1998.

CORSEUIL, H.X.; KAIPPER, B.I.A.; FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. **Water Research**, [s.l.], v. 38, n. 6, p. 1449-1456, mar. 2004

CORSEUIL, H.X.; MONIER, A.L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M.R.; NUNES, C.C.; ROSARIO, M.; ALVAREZ, P.J.J. BTEX Plume Dynamics Following an Ethanol Blend Release: geochemical footprint and thermodynamic constraints on natural attenuation. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 45, n. 8, p. 3422-3429, 15 abr. 2011.

COSTA, A.H.R.; NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X. Biorremediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina e etanol com o uso de nitrato. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 2, p. 265-274, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522009000200014&lng=en&nrm=iso Acesso em: 01 mai. 2020.

CRC CARE. National Remediation Framework. **Technology Guide: Groundwater – Pump and treat**. Newcastle: CRC CARE Pty Ltd, 2019. Disponível em: <https://remediationframework.com.au/download-nrf-guidelines/17-pumpandtreat/file>. Acesso em: 02 nov. 2020.

DA SILVA, M.L.B.; ALVAREZ, P.J.J. Effects of Ethanol versus MTBE on Benzene, Toluene, Ethyl-benzene, and Xylene Natural Attenuation in Aquifer Columns. **Journal of. Environmental Engineering**, v. 128, n. 9, p. 862–867, 2002.

D'AGOSTINHO, A. **Estudo preliminar do comportamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em solo por isothermas de sorção**. 2004. 120 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

DALTON, H.; STIRLING, D. I. Co-metabolism. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, Great Britain. v. 297, p. 481–496, 1982.

DAS, N.; CHANDRAN, P. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: an overview: An Overview. **Biotechnology Research International**, [s.l.], v. 2011, p. 1-13, 2011.

DAS, S.; DASH, H.R. Microbial bioremediation: a potential tool for restoration of contaminated areas. **Microbial Biodegradation and Bioremediation**, v. 90, p. 1-21, 2014.

DEEB, R.A.; ALVAREZ-COHEN, L. Aerobic biotransformation of gasoline aromatics in multi-component mixtures **Bioremediation Journal**, v. 4, n. 2, p. 171-179, 2000.

DEEB, R.A.; SHARP, J.O.; STOCKING, A.; MCDONALD, S.; WEST, K.A.; LAUGIER, M.; ALVAREZ, P.J.J.; KAVANAUGH, M.C.; ALVAREZ-COHEN, L. Impact of ethanol on benzene plume lengths: Microbial and modeling studies. **Journal of Environmental Engineering**, v. 128, p. 868-875, 2002.

DUA, M.; SINGH, A.; SETHUNATHAN, N; JOHRI; A. K. Biotechnology and bioremediation: successes and limitations. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 59, p. 143-152, 2002.

EBERLE, M.; EDELMAN, M. A natural approach to the remediation of recalcitrante BTEX plume. In: **Third International Symposium On Bioremediation And Sustainable Environmental Technologies**, 3., 2015, Miami, FL. Columbus, OH: Battelle Memorial Institute, 2015.

EI-NAAS, M.H.; ACIO, A.J.; TELIB, A.E.E. Aerobic biodegradation of BTEX: Progresses and Prospects. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 2, n. 2, p. 1104-1122, jun. 2014.

FANTROUSSI, S.E.; AGATHOS, S.N. Is bioaugmentation a feasible strategy for pollutant removal and site remediation? **Current Opinion In Microbiology**, [s.l.], v. 8, n. 3, p. 268-275, jun. 2005.

FERNÂNDEZ, P.S.H. **Predação de protozoários sobre ultramicrocélulas bacterianas degradadoras de hidrocarbonetos e seu efeito sobre a biorremediação de agregados de solo contaminados com petróleo**. 2016. 46f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2016.

FIRMINO, P.I.M.; FARIAS, R.S.; BARROS, A.N.; LANDIM, P.G.C.; HOLANDA, G.B.M.; RODRÍGUEZ, E.; LOPES, A.C.; SANTOS, A.B. Applicability of Microaerobic Technology to Enhance BTEX Removal from Contaminated Waters. **Applied Biochemistry And Biotechnology**, [s.l.], v. 184, n. 4, p. 1187-1199, 3 out. 2017.

FOGAÇA, P.H.C. **Contaminação do Lençol Freático por Hidrocarbonetos na região de Avaré-SP**. 2015. 160 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2015.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – FEAM (MG). **Inventário de áreas contaminadas do Estado de Minas Gerais: 2019**. Belo Horizonte: FEAM, 2019. 35p. Disponível em: <http://www.feam.br/gestao-de-areas->

contaminadas/inventario-e-lista-de-areas-contaminadas. Acesso em: 23 abr. 2020.

GARCÍA-PEÑA; E.I.; HERNÁNDEZ, S.; FAVELA-TORRES, E.; AURIA, E.; REVAH, S. Toluene biofiltration by the fungus *Scedosporium apiospermum* TB1. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 76, n. 1, p. 61-69, 2001.

HEASTON, M.S.; HARTIG, L.L.; ROBINSON, M.; WOODWARD, D.S. Enhanced aerobic bioremediation of a gasohol release in a fractured bedrock aquifer. **Remediation**, [s.l.], v. 20, n. 2, p. 45-59, 2010.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE – INEA (RJ). **Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no ERJ. 2019**. Disponível em: <https://inea.maps.arcgis.com/apps/MapSeries/index.html?appid=00cc256c620a4393b3d04d2c34acd9ed>. Acesso em: 23 abr. 2020.

INTERSTATE TECHNOLOGY AND REGULATORY WORK GROUP – ITRC. **Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Groundwater**: Principles and Practices. 1999. Disponível em: <https://clu-in.org/conf/itrc/natatt/p&p.pdf>. Acesso em: 21 mai. 2020.

JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M.; ANTONIOLLI, Z.I.; CAMARGO, F.A.O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, v. 37, n. 4, p. 1192-1201, 2007.

JOHNSON, P.C.; KEMBLOWSKI, M.W.; COLTHART, J.D. Quantitative analysis for the cleanup of hydrocarbon-contaminated soils by in-situ soil venting. **Ground water**, v. 28, n. 3, p. 413-429, 1990.

JUWARKAR, A.A.; SINGH, S.K.; MUDHOO, A. A comprehensive overview of elements in bioremediation. **Reviews In Environmental Science And Bio/technology**, [s.l.], v. 9, n. 3, p. 215-288, 29 ago. 2010.

KADRI, T.; ROUISSI, T.; BRAR, S.K.; CLEDON, M.; SARMA, S.; VERMA, M. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by fungal enzymes: a review. **Journal Of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 51, p. 52-74, jan. 2017.

KAIPPER, B.I.A. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel**. 2003. 1998 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Florianópolis, 2003.

KAO, C.M.; CHEN, C.Y.; CHEN, S.C.; CHIEN, H.Y.; CHEN, Y.I. Application of in situ bioremediation to remediate a petroleum-hydrocarbon spill site: field and microbial evaluation. **Chemosphere**, [s.l.], v. 70, n. 8, p. 1492-1499, fev. 2008.

KHAN, F.I.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R.. An overview and analysis of site remediation technologies. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 71, n. 2, p. 95-122, jun. 2004.

KUROZAWA, S.S. **Avaliação de bioestimulação para biorremediação de área contaminada por BTEX**. 2006. 134 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), São Paulo, 2006.

LEAHY, J.G.; COLWELL, R.R. Microbial degradation of hydrocarbons in environment. **Microbiological Reviews**, v. 54, n. 3, p. 305-315, 1990.

LEO, P.; ALLI, R.C.P.; LINHARES, D.C.; SILVA, E.S.; MATSUBARA, R.M.S.; RODRIGUES, M.F.A. Processos biológicos: biorremediação. In: MORAES, S.L.; TEIXEIRA, C.E.; MAXIMIANO, A.M.S. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo/BNDES, 2014. cap. 8.

LIN, J.; LEU, J.; BETTAHAR, M. Horizontal Bioventing and Sustainable Biosparging at a Petroleum Hydrocarbon-Impacted Site. In: **Second International Symposium On Bioremediation And Sustainable Environmental Technologies**, 2., 2013, Jacksonville, FL. Columbus, OH: Battelle Memorial Institute, 2013.

LOVLEY, D.R. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. **Microbiological Reviews**, v. 55, n. 2, p. 259-287, 1991.

LUO, H.; DAHLEN, P.R.; JOHNSON, P.C.; PEARGIN, T. Proof-of-Concept Study of an Aerobic Vapor Migration Barrier Beneath a Building at a Petroleum Hydrocarbon-Impacted Site. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 47, n. 4, p. 1977-1984, 8 fev. 2013.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; BENDER, K.S.; BUCKLEY, D.H.; STAHL, D.A. **Microbiologia de Brock**. 14 ed. Porto Alegre: Artmed, 2016.

MANOLI, E.; SAMARA, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 417-428, 1999.

MANZOCHI, C.I.S. **Gerenciamento ambiental de postos de serviço automotivos**. 2001. 298 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Florianópolis, 2001.

MARIĆ, N.; LTRBAČKI, J.; KURILIĆ, S.M.; BEŁKOSKI, V.P.; NIKIĆ, Z.; IGNJATOVIĆ, S.; MALBAŽIĆ, J.. Hydrochemistry of groundwater contaminated by petroleum hydrocarbons: the impact of biodegradation (Vitanovac, Serbia). **Environmental Geochemistry And Health**, [s.l.], v. 42, n. 7, p. 1921-1935, 7 nov. 2019.

MATTISON, R. G., TAKI, H., HARAYAMA S. The soil flagellate *Heteromita globosa* accelerates bacterial degradation of alkylbenzenes through grazing and acetate excretion in batch culture. **Microbial Ecology**, v. 3, n. 49, p.142–150, 2005.

MAXIMIANO, A.M.S. **Determinação de níveis aceitáveis no ambiente para hidrocarbonetos utilizando o procedimento de ações corretivas baseadas no risco (RBCA). Aplicação para a cidade de São Paulo.** 2001. 132 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 2001.

MAXIMIANO, A.M.S.; MORAES, S.L. Investigação para remediação. In: MORAES, S.L.; TEIXEIRA, C.E.; MAXIMIANO, A.M.S. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas.** São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo/BNDES, 2014. cap. 5.

MAZZUCO, L.M. **Atenuação Natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel.** 2004. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Florianópolis, 2004. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/87349/210034.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 29 abr. 2020.

MECKENSTOCK, R. U.; MARTIN, E.; GRIEBLER, C.; LUEDERS, T.; STUMPP, C.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.N.; ALBRECHTSEN, H.J.; BASTIAENS, L.; BJERG, P.; BOO, N. DEJONGHE, W.; HUANG, W.E.; SCHMIDT, S.I.; SMOLDERS, E.; SØRENSEN, S.R.; SPRINGAEL, D.; van BREUKELEN, B.M. Biodegradation: updating the concepts of control for microbial cleanup in contaminated aquifers. **Environmental Science & Technology**, v.49, p. 7073–7081, 2015.

MELLO, J.M.M. **Biodegradação dos BTEX em um reator com biofilme.** 2007. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MENENDEZ-VEGA, D.; GALLEGO, J.L.R.; PELAEZ, A.I.; CORDOBA, G. F.; MORENO, J.; MUÑOZ, D.; SANCHEZ, J. Engineered in situ bioremediation of soil and groundwater polluted with weathered hydrocarbons. **European Journal Of Soil Biology**, [s.l.], v. 43, n. 5-6, p. 310-321, nov. 2007.

MINDRISZ, A.C. **Avaliação da contaminação da água subterrânea de poços tubulares, por combustíveis fósseis, no município de Santo André, São Paulo:** uma contribuição à gestão ambiental. 2006. 253 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.

MORAES, S.L.; TEIXEIRA, C.E.; MAXIMIANO, A.M.S. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas.** São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo/BNDES, 2014.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo.** Lavras. UFLA/FAEPE, 2002. Disponível em:

http://www.esalq.usp.br/departamentos/iso/arquivos_aula/LSO_400%20Livro%20-%20Microbiologia%20e%20bioquimica%20do%20solo.pdf. Acesso em: 27 abr. 2020.

MORRISON, R.D. Forensic Investigation of Underground Storage Tanks and Subsurface Piping. **Introduction to Environmental Forensics**, [s.l.], p. 593-608, 2015.

NAIDU, R.; NANDY, S.; MEGHARAJ, M.; KUMAR, R. P.; CHADALAVADA, S.; CHEN, Z.; BOWMAN, Ma. Monitored natural attenuation of a long-term petroleum hydrocarbon contaminated sites: a case study. **Biodegradation**, [s.l.], v. 23, n. 6, p. 881-895, 17 ago. 2012.

NASCIMENTO, M E.A.; ARAUJO, J.C.S.B.; MACHADO, K.M.G. Aplicação da biorremediação no Estado de São Paulo. **Leopoldianum**, [s.l.], n. 116, 117 e 118, p. 17-34. Acesso em: <http://periodicos.unisantos.br/leopoldianum/article/view/687>. Acesso em: 11 jul. 2020.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Database**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Acesso em: 20 abr. 2020.

NETTO, A.D.P.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S. BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X. Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.12, n.3, p.259-265, 2007.

OLIVEIRA, E. **Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos provenientes de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo**. 1992. 122 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 1992.

OLIVEIRA, L. **Avaliação da capacidade de biodegradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno por bactérias isoladas de área contaminada**. 2017. 88 p. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Ciências Biomédicas, São Paulo, 2017.

OSSAI, I.C.; AHMED, A.; HASSAN, A.; HAMID, F.S. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: a review. **Environmental Technology & Innovation**, [s.l.], v. 17, p. 100526, fev. 2020.

PENNER, G.C. **Estudos laboratoriais da contaminação do solo por gasolina com o uso de detetor de fotoionização**. 2000. 132 p. Dissertação

(Mestrado) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2000.

PETROBRAS. **Gasolina**. 2020. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/composicao-de-precos-de-venda-ao-consumidor/gasolina/>. Acesso em: 22 abr. 2020.

RAHMAN, K.S.M.; BANAT, I. M.; THAHIRA, J.; THAYUMANAVAN, T.; LAKSHMANAPERUMALSAMY, P. Bioremediation of gasoline contaminated soil by a bacterial consortium amended with poultry litter, coir pith and rhamnolipid biosurfactant. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 81, n. 1, p. 25-32, jan. 2002.

RAMOS, S.M. **Análise comparativa da influência do etanol em diferentes processos de remediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina**. 2010. 104 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal e Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2010.

RAMOS, D.T. **Bioestimulação de processos metanogênicos com acetato de amônio para degradação acelerada de hidrocarbonetos de petróleo em águas subterrâneas contaminadas com diesel B20**. 2013. 263 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, SC, 2013.

SANTOS, E.; UNGARI, H.C.N.; DOS SANTOS, M.B. **Principais técnicas de remediação e gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos no Estado de São Paulo**. 2008. 128 p. Monografia (Especialização em Gestão Ambiental) – Universidade Estadual de Campinas e Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), Campinas, 2008.

SCHNEIDER, M.R. **Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina e álcool e a influência sobre o risco à saúde humana**. 2005. 191 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SCHROTH, M.H.; KLEIKEMPER, J.; BOLLIGER, C.; BERNASCONI, S.M, ZEYER, J. In situ assessment of microbial sulfate reduction in a petroleum-contaminated aquifer using push–pull tests and stable sulfur isotope analyses. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 51, n. 3–4, p. 179–195, 2001.

SEMRANY, S.; FAVIER, L.; DJELAL, H.; TAHA, S.; AMRANE, A. Bioaugmentation: possible solution in the treatment of bio-refractory organic compounds (bio-rocs). **Biochemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 69, p. 75-86, dez. 2012.

SIHAG, S.; PATHAK, H.; JAROLI, D.P. Factors Affecting the Rate of Biodegradation of Polyaromatic Hydrocarbons. **International Journal of Pure & Applied Bioscience**, v. 2, n. 3, p. 185-202, 2014.

SILVA, B.C.P. **Elementos finitos para modelagem da sorção de contaminantes orgânicos na fração orgânica dos solos**. 2005. 100 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

SILVA, R.L.B.; BARRA, C.M.; MONTEIRO, T.C.N.; BRILHANTE, O.M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro. v. 18, n. 6, p. 1599-1607, 2002.

SHARMA, S. Bioremediation: features, strategies and applications. **Asian Journal of Pharmacy and Life Science**, v. 2, n. 2, p. 202-212, Apr./June 2012.

STARR, R.C.; GILLHAM, R.W. Denitrification and organic carbon availability in two aquifers. **Ground Water**, v. 31, n. 6, p. 934-947, 1993.

STÖRMER K. Über die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs und ähnlicher Stoffe auf den Boden. **Centr. Bakteriöl. Parasitenk. Infekt**, 11: 282–286, 1908.

SZULC, A.; AMBROSEWICZ, D.; SYDOW, M.; ŁAWNICZAK, Ł.; PIOTROWSKA-CYPLIK, A.; MARECIK, R.; CHRZANOWSKI, Ł. The influence of bioaugmentation and biosurfactant addition on bioremediation efficiency of diesel-oil contaminated soil: feasibility during field studies. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 132, p. 121-128, jan. 2014.

TRULLI, E.; MOROSINI, C.; RADA, E.; TORRETTA, V. Remediation in Situ of Hydrocarbons by Combined Treatment in a Contaminated Alluvial Soil due to an Accidental Spill of LNAPL. **Sustainability**, [s.l.], v. 8, n. 11, p. 1086, 25 out. 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Chapter III – Bioventing. In: USEPA. **How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers**. EPA, 2017a.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Chapter VIII – Biosparging. In: USEPA. **How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers**. EPA, 2017b.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Chapter IX – Monitored Natural Attenuation. In: USEPA. **How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers**. EPA, 2017c.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Chapter XII – Enhanced Aerobic Bioremediation. In: USEPA. **How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers**. EPA, 2017d.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA.
Semiannual Report Of UST Performance Measures Mid Fiscal Year 2020 (October 1, 2019 – March 31, 2020). Disponível em:
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2020-06/documents/ca-20-12.pdf>.
Aceso em: 30 mai. 2020.

VOUDRIAS, E. A.; NZENGUNG, V.; LI, C. Removal of Light Non aqueous Phase Liquids (LNAPLs) by Aquifer Flushing. **Waste Management**, v.14 n.2, p. 115-126, 1994.

WIEDEMEIER, T.H.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J.; WILSON, J.T. **Natural Attenuation of Fuel and Chlorinated Solvents in the Subsurface**. New York: John Wiley & Sons. Inc. 1999. 617p.

YERUSHALMI, L.; LASCOURREGES, J.F.; GUIOT, S.R. Kinetics of benzene biotransformation under microaerophilic and oxygen-limited conditions. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 79, n. 3, p. 347-355, 2002.

XU, Z.; CHAI, J.; WU, Y.; QIN, R. Transport and biodegradation modeling of gasoline spills in soil-aquifer system. **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v. 74, n. 4, p. 2871-2882, 27 mar. 2015.