

ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA DE HIDROCARBONTOS TOTAIS DO PETRÓLEO (TPH) EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, ESTUDO DE CASO

Camila Savi ¹; Flávio Augusto Ferlini Salles ²; Giovanni Chaves Penner ³; Luiz Fernando Miliorini ⁴; Simone Alessandra Araújo⁵

RESUMO

Este trabalho apresenta e discute os resultados obtidos no processo de Atenuação Natural Monitorada (ANM) como método para a remediação intrínseca de uma área que apresenta contaminação das águas subterrâneas por Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH), localizada no Guarujá-SP. O acompanhamento das variações hidrogeológicas e hidrogeoquímicas foi realizado em campanhas de monitoramento e amostragem dos oito poços de monitoramento. Como referências foram analisados: o indicador de contaminação (TPH), os parâmetros utilizados para verificar as condições do meio físico local para a atenuação natural (Fe^{3+} , Fe^{2+} , NO_3^- e SO_4^{2-}) juntamente com os parâmetros físico-químicos (OD, pH, ORP). Constatou-se a efetividade do processo de ANM nas concentrações de TPH, e o sulfato como principal acceptor de elétrons disponível.

Palavras-chaves: remediação, atenuação natural monitorada, hidrocarbonetos totais de petróleo

ABSTRACT

This white paper presents and discusses results from Monitored Natural Attenuation (MNA) as intrinsic remediation method of total petroleum hydrocarbon (TPH) in groundwater, on a site assessment conducted in Guarujá city, São Paulo State, Brazil. Eight monitoring wells were used to collect samples and level evaluation in order to analyses hydrogeology and hydrogeochemistry. TPH as contaminant, (Fe^{3+} , Fe^{2+} , NO_3^- e SO_4^{2-}) as media physical condition of natural attenuation and (DO, pH, ORP) as physical-chemical properties were analyzed. As result, an effective MNA have shown decreasing in TPH concentration and sulfide was the most available electron acceptor.

Keywords: remediation, monitored natural attenuation, total petroleum hydrocarbon.

¹Engenheira Ambiental pela Escola Superior de Química das Faculdades Oswaldo Cruz (ESQ-FOC); camila@aguaesolo.com.br

²Geólogo pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGC-USP); Mestre e Doutor pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGC-USP); flavio@aguaesolo.com.br

³Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal do Pará (UFPA); Mestre e Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC-USP); giovanni@aguaesolo.com.br

⁴Geólogo pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGC-USP); luiz@aguaesolo.com.br

⁵Engenheira Civil pela Universidade Santa Cecília; Pós Graduação Engenharia de Segurança do Trabalho - FEI; MBA Gestão ambiental Portuária - Universidade Unimonte; saraujo@termag.com.br

1 INTRODUÇÃO

Com o uso da avaliação de riscos como etapa do gerenciamento de áreas contaminadas houve um avanço no uso da Atenuação Natural Monitorada como tecnologia para recuperação (de áreas contaminadas) por hidrocarbonetos de petróleo. Essa tecnologia é também conhecida como remediação passiva ou intrínseca e se refere aos processos físicos, químicos e biológicos que, em condições favoráveis, agem sem a intervenção humana, reduzindo a massa, a toxicidade, a mobilidade, o volume ou a concentração dos contaminantes no solo ou na água subterrânea. Neste contexto avaliou-se o processo de ANM em uma área contaminada por HTP em água subterrânea.

2 METODOLOGIA

Os parâmetros indicadores da biodegradação foram analisados visando demonstrar os processos de redução de massa do contaminante ao longo do tempo por reações químicas de oxi-redução que ocorrem em função de processos aeróbios e anaeróbios. Nestes processos os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) são consumidos por reações que ocorrem utilizando os aceptores de elétrons: oxigênio dissolvido, ferro trivalente, nitrato e sulfato. Para tal comprovação foram avaliadas as mudanças das concentrações dos aceptores (oxigênio dissolvido, ferro trivalente, nitrato e sulfato) e dos subprodutos metabólicos (ferro bivalente). Conjuntamente, a avaliação da evolução dos parâmetros físico-químicos (potencial hidrogeniônico e potencial de oxi-redução) contribui para o esclarecimento do comportamento dos indicadores da biodegradação.

A primeira campanha de amostragem foi usada para determinar as concentrações iniciais dos aceptores de elétrons e dos produtos metabólicos obtidos como resultados dos processos de biodegradação dos hidrocarbonetos.

De posse dos resultados obtidos nas campanhas de monitoramento e amostragem realizadas (1º a 4º Campanha de amostragem), foi realizado um acompanhamento das concentrações obtidas, visando verificar a redução da massa de contaminante em função da disponibilidade de aceptores de elétrons e de alguns aspectos que funcionam como evidências da ocorrência da atenuação natural.

São eles:

- Mudanças nas concentrações no interior da pluma e na área não contaminada;
- Redução das concentrações de Nitrato, Ferro III e Sulfato;
- Aumento das concentrações de Ferro II.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Parâmetros físico-químicos

3.1.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

De acordo com os resultados das campanhas de monitoramento realizadas em 2008, verificou-se valores de pH indicando que o meio apresenta uma característica predominantemente ácida, com exceção feita ao PM-15, que apresentou-se com valores moderadamente básicos nas campanhas de amostragem realizadas em maio e julho de 2008.

O pH está relacionado aos processos de oxi-redução que ocorrem no aquífero, pois o seu decréscimo inibe alguns grupos de microorganismos anaeróbios, que geralmente são mais sensíveis.

3.1.2 Oxigênio Dissolvido (OD)

Verificou-se nas campanhas de amostragem realizadas em maio e julho de 2008 baixas concentrações de oxigênio dissolvido (OD) nos poços amostrados, indicando a tendência de condições anaeróbias do meio, com exceção feita ao PM-02, o qual em julho e novembro foram obtidos valores elevados, da ordem de 4,71 mg/L e 3,98 mg/L, respectivamente. No entanto, na campanha realizada em setembro de 2008 observou-se a elevação nos valores das concentrações de OD nas águas subterrâneas em todos os poços amostrados, indicando que o meio passou a apresentar características aeróbicas. Portanto, houve uma alteração nas características físicas do aquífero, que anteriormente, nas campanhas de amostragem realizadas em maio e julho de 2008, era dominado por condições anaeróbias, mas que passaram, a partir de setembro de 2008, a se mostrar aeróbias.

3.1.3 Potencial de Oxi-Redução (ORP)

Observaram-se valores predominantemente negativos para ORP nas campanhas de amostragem realizadas em maio, julho e novembro de 2008, indicando um caráter redutor nas águas subterrâneas locais, confirmado pelos baixos valores obtidos para o parâmetro OD nas respectivas campanhas.

Na campanha realizada em setembro de 2008 verificou-se modificações nos valores obtidos para ORP, indicando um caráter oxidante, confirmado pelos valores elevados de OD na respectiva campanha.

Segundo CHAPELLE (1993) o processo de metabolização de compostos orgânicos que utiliza o oxigênio como reagente é chamado de respiração aeróbia e origina como produtos dióxido de carbono, água e biomassa celular.

A transformação aeróbia de hidrocarbonetos nas águas subterrâneas geralmente leva a um esgotamento do oxigênio no meio e, eventualmente, à diminuição do potencial de oxi-redução. Na

ausência ou com pouca disponibilidade de oxigênio, os microorganismos fazem uso das substâncias inorgânicas, dando início à biodegradação anaeróbia dos contaminantes: desnitrificação, Ferro-redução, Sulfato-redução e metanogênese.

Desta forma, com base nas condições mencionadas, obteve-se a indicação de que a degradação na área ocorre sob condições aeróbias e anaeróbias.

Tal fato pode ser explicado pela proximidade da área em relação ao Canal Portuário e a variação da sazonalidade local, onde ocorrem sucessivas recargas do aquífero resultando na reposição de nutrientes, o que pode influenciar nas concentrações de oxigênio dissolvido.

Segundo estudos realizados por VROBLESKY e CHAPELLE (1994), os efeitos da chuva em aquíferos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo ocasionam a infiltração da água proveniente desta, fornecendo oxigênio em um aquífero que possuía características redutoras alterando assim suas características para oxidante.

3.2 Parâmetros químicos

3.2.1 Reação aeróbia

Segundo BORDEN (1993) quase todos os tipos de hidrocarbonetos de petróleo podem ser biodegradados sob condições anaeróbias.

A biodegradação dos hidrocarbonetos acontece inicialmente através dos processos aeróbios, que ocorrem quando a população de microorganismos é provida de oxigênio e nutrientes suficientes para utilizar os hidrocarbonetos como fonte de energia. Na Tabela 1 é possível visualizar a estequiometria da biodegradação dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) na reação aeróbia.

Tabela 1 - Estequiometria da biodegradação aeróbia

Faixa de Carbono (C₁₄/C₂₀)	
$1C_{20}H_{42} + 30,5O_2 \longrightarrow 20CO_2 + 21H_2O$	
TPH $\rightarrow 1C_{20}H_{42}$	$\longrightarrow 1 * [(12 * 20) + (1 * 42)] = 282 \text{ g/TPH}$
Oxigênio $\rightarrow 30,5O_2$	$\longrightarrow 30,5 * (16 * 2) = 976 \text{ g/O}_2$
Faixa de Carbono (C₂₀/C₄₀)	
$1C_{40}H_{82} + 60,5O_2 \longrightarrow 40CO_2 + 41H_2O$	
TPH $\rightarrow 1C_{20}H_{42}$	$\longrightarrow 1 * [(12 * 20) + (1 * 42)] = 282 \text{ g/TPH}$
Oxigênio $\rightarrow 60,5O_2$	$\longrightarrow 60,5 * (16 * 2) = 1.936 \text{ g/O}_2$

Observa-se, ainda, pelos dados apresentados nas Figuras 1 a 3, que apenas no PM-02 as concentrações de OD obtidas na campanha realizada em mai/08 foram suficientes para participar da biodegradação aeróbia.

Na 3º campanha de monitoramento, realizada em set/08, não foram identificadas concentrações de TPH acima do VI (CETESB) nos poços PM-02 e PM-14, conseqüentemente obteve-se valores elevados de OD devido a sua não utilização no processo de biodegradação.

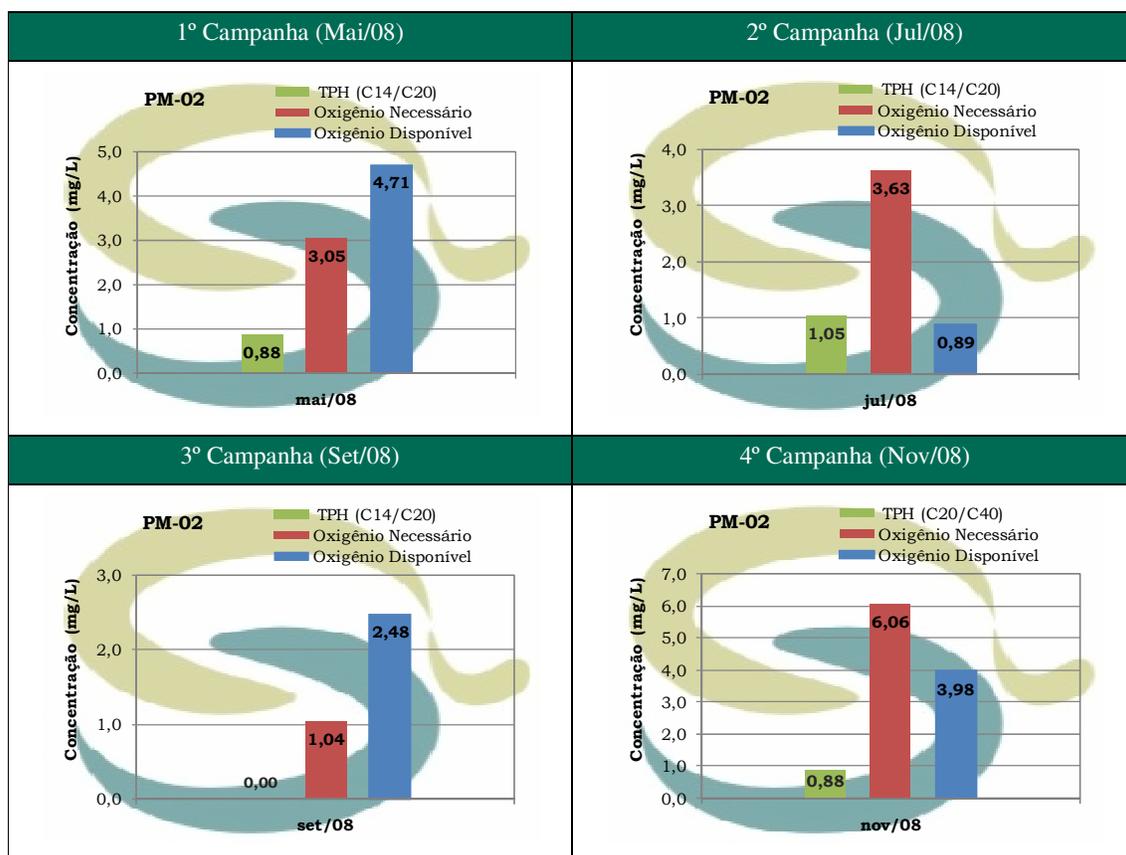


Figura 1. Avaliação da biodegradação através do oxigênio no PM-02

O aumento das concentrações de OD observadas no aquífero durante o monitoramento realizado em set/08 gerou um ambiente oxidante, contribuindo para a aceleração do processo de biodegradação da contaminação existente e colaborando assim para a redução das concentrações de TPH observadas no mesmo período nos poços PM-02, PM-14 e PM-15.

As reações aeróbias ocorrem com maior velocidade quando comparadas com as reações anaeróbias. Portanto, ainda que as concentrações de OD não sejam suficientes para a realização da biodegradação, as mesmas contribuem para a redução das concentrações de TPH na área.

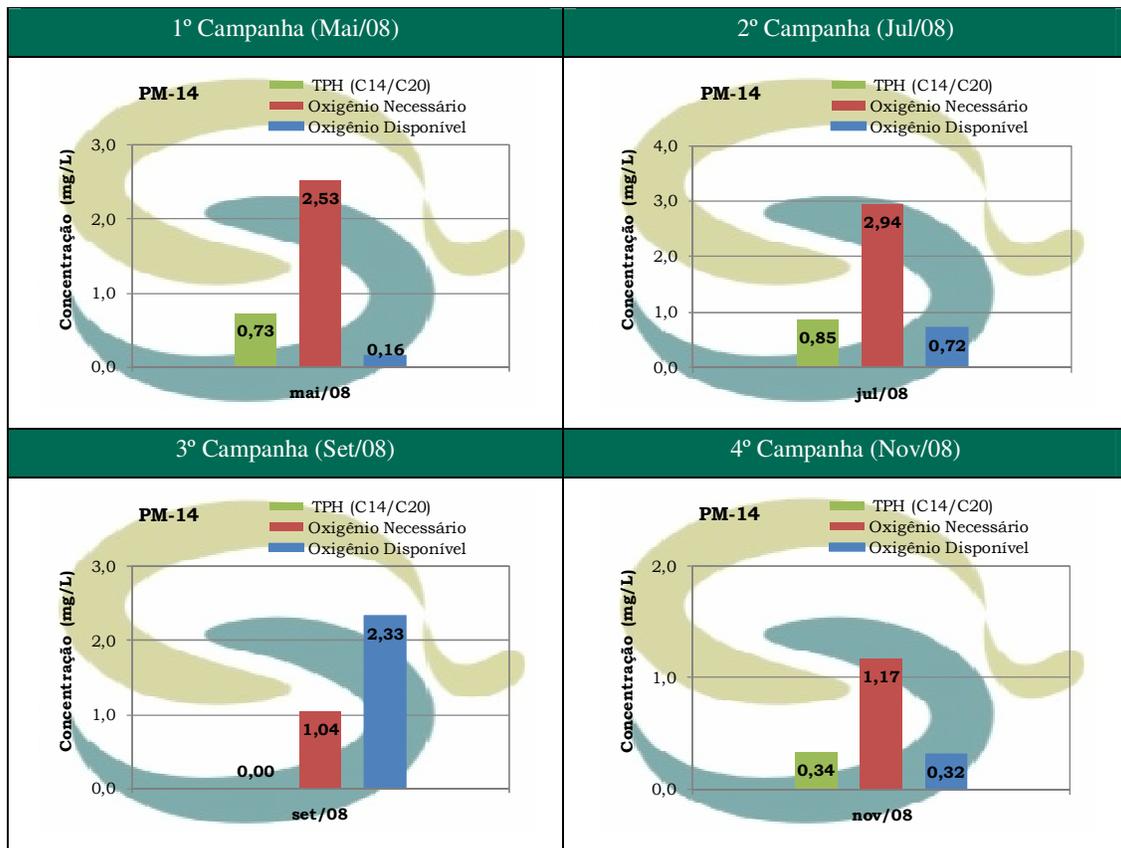


Figura 2. Avaliação da biodegradação através do oxigênio no PM-14

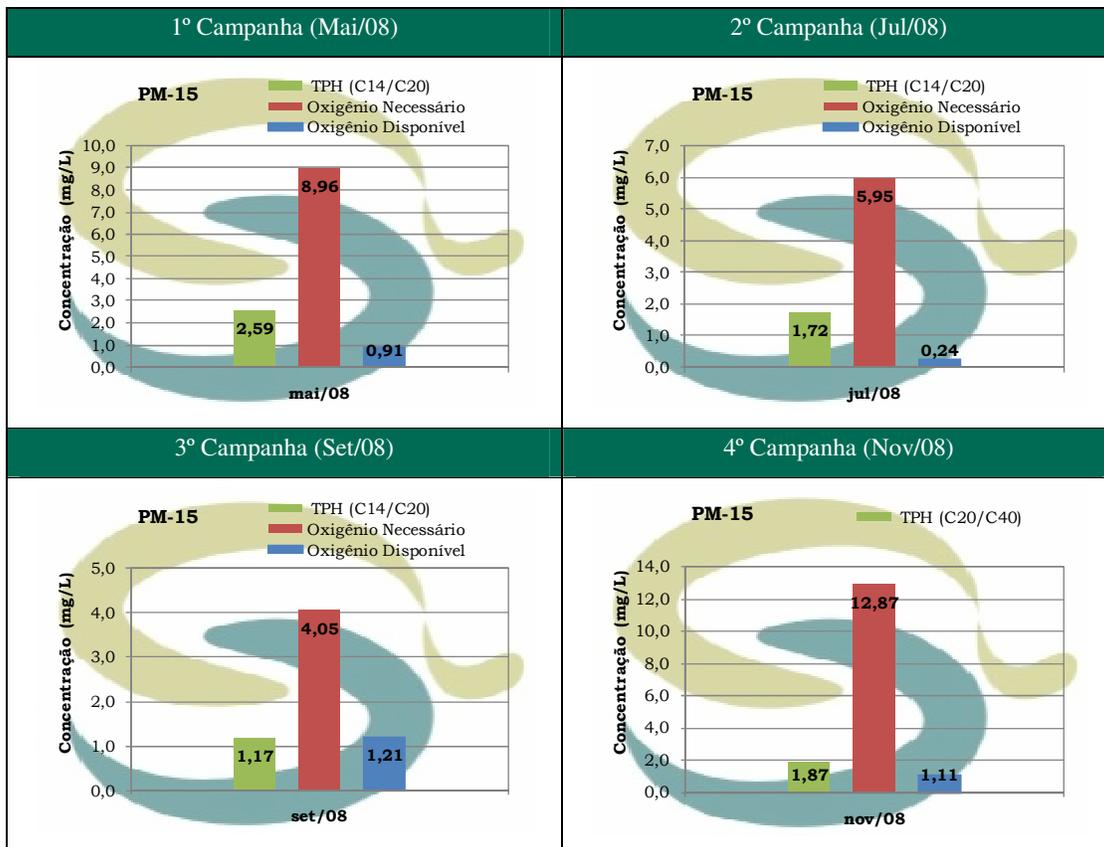


Figura 3. Avaliação da biodegradação através do oxigênio no PM-15

3.2.2 Reação anaeróbia

Na ocorrência de contaminação das águas subterrâneas por TPH, o OD é esgotado rapidamente em função da intensa atividade microbiana, gerando regiões anaeróbias dentro da pluma de contaminação.

A biodegradação anaeróbia pode ocorrer através de desnitrificação, redução de Ferro (III) e redução de Sulfato, no entanto, fatores como as condições ambientais e a disponibilidade do acceptor de elétrons presente determinará qual o processo dominante.

3.2.2.1 Desnitrificação

A redução microbial do NO_3^- para NO , N_2O e N_2 é conhecida como Nitrato-redução ou desnitrificação (KARTHIKEYAN, 2001), onde o Nitrato presente na água subterrânea poderá ser usado como acceptor de elétrons por microorganismos anaeróbios via desnitrificação.

A ausência de Nitrato em água subterrânea indica que o mesmo já foi utilizado como um acceptor de elétrons, no entanto, verificou-se a redução das concentrações desse acceptor comparando os dados obtidos nas campanhas realizadas em maio/08 e julho/08. Não coincidentemente, na campanha seguinte, realizada em setembro/08, observaram-se reduções a valores nulos nas concentrações de TPH nos poços PM-02 e PM-14, provavelmente devido à participação do Nitrato no processo de biodegradação (ver Figuras 4 a 6). Na Tabela 2 apresenta-se a estequiometria da biodegradação dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) na reação anaeróbia via nitrato-redução.

Tabela 2 - Estequiometria da biodegradação anaeróbia via nitrato-redução

Faixa de Carbono ($\text{C}_{14}/\text{C}_{20}$)	
$1\text{C}_{20}\text{H}_{42} + 24,4\text{NO}_3^- + 24,4\text{H}^+ \longrightarrow$	$20\text{CO}_2 + 12,2\text{N}_2(\text{gás}) + 33,2\text{H}_2\text{O}$
$\text{TPH} \rightarrow 1\text{C}_{20}\text{H}_{42} \longrightarrow$	$1*[(12*20) + (1*42)] = 282 \text{ g/TPH}$
$\text{Nitrato} \rightarrow 24,4\text{NO}_3^- \longrightarrow$	$24,4*[(14) + (16*3)] = 1.512 \text{ g/Nitrato}$
Faixa de Carbono ($\text{C}_{20}/\text{C}_{40}$)	
$1\text{C}_{40}\text{H}_{82} + 48,4\text{NO}_3^- + 48,4\text{H}^+ \longrightarrow$	$40\text{CO}_2 + 24,2\text{N}_2(\text{gás}) + 65,2\text{H}_2\text{O}$
$\text{TPH} \rightarrow 1\text{C}_{20}\text{H}_{42} \longrightarrow$	$1*[(12*20) + (1*42)] = 282 \text{ g/TPH}$
$\text{Nitrato} \rightarrow 48,4\text{NO}_3^- \longrightarrow$	$48,4*[(14) + (16*3)] = 3.000 \text{ g/Nitrato}$

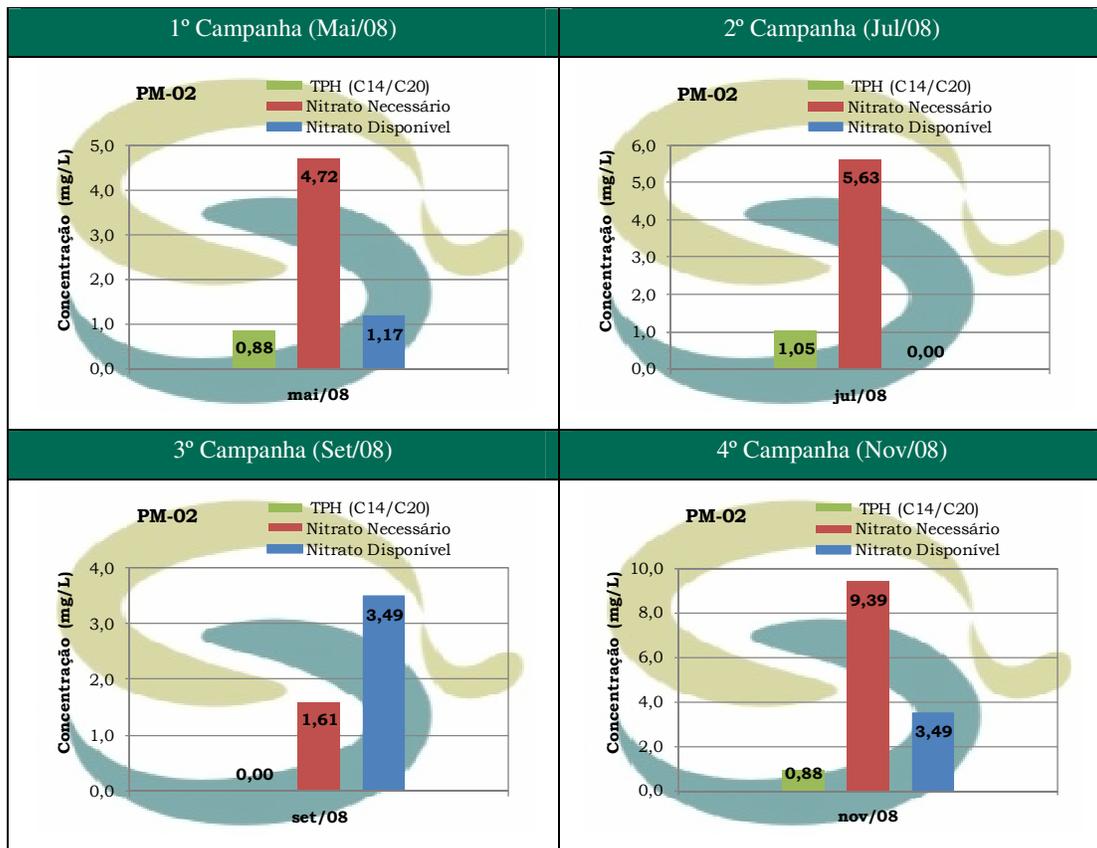


Figura 4. Avaliação da biodegradação através da desnitrificação no PM-02

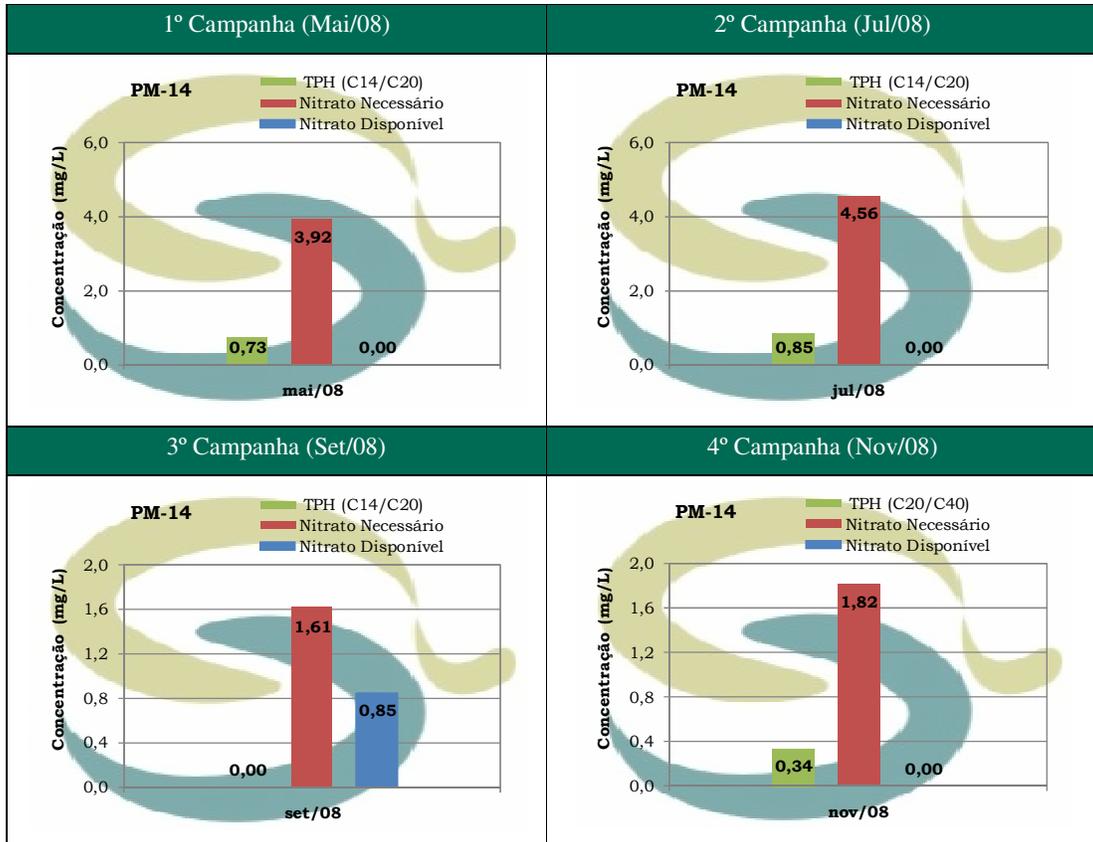


Figura 5. Avaliação da biodegradação através da desnitrificação no PM-14

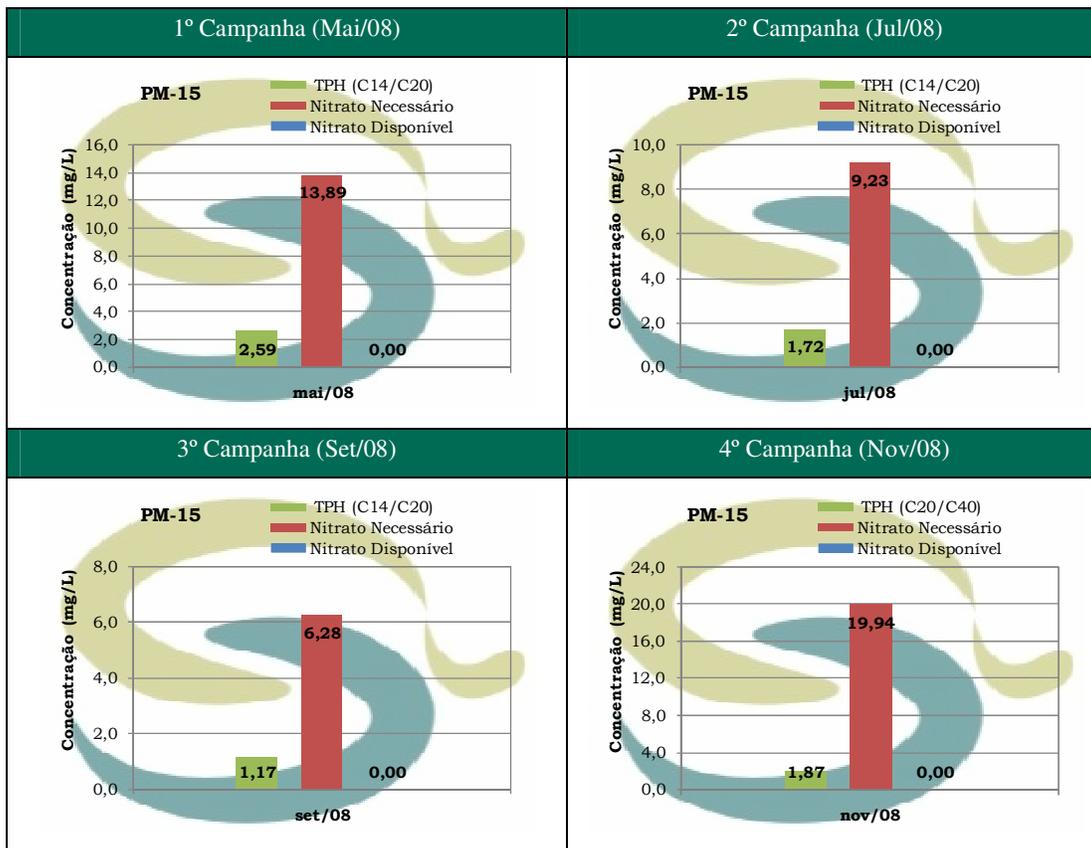


Figura 6. Avaliação da biodegradação através da desnitrificação no PM-15

3.2.2.2 Ferro-redução

Após a disponibilidade de oxigênio dissolvido e de nitrato em um aquífero ter sido consumida, o Fe III pode ser usado como acceptor de elétrons. Segundo LOVLEY (1994) os Óxidos Férricos são geralmente os aceptores de elétrons encontrados em maiores quantidades no ambiente subterrâneo. Na Tabela 3 pode-se observar a estequiometria da biodegradação via Ferro-redução.

Tabela 3 - Estequiometria da biodegradação anaeróbia via ferro-redução

Faixa de Carbono (C ₁₄ /C ₂₀)	
$1C_{20}H_{42} + 122Fe(OH)_3 + 244H^+ \longrightarrow$	$20CO_2 + 122Fe^{2+} + 326H_2O$
$TPH \rightarrow 1C_{20}H_{42} \longrightarrow$	$1 \cdot [(12 \cdot 20) + (1 \cdot 42)] = 282 \text{ g/TPH}$
$Ferro \text{ III} \rightarrow 122Fe(OH)_3 \longrightarrow$	$122 \cdot [(55) + (16 \cdot 3) + (1 \cdot 3)] = 12.932 \text{ g/Fe}^{3+}$
Faixa de Carbono (C ₂₀ /C ₄₀)	
$1C_{40}H_{82} + 242Fe(OH)_3 + 484H^+ \longrightarrow$	$40CO_2 + 242Fe^{2+} + 646H_2O$
$TPH \rightarrow 1C_{20}H_{42} \longrightarrow$	$1 \cdot [(12 \cdot 20) + (1 \cdot 42)] = 282 \text{ g/TPH}$
$Ferro \text{ III} \rightarrow 242Fe(OH)_3 \longrightarrow$	$242 \cdot [(55) + (16 \cdot 3) + (1 \cdot 3)] = 25.652 \text{ g/Fe}^{3+}$

No entanto, de acordo com os resultados apresentados nas Figuras 7 a 12, as concentrações de Ferro III disponíveis nos poços PM-02, PM-14 e PM-15, nas campanhas realizadas ao longo de 2008, apresentaram-se inferiores às necessárias para ocorrência do processo de Ferro-redução como responsável pela biodegradação completa dos hidrocarbonetos presentes nas águas subterrâneas.

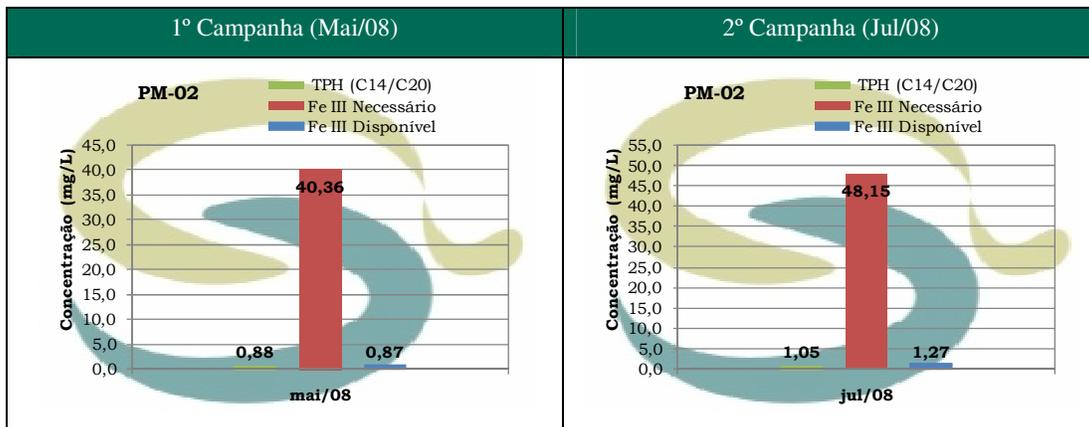


Figura 7. Avaliação da biodegradação através da Ferro-redução no PM-02

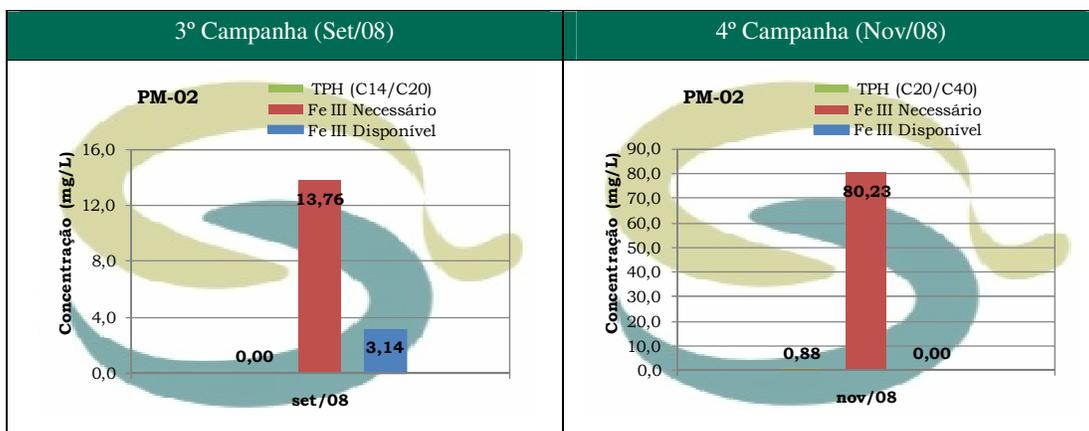


Figura 8. Avaliação da biodegradação através da Ferro-redução no PM-02 (cont.)

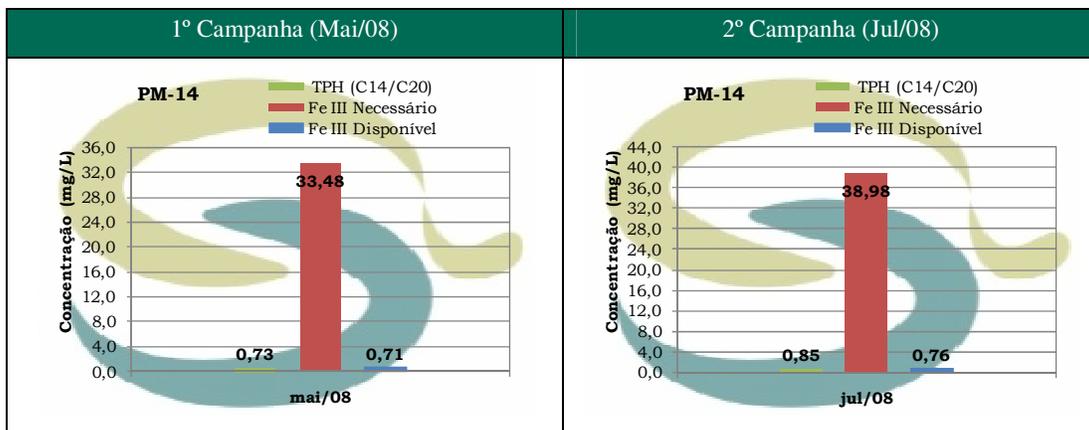


Figura 9. Avaliação da biodegradação através da ferro-redução no PM-14

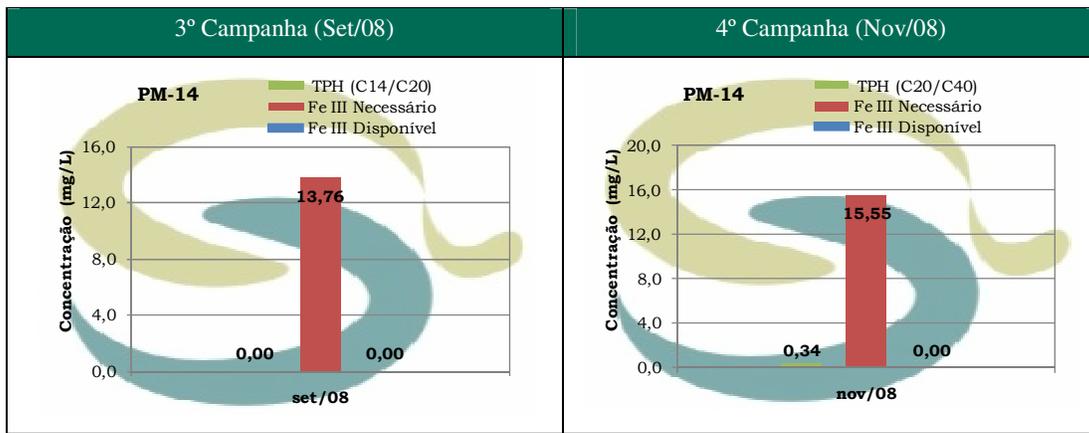


Figura 10. Avaliação da biodegradação através da ferro-redução no PM-14 (cont.)

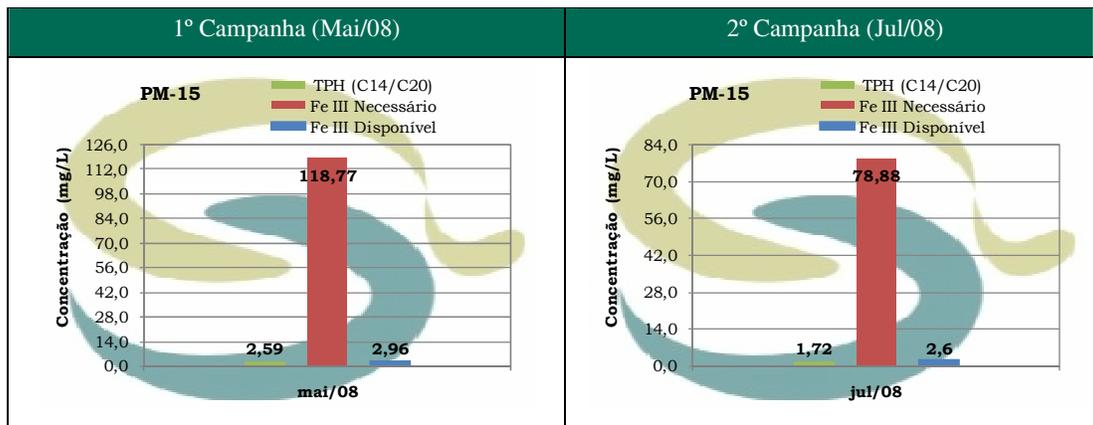


Figura 11. Avaliação da biodegradação através da ferro-redução no PM-15

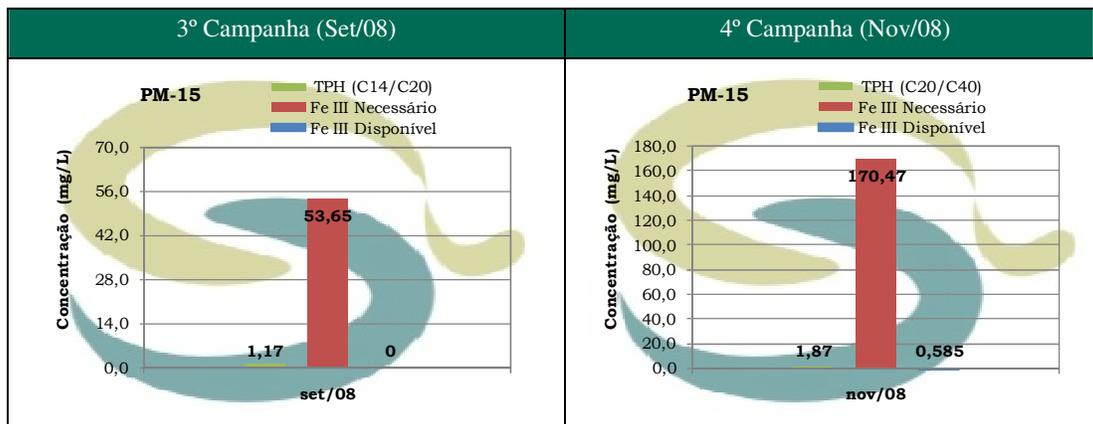


Figura 12. Avaliação da biodegradação através da ferro-redução no PM-15. (cont.)

Todavia, nos poços PM-14 e PM-15 foram observadas reduções das concentrações do Fe III e o aumento do íon Fe II nas campanhas de julho e setembro de 2008. Segundo LOVLEY (1989) a redução do Fe III resulta em elevadas concentrações de íon Fe II dissolvidas em aquíferos contaminados. Não coincidentemente foram observadas reduções nas concentrações de TPH nos poços PM-14 e PM-15 no mesmo período, provavelmente devido à atuação da Ferro-redução ocorrida na área. Na Figura 13 é possível observar os resultados discutidos.

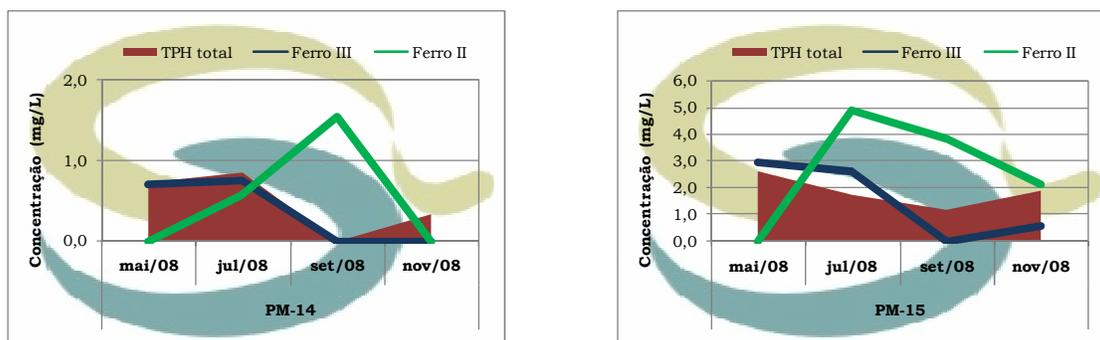


Figura 13. Concentração de TPH x Disponibilidade de Fe III e Fe II.

3.2.2.3 Sulfato-redução

Após a redução ou inexistência de concentrações de oxigênio dissolvido, nitrato e Ferro II, o Sulfato passa a ser utilizado como aceptor de elétrons para a biodegradação anaeróbia. Na Tabela 4 é possível observar-se a estequiometria da biodegradação via Sulfato-redução.

Tabela 4 - Estequiometria da biodegradação anaeróbia via sulfato-redução

Faixa de Carbono (C ₁₄ /C ₂₀)	
$1C_{20}H_{42} + 15,25SO_4^{2-} + 30,5H^+ \longrightarrow$	$20CO_2 + 15,25H_2S + 21H_2O$
TPH = $1C_{20}H_{42}$	$\longrightarrow 1 * [(12 * 20) + (1 * 42)] = 282 \text{ g/TPH}$
Sulfato = $15,25SO_4^{2-}$	$\longrightarrow 15,25 * [(32) + (16 * 4)] = 1.464 \text{ g/Sulfato}$
Faixa de Carbono (C ₂₀ /C ₄₀)	
$1C_{40}H_{82} + 30,25SO_4^{2-} + 60,5H^+ \longrightarrow$	$40CO_2 + 30,25H_2S + 41H_2O$
TPH = $1C_{20}H_{42}$	$\longrightarrow 1 * [(12 * 20) + (1 * 42)] = 282 \text{ g/TPH}$
Sulfato = $30,25SO_4^{2-}$	$\longrightarrow 30,25 * [(32) + (16 * 4)] = 2.904 \text{ g/Sulfato}$

Verificou-se desde a 1ª campanha de monitoramento realizada ao longo de 2008 que o Sulfato é o aceptor de elétrons presente na área em maior disponibilidade para a participação na biodegradação dos hidrocarbonetos presentes nas águas subterrâneas, uma vez que apresentou concentrações sempre superiores às calculadas como necessárias para a ocorrência da reação de Sulfato-redução, como pode-se observar nos dados apresentados nas Figuras 14 e 15.

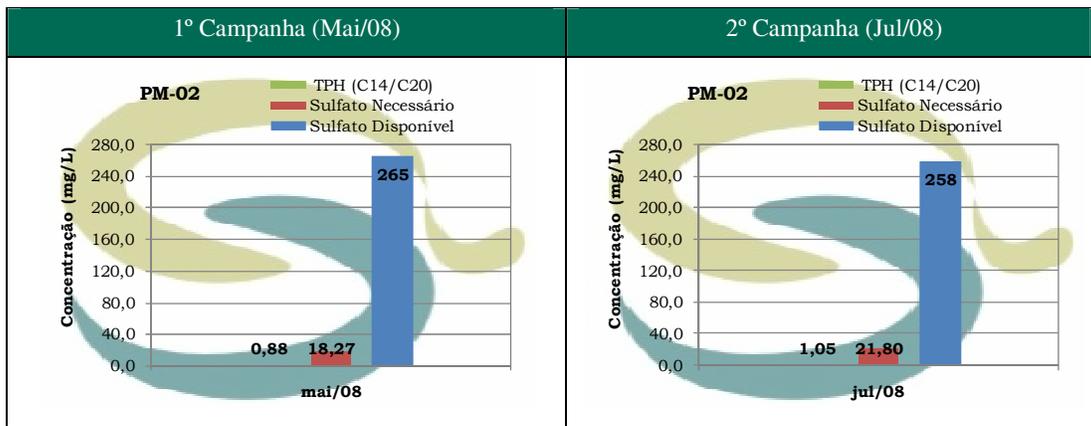


Figura 14. Avaliação da biodegradação através da Sulfato-redução no PM-02

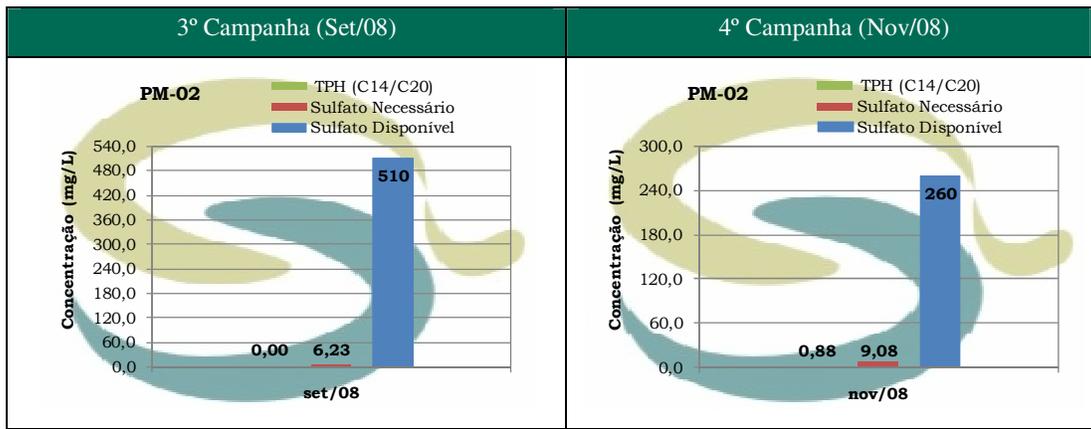


Figura 15. Avaliação da biodegradação através da Sulfato-redução no PM-02 (cont.)

Observou-se nos poços PM-02, PM-14 e PM-15, nas campanhas de maio e julho de 2008, reduções nas concentrações de Sulfato, indicando consumo na participação no processo de biodegradação, característica do processo de atenuação natural através da Sulfato-Redução. Tal processo pôde ser confirmado pela redução nas concentrações de TPH observadas na campanha seguinte, em setembro de 2008, ver Figuras 16 a 19.

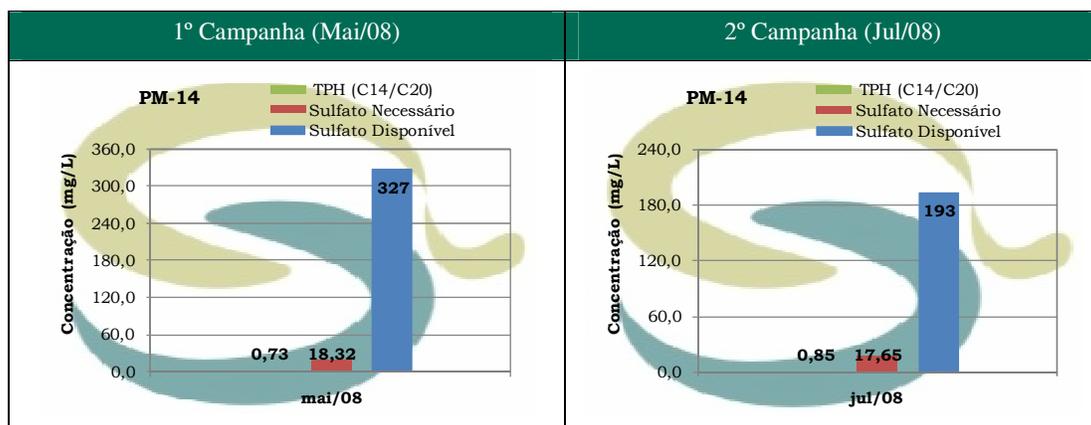


Figura 16. Avaliação da biodegradação através da Sulfato-redução no PM-14

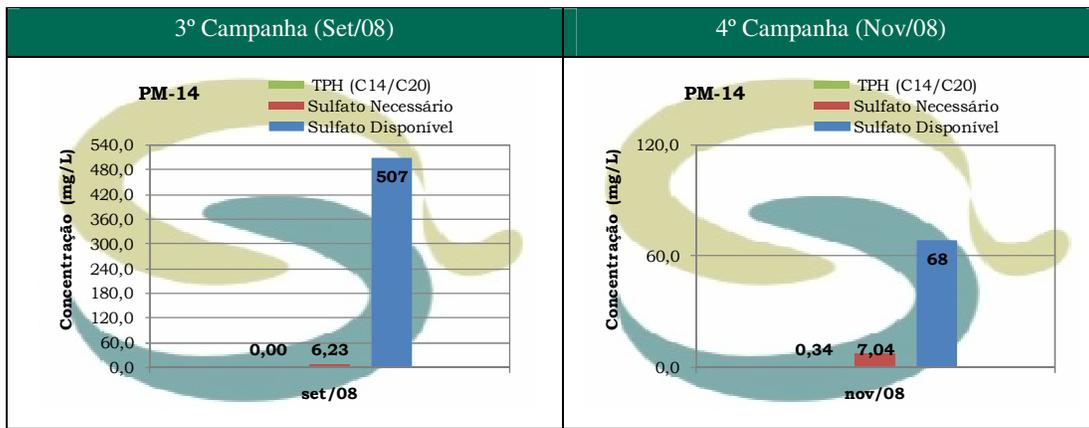


Figura 17. Avaliação da biodegradação através da Sulfato-redução no PM-14 (cont.)

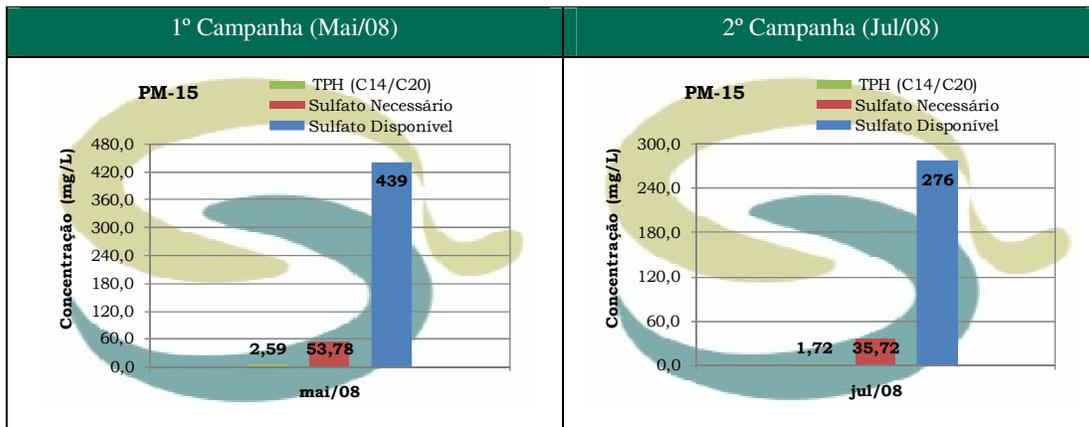


Figura 18. Avaliação da biodegradação através da Sulfato-redução no PM-15

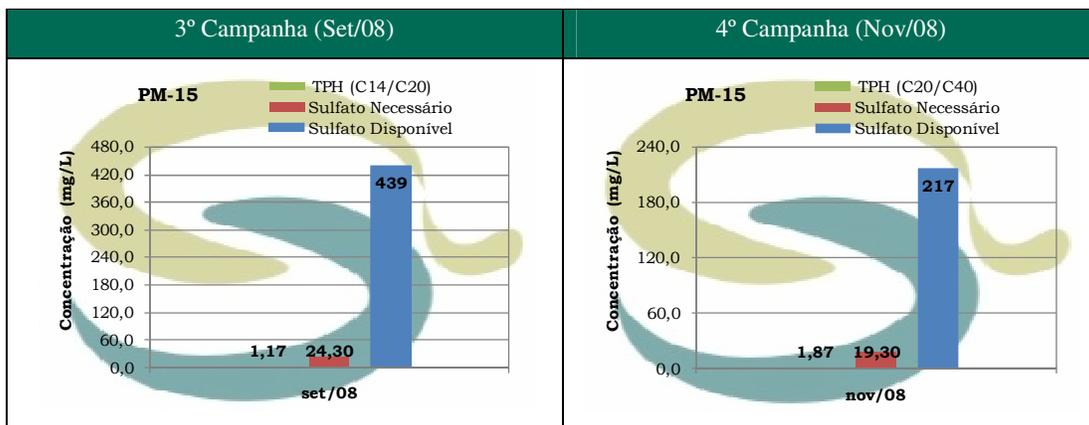


Figura 19. Avaliação da biodegradação através da Sulfato-redução no PM-15 (cont.)

Porém, verificou-se na campanha realizada em setembro de 2008, o aumento nas concentrações de Sulfato, indicando a sua redução na participação do processo de atenuação natural, e conseqüentemente obteve-se um aumento nas concentrações de TPH na campanha posterior, realizada em novembro de 2008, como ilustrado nas Figuras 20 e 21.

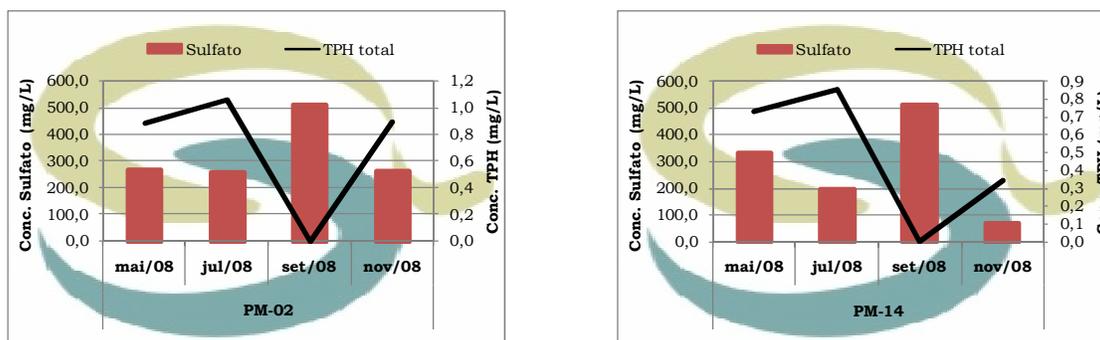


Figura 20. Concentração de TPH x Disponibilidade de sulfato no PM-02 e PM-14

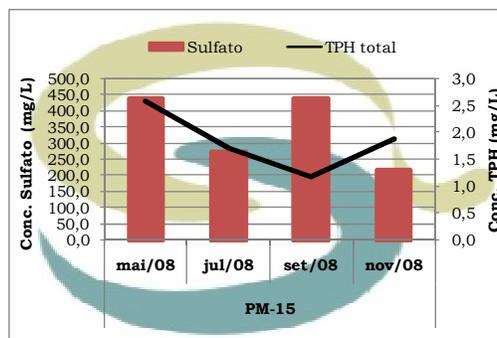


Figura 21. Concentração de TPH x Disponibilidade de sulfato no PM-15

Contudo, vale salientar que as elevações mais representativas das concentrações de Sulfato ocorreram nos poços PM-02 e PM-14, nos quais na campanha de setembro de 2008 não foi identificada presença de TPH. Tal fato pode indicar reequilíbrio das condições naturais do aquífero freático, com aumento da presença de Sulfato em função da ausência de contaminantes para serem atacados via processo de Sulfato-redução.

4 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Pela proximidade da encosta marítima, as oscilações do nível freático local, juntamente com a variabilidade da sazonalidade, causam a elevação do nível d'água, onde parte do LNAPL é empurrada para cima, mas não totalmente, pois uma parte permanece nos poros (fase residual) abaixo do nível d'água, causando sucessivas mobilizações e imobilizações do contaminante.

As análises dos parâmetros geoquímicos indicaram que a Sulfato-redução é o processo dominante na biodegradação dos TPH, por se tratar do acceptor com maior possibilidade de participação na biodegradação, uma vez que o Sulfato se encontra mais disponível do que os demais.

Além disso, verificou-se nos poços PM-02 e PM-14, que nas campanhas de monitoramento onde foram detectadas concentrações de TPH acima do VI-CETESB, foram obtidos baixos valores

de Sulfato. Porém, na ausência de TPH nas águas subterrâneas as concentrações de Sulfato aumentaram. Estes fatores evidenciam a ocorrência de biodegradação via Sulfato-redução.

Contudo, os resultados obtidos a partir da terceira campanha (set/08) forneceram evidências da ocorrência simultânea de processos aeróbios e anaeróbios, que contribuíram para a redução das concentrações de contaminação por TPH no local.

No processo de atenuação natural a biodegradação é o principal mecanismo de redução da massa de contaminante, através de processos realizados pelos microorganismos biodisponíveis na área. Portanto, tais processos ocorrem em velocidade variada, porque como anteriormente citado, a biodegradação depende da disponibilidade dos aceptores no meio, além de fatores como a capacidade assimilativa do aquífero, que neste caso sofre grandes variações devido à proximidade da área com o Canal Portuário.

De acordo com os resultados obtidos nas campanhas de monitoramento e amostragem realizadas no período de 2008, confirmou-se a ocorrência do processo de atenuação natural da contaminação.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MAZZUCO, Lilian Maria (2004), Atenuação Natural de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados com Óleo Diesel, Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 73 p;
- SRACEK, Ondrej & ALMEIDA, Rodrigo Menezes Raposo de (2001), Atenuação Natural de Compostos Orgânicos, Revista Saneamento Ambiental, Agosto/2001. São Paulo, v 79, p 29-37;
- WIEDEMEIER, T. H. RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J.; Wilson, J. T. (1999), *Natural Attenuation of Fuel and Chlorinated Solvents in the Subsurface*. New York: John Wiley & Sons Inc. 617p;
- CHAPELLE, F. H. (1993, *Ground-Water Microbiology and Geochemistry*. New York: John Wiley & Sons Inc. 424p.;
- LOVLEY, D.R. Anaerobes to the rescue. Science, v.293, 2001.
- VROBLESKY, D.A.; CHAPELLE, F.H. Temporal and spatial changes of terminal electronaccepting processes in a petroleum hydrocarbon contaminated aquifer and the significance for contaminant biodegradation. Water Resources Research. v. 30, n. 5, p. 1561-1570,1994.;
- BORDEN, R.C.; GOMEZ, C.A.; BECKER, M.T. Geochemical indicators of intrinsic bioremediation. Ground Water, v33, n. 2, p. 180-189, March-April, 1994.