

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

MÁRIO YOSHIAKI KATO MYAKAVA

MONOGRAFIA

**REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS IMPACTADAS POR SOLVENTES
CLORADOS USANDO REDUÇÃO QUÍMICA *IN-SITU*: ZVI**

Orientador: Matheus Serra de Holanda

São Paulo

2024

**Remediação de Águas Subterrâneas Impactadas por Solventes Clorados Usando
Redução Química *In-Situ*: ZVI**

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: Matheus Serra de Holanda

São Paulo

2024

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.

Catalogação na Publicação

Myakava, Mário

Remediação de Águas Subterrâneas Impactadas por Solventes Clorados
Usando Redução Química In-Situ: ZVI / M. Myakava -- São Paulo, 2024.
32 p.

Monografia (MBA em 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. Águas subterrâneas (Contaminação; Remediação) 2. Organoclorados
3. Redução química in-situ 4. Zero Valent Iron I. Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

RESUMO

Nesta monografia, apresenta-se uma área de mais de 200.000 m² ocupada por empresas fabricantes de produtos farmacêuticos veterinários, localizada no município de Guarulhos, em São Paulo, onde as águas subterrâneas foram contaminadas por compostos orgânicos clorados voláteis (CVOCs), que foi submetida a um processo de remediação utilizando ferro zero valente (*Zero Valent Iron – ZVI*). O trabalho tem como objetivo apresentar um método baseado em redução química *in-situ*, avaliando o uso de aproximadamente 38 toneladas do reagente ISCR-IR, injetadas por sondagem *direct-push*. A eficácia desse método é avaliada através da análise da variação das concentrações dos CVOCs ao longo do tempo. Os resultados foram obtidos em seis campanhas trimestrais de monitoramento das águas subterrâneas realizadas após a injeção do reagente em poços estratégicos e pré-existentes na área de estudo. A partir de tabelas, gráficos e cálculos elaborados, foi possível observar reduções consideráveis das concentrações CVOCs, em especial de tetracloroeteno, cis-1,2-dicloroeteno e cloreto de vinila em toda as áreas de remediação, desde a campanha de monitoramento de *baseline*, em junho de 2020. Esses resultados comprovam a eficácia do método de remediação de águas subterrâneas impactadas por compostos organoclorados utilizando a redução química *in-situ*, com a injeção do reagente ISCR-IR contendo ferro zero valente (ZVI).

Palavras-chave: Águas subterrâneas (Contaminação; Remediação). Organoclorados. Redução química *in-situ*. *Zero Valent Iron*.

ABSTRACT

In this monography, we present an area of over 200,000 m² occupied by veterinary chemical products companies, located in Guarulhos, São Paulo, where groundwater has been contaminated by chlorinated volatile organic compounds (CVOCs). The area was submitted by a remediation process using zero-valent iron (ZVI). This work aims to present a method that employs in-situ chemical reduction, evaluating the use of approximately 38 tons of the ISCR-IR reagent, injected through direct-push drilling. The effectiveness of this method is demonstrated by analyzing the variation in CVOC concentrations over time. The results were obtained during six quarterly groundwater monitoring events conducted after the reagent injection in strategic and pre-existing wells within the study area. Through tables, graphs, and calculations, significant reductions in CVOC concentrations, especially for tetrachloroethylene, cis-1,2-dichloroethylene, and vinyl chloride, were observed across the remediation areas since the baseline monitoring event in June 2020. These results confirm the effectiveness of the in-situ chemical reduction method for remediating groundwater impacted by chlorinated volatile organic compounds, utilizing the ISCR-IR reagent containing zero-valent iron (ZVI).

Keywords: Groundwater (Contamination; Remediation). Organochlorines. *In-situ* chemical reduction. Zero-Valent Iron.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – PCE e subprodutos da degradação natural	12
Figura 2 - Preparação do agente remediador e método de aplicação	16
Figura 3 - Evolução das concentrações dos principais CVOCs da área C-1A	23
Figura 4 - Evolução das concentrações dos principais CVOCs da área C-1B	24
Figura 5 - Evolução das concentrações dos principais CVOCs da área C-1/C-2	25
Figura 6 - Evolução das concentrações dos principais CVOCs da área C-4	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados Analíticos Laboratoriais da Área C-1A para CVOCs Primários	20
Tabela 2 - Resultados Analíticos Laboratoriais da Área C-1B para CVOCs Primários	21
Tabela 3 - Resultados Analíticos Laboratoriais da Área C-1/C-2 para CVOCs Primários	21
Tabela 4 - Resultados Analíticos Laboratoriais da Área C-4 para CVOCs Primários	22

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS.....	10
3	JUSTIFICATIVA.....	10
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
4.1	Organoclorados	11
4.2	Remediação Passiva: Atenuação Natural.....	11
4.3	Redução Química <i>In-Situ</i> (ISCR) utilizando ZVI.....	13
5	MATERIAIS E MÉTODOS	15
5.1	Metodologia de Campo	15
5.2	Injeção do Reagente por <i>direct-push</i>	15
5.3	Amostragem de Água Subterrânea	17
5.4	Garantia e Controle de Qualidade.....	17
5.5	Padrões de Qualidade.....	18
6	RESULTADOS	19
7	DISCUSSÃO.....	23
8	CONCLUSÕES.....	28
9	REFERÊNCIAS	29

1 INTRODUÇÃO

No cenário ambiental do Brasil, problemas de contaminação do solo e da água subterrânea devido ao manuseio, armazenamento, transporte e disposição inadequados de substâncias químicas surgem desde os anos 80 (Moraes *et al.*, 2014; Rocca *et al.*, 2013). Muitos desses problemas de contaminação estão relacionados aos compostos orgânicos clorados voláteis (“CVOCs”), que são amplamente usados em setores como energia, petróleo, indústrias químicas e metalúrgicas (Schmidt, 2010). Essas substâncias podem contaminar o solo e a água subterrânea, causando riscos à saúde humana, principalmente quando atingem o lençol freático. Eles também podem afetar as pessoas através da inalação, ingestão ou contato direto com o solo (Lyman *et al.*, 1992; Siegrist, 1992; Minnich, 1993; Liikala, *et al.*, 1996).

Uma área de mais de 200.000 m² ocupada por empresas fabricantes de produtos químicos veterinários, localizada no município de Guarulhos, em São Paulo, onde as águas subterrâneas foram contaminadas por CVOCs, possivelmente originados pelas empresas que ocuparam historicamente a área de estudo, foi submetida a um processo de remediação utilizando ferro zero valente (*Zero Valent Iron* – ZVI). Esse método usa ferro metálico em pó para promover a redução química de CVOCs. Neste trabalho, o reagente ISCR-IR, aprovado pelo IBAMA, foi aplicado na área contaminada.

O reagente ISCR-IR é uma mistura formada pelo ferro zero valente (ZVI), fibras vegetais hidrofílicas, ricas em nutrientes, sequestrantes químicos de oxigênio, carbono inorgânico (carbonato e bicarbonato) e compostos anti-metanogênicos. Durante o período de novembro de 2020 e março de 2021, esse reagente foi injetado pelo método *direct-push* de sondagem, também conhecida por cravação contínua, nos centros de massa dos contaminantes. Esse método de remediação foi escolhido dentre os demais disponíveis no mercado pela facilidade e segurança com que o agente remediador pode ser aplicado, sem emissão de gases ou vapores perigosos e utilizando equipamentos convencionais de perfuração. Além disso, a aplicação tem baixo risco de desprendimento e mobilização de contaminantes para outras áreas, evita o efeito rebote (ressurgimento de sintomas que estavam ausentes ou controlados durante o tratamento) e a liberação de metais no solo, além de não prejudicar a atividade bacteriana do meio.

A ação do reagente resultou na degradação dos CVOCs por meio da redução dos compostos orgânicos presentes por vias químicas e biológicas. A eficácia do método de

remediação foi comprovada através de dados coletados em monitoramentos trimestrais, após a campanha de injeção do reagente em poços estratégicos e pré-existentes na área de estudo.

2 OBJETIVOS

Apresentar um método de remediação de águas subterrâneas impactadas por compostos organoclorados utilizando redução química *in-situ*, avaliando o uso de aproximadamente 38 toneladas do reagente ISCR-IR, injetadas por sondagem *direct-push*, e mostrar a eficácia desse método através da análise da variação das concentrações dos CVOCs ao longo do tempo, com os resultados obtidos e tratados em seis campanhas trimestrais de monitoramento das águas subterrâneas realizadas após a injeção do reagente.

3 JUSTIFICATIVA

Os CVOCs, como percloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE) e dicloroetileno (DCE), são conhecidos por sua toxicidade e alta capacidade de difusão pelo subsolo, alcançando lençóis freáticos e poluindo fontes de água potável (Dutra, 2015). Esses contaminantes podem causar sérios danos à saúde humana, incluindo riscos carcinogênicos, e afetar adversamente ecossistemas naturais (Dutra, 2015). A remediação dessas áreas contaminadas é fundamental para mitigar esses impactos e, para o caso do presente trabalho, permitir que as fábricas continuem operando sem risco à saúde dos trabalhadores e ao meio ambiente.

A redução química *in-situ* é um método de remediação cuja tecnologia possui vários pontos positivos relevantes em comparação com outras técnicas disponíveis no mercado, tais como extração por bombeamento e tratamento (*pump and treat*) e construção de barreiras reativas permeáveis; técnicas cujos procedimentos interferem na área estudada de maneira mais adversa, tanto no solo quanto na água subterrânea.

Dentre os pontos positivos da redução química *in-situ*, pode-se citar: I) Manipulação e aplicação fácil e segura, sem utilização de materiais perigosos, emanação de gases e vapores durante a aplicação. O agente remediador pode ser aplicado com equipamentos de perfuração convencionais, como o *direct push*, que utiliza um equipamento de percussão, podendo ser um martelete hidráulico acoplado a sonda, trator, martelete manual ou um martelete elétrico, que crava no solo um tubo de polietileno; II) A aplicação do reagente possui um baixo potencial desprendimento e mobilização de contaminantes para outras regiões; III) A permanência do produto remediador no meio pode atingir até sessenta meses, minimizando o efeito rebote,

provocada por diversos fenômenos hidrogeoquímicos; IV) O agente remediador promove efeito tampão do meio, pois a formação de ácidos, que reduzem o pH, é balanceada pela a corrosão do ferro zero valente (ZVI), que tende a elevar o pH. Esse equilíbrio evita problemas, como por exemplo, liberação de metais do solo para água subterrânea por conta da acidificação do meio; e, V). A aplicação do agente remediador não prejudica a atividade bacteriana do meio; ao contrário, acaba acelerando o processo de atenuação natural dos contaminantes (Brown *et al.*, 2009).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Organoclorados

Os organoclorados desempenham um papel fundamental na indústria química, especialmente nos tratamentos de superfície, como desengraxante de metal, em produtos de limpeza, em solventes decapantes e na produção de refrigerantes (Peter, 2008). Devido à combinação de baixa solubilidade em água e alta capacidade de adsorção em matéria orgânica, essas substâncias tendem a se acumular ao longo da cadeia alimentar, sobretudo em tecidos ricos em gordura de organismos vivos (Torres, 1998; Froehner, Luz, Machado, 2010). Além disso, possuem características e propriedades físico-químicas características, bem como comportamentos diferentes frente aos processos de degradação (Cunha, 2010).

Registros de contaminação por compostos organoclorados são documentados em diversas regiões do mundo, incluindo locais remotos como na neve do Alasca (Dutra, 2015). Essas contaminações afetam a fauna e a flora de maneira significativa, interferindo nos processos metabólicos e reprodutivos desses seres vivos. Diversas pesquisas têm confirmado a presença de compostos derivados dos pesticidas organoclorados no organismo humano, que podem causar sérios problemas de saúde, como incidência de tumores hepáticos e de tireoide benignos e malignos, alterações neurológicas, típicas de exposição aos organoclorados, alto índice de dermatoses, rinites alérgicas, disfunções gastrointestinais, pulmonares e hepáticas. (Flores *et al.*, 2004). Diante disso, torna-se necessário o estudo de processos químicos para remediação de áreas contaminadas por essas substâncias.

4.2 Remediação Passiva: Atenuação Natural

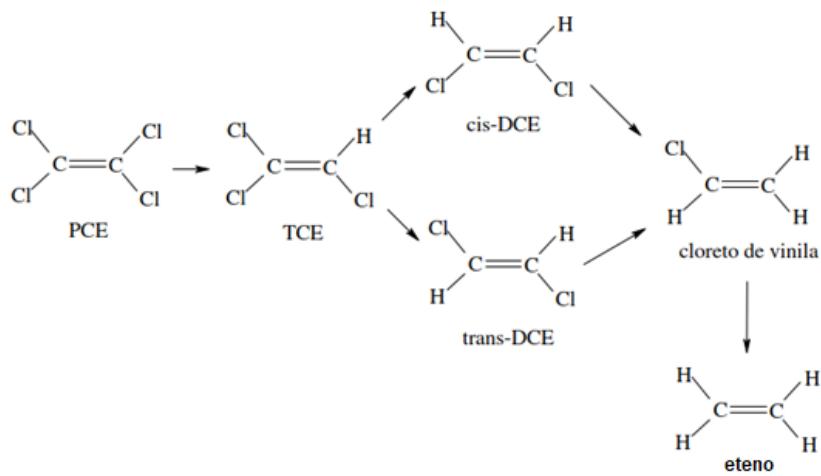
Os solventes clorados, quando presentes na água subterrânea, podem sofrer alterações em suas estruturas moleculares, gerando novos compostos de propriedades físico-químicas

distintas. Quando essas transformações ocorrem sem intervenção humana é denominado degradação ou atenuação natural. Esse processo engloba uma variedade de fenômenos físicos, químicos e biológicos, que, em condições favoráveis, reduzem a massa, toxicidade, mobilidade, volume e concentração dos contaminantes presentes no solo ou na água subterrânea (USEPA, 2004).

De acordo com Suthersan e Payne (2005), a degradação natural envolve a participação ativa de microrganismos que utilizam diversas estratégias para formar íons cloreto a partir de moléculas de solventes clorados, beneficiando-se desse processo. Os mecanismos metabólicos mais comuns empregados para a decloração são: (1) decloração oxigenolítica, que ocorre em condições aeróbias e substitui o cloreto por uma hidroxila derivada do oxigênio; (2) decloração hidrolítica, onde o cloreto é substituído por uma hidroxila derivada da água; e, (3) decloração redutiva (mecanismo utilizado neste estudo) que ocorre principalmente em condições anaeróbias, substituindo o cloreto pelo hidrogênio.

A sequência natural de degradação de compostos clorados geralmente ocorre com a seguinte decloração redutiva: PCE → TCE → DCE → cloreto de vinila (CV) → eteno (Figura 1) Froehner, Luz e Machado (2010). No entanto, essa sequência pode ser interrompida de acordo com as condições ambientais presentes (USEPA, 1998).

Figura 1 – PCE e subprodutos da degradação natural



Fonte: Froehner, Luz e Machado (2010).

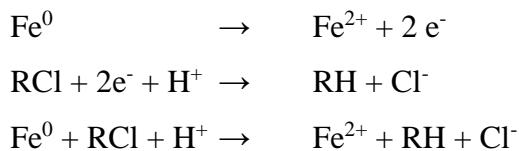
4.3 Redução Química *In-Situ* (ISCR) utilizando ZVI

Uma das primeiras abordagens para reduzir a concentração de contaminantes orgânicos e inorgânicos na água subterrânea foi o emprego de barreiras reativas que utilizavam o método ZVI. Esse tipo de tratamento *in situ* de plumas contaminadas por solventes clorados foi proposta inicialmente por Gillham e O'Hannesin, 1994. Antes do surgimento das barreiras reativas, muitas áreas afetadas por solventes clorados dependiam de sistemas de bombeamento e tratamento de águas subterrâneas, o que resulta em custos operacionais e de manutenção significativamente elevados (Muegge, 2008).

Brown *et al.* (2006) menciona que o desenvolvimento da redução química é baseado em quatro princípios: I) O processo envolve oxidação de espécies Fe^0 em Fe^{2+} ou Fe^{3+} ; II) Os caminhos redutivos mediados pelo ferro são, em geral, diferentes daqueles que ocorrem pela redução mediada biologicamente; e, III) Os processos redutivos baseados no ferro são fortemente dependentes do meio, mas podem ser realçados pelo uso de redutores químicos e/ou biológicos.

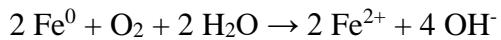
A redução química *in-situ* é uma metodologia que utiliza um redutor químico para reduzir óxidos de ferro III, presentes naturalmente no aquífero sedimentar, e transformá-los em ferro II. Segundo Vermuel *et al.* (2000), para que esse processo se desenvolva, é necessário que a ocorrência natural do ferro III seja de no mínimo 0,05 % da fração do solo total. O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre e compreende cerca de 5%, em peso, das rochas. Esta abundância sugere que a ISCR tenha uma boa aplicabilidade e baixo custo (Brown *et al.*, 2006).

A reação direta abiótica de decloração redutiva, a partir do contato do contaminante com o ferro zero valente, é dada pela sequência de reações a seguir (Dutra, 2015):

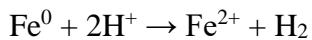


O ferro metálico Fe^0 serve como um doador de elétrons e os hidrocarbonetos clorados por outro lado aceitam os elétrons e passam por decloração redutiva.

A reação em condições aeróbias, que consomem o oxigênio e reduzem o potencial redox, é dada pela reação (Souza, 2007):



Sob condições anaeróbias, a produção de hidrogênio resulta em uma doação de elétrons para as bactérias que irão promover a decloração (Souza, 2007):



Além da decloração redutiva pela via abiótica, a composição do agente remediador, contendo o ferro zero valente, geralmente conta com outros aditivos que auxiliam nos processos bacterianos da decloração redutiva pela via biótica (Brown *et al.*, 2009). O agente remediador provoca a decomposição da matéria orgânica, rica em nutrientes e ideal para o crescimento das bactérias presentes no meio (bactérias heterotróficas nativas). Estas, por sua vez, acabam consumindo o oxigênio dissolvido na água subterrânea, criando um ambiente potencialmente redutor. (Brown *et al.*, 2009). As bactérias que acabam crescendo na superfície das fibras orgânicas (por exemplo, farelo de trigo), introduzidas no meio, fermentam açúcares, liberando uma variedade de ácidos voláteis que são difundidos na água subterrânea e servem de doadores de elétrons para outras bactérias, que irão promover a decloração dos compostos clorados (Brown *et al.*, 2009). O efeito sinergético das reações bióticas e abióticas promove uma diminuição mais intensa do potencial redox, podendo atingir ordem de -0,550 V. Sob esta condição redutora, os compostos organoclorados são destruídos sem a geração de subprodutos tóxicos (Seech *et al.*, 1995).

Como consequência desfavorável desse método de remediação vale destacar que uma produção excessiva de metano pode ocorrer na área de estudo. Bactérias metanogênicas, comumente presentes em ambientes de aquíferos anóxicos, sob condições ambientais enriquecidas, podem se replicar em tempos muito mais curtos do que o normal. Consequentemente essas bactérias florescem e dominam o ecossistema microbiano após os eventos de aplicação do reagente, liberando grandes quantidades de gás metano. As bactérias metanogênicas acabam por competir com as bactérias declorantes, o que prejudica a remediação. Além disso, a quantidade e acúmulo do gás metano podem levar a faixas críticas de explosividade (Mueller e Booth, 2016).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Metodologia de Campo

A etapa de campo em que as injeções do reagente ISCR-IR ocorreram foi conduzida de acordo com os procedimentos estabelecidos nos documentos “Decisão de Diretoria Nº 038/2017/C, de 07/02/2017”, da CETESB, “Decreto Estadual no 59.263 de 05/06/2013” e Lei no 13.577 de 08/07/2009, “que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas”, do Governo do Estado de São Paulo. Além disso, para o serviço de sondagem, foram utilizados os procedimentos normativos da ABNT relacionados às seguintes normas técnicas: NBR 15492 – Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental – Procedimento (ABNT, 2007); NBR 15495-1 – Poços de Monitoramento de Águas Subterrâneas em Aquíferos Granulares – Projeto e Construção (ABNT, 2007); e, NBR 15495-2 – Poços de Monitoramento de Águas Subterrâneas em Aquíferos Granulares – Desenvolvimento (ABNT, 2008).

O escopo de trabalho foi executado segundo os padrões estabelecidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (“CETESB”), em conformidade com padrões estabelecidos por outras entidades e aceitos pela CETESB. As principais referências utilizadas foram: I) Decisão de Diretoria da CETESB nº 038 (de 7 de fevereiro de 2017) – Procedimentos para a proteção do solo e das águas subterrâneas; II) Associação Brasileira de Normas Técnicas (“ABNT”) NBR 15.847/2010 – Amostragem de Água Subterrânea em Poços de Monitoramento — Métodos de Purga, 21 de julho de 2010; e, III) *American Society for Testing and Materials* (“ASTM”) D6771-02: *Standard Practice for Low-Flow Purging and Sampling for Wells and Devices Used for Ground-Water Quality Investigation.*

5.2 Injeção do Reagente por *direct-push*

O agente remediador ISCR-IR, que é fornecido em sacos, na forma de pó (Figura 2A), é diluído em água, misturado (Figura 2B) e injetado diretamente no aquífero via sondagem *direct-push*, em diversos intervalos de profundidade (Figuras 2C e 2D). O agente é liberado no momento em que o amostrador tubular é desprendido da estrutura principal que o crava no solo. O agente é composto por 50% de ZVI (sendo 40% com espessura de 45 μm e 10% com espessura de 10 μm), 43% de farelo de trigo, 5% de sulfito de sódio e 2% de bicarbonato de sódio.

Figura 2 – Preparação do agente remediador e método de aplicação



Fonte: Fotos tiradas durante o serviço de campo. Local confidencial.

No total, foram injetados 37.920 kg do agente ISCR-IR, distribuídos, em quantidades semelhantes, em quatro áreas com alto grau de contaminação de CVOCs na água subterrânea, delimitadas a partir de um estudo prévio. Após a injeção, os furos de sondagem são vedados com bentonita em pastilhas (*pellets*) devidamente hidratada. Em seguida, é feito um acabamento com concreto para tamponar o furo. As injeções deram início em novembro de 2020 foram finalizadas em março de 2021.

Depois de aplicado, o agente remediador libera gradativamente partículas de carbono e ferro, que estimulam a decloração redutiva dos compostos orgânicos presentes no meio. Uma vez iniciada a reatividade do agente no meio, uma série de fenômenos de caráter físico, químico e microbiológico ocorrem em paralelo, criando, de forma sinérgica, condições redutivas que estimulam uma rápida e completa decloração dos compostos orgânicos clorados. A aplicação do agente remediador cria uma zona de reação local que se expande, por meio de difusão, em direção ao fluxo da água subterrânea, promovendo a degradação dos contaminantes que se encontram a jusante da área de aplicação (Brown *et al.*, 2006).

Na primeira etapa após a injeção, ocorre a redução direta, via oxidação do ferro, levando a formação de Fe^{2+} e Fe^{3+} , pelo contato com o contaminante. Em seguida, ocorre a redução química indireta, onde o Fe^{2+} , agora em solução, acaba oxidado a Fe^{3+} e passa a formar precipitados.

5.3 Amostragem de Água Subterrânea

Em abril de 2021, um mês após as injeções, foi realizada uma campanha de monitoramento de água subterrânea para avaliar o desempenho da remediação, em dezenas de poços de monitoramento, de profundidades entre 5 e 15 m. Após esse evento, campanhas trimestrais se sucederam a fim de monitorar a variação das concentrações dos contaminantes e, consequentemente, a eficácia do método de remediação. Neste trabalho serão apresentados os resultados até junho de 2022, ou seja, resultados de seis campanhas trimestrais subsequentes aos eventos de injeção do reagente.

As amostras de água subterrânea foram coletadas do intervalo da seção filtrante do poço de monitoramento pelo método de baixa vazão e utilizando uma bomba de bexiga. A amostragem foi realizada segundo a Norma ABNT NBR 15.847 (2010), citada no item anterior. Durante a purga, parâmetros de campo, incluindo temperatura, pH, potencial de oxirredução – “ORP”, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido (OD), foram monitorados com uso de um multímetro HANNA HI-98194, a fim de determinar suas estabilizações antes da coleta das amostras. A turbidez foi avaliada com uso de um medidor QUIMIS Q279P. O rebaixamento do nível d’água nos poços de monitoramento também foi monitorado durante a purga e a amostragem. As amostras dos poços das campanhas trimestrais foram submetidas ao laboratório para análises químicas de CVOCs, sulfato e alcalinidade, e as amostras da campanha anual, incluindo as dos poços de produção, apenas para análises químicas de CVOCs.

Para a elaboração dos mapas potenciométricos, os níveis d’água foram medidos nos poços de monitoramento amostrados. As profundidades dos poços são divididas em três categorias: D1 (poços de profundidade 1, com seção filtrante até 5 m abaixo do lençol freático), D2 (poços de profundidade 2, com seção filtrante entre 5 e 10 m abaixo do lençol freático) e D3 (poços de profundidade 3, com seção filtrante mais profundas que 10 m abaixo do lençol freático).

5.4 Garantia e Controle de Qualidade

Durante os trabalhos de campo, procedimentos de descontaminação de equipamentos e materiais foram adotados com o intuito de evitar contaminação cruzada entre amostras.

Procedimentos padronizados também foram adotados para o manuseio, identificação, acondicionamento e transporte das amostras até o laboratório selecionado. A saber:

- Os equipamentos não descartáveis utilizados durante as atividades de campo (ex.: medidores de nível d'água e bomba de amostragem) foram lavados com detergente não fosfatado e água deionizada;
- Os trabalhadores utilizaram luvas nitrílicas descartáveis em cada ponto de amostragem; e,
- Os frascos e preservantes utilizados foram fornecidos pelos laboratórios, adequados para cada tipo de amostra e de parâmetro analisado.

As amostras coletadas foram acondicionadas em caixas de isopor com gelo até sua entrega ao laboratório. O envio das amostras ao laboratório foi realizado acompanhado das respectivas guias de remessa (cadeia de custódia). As amostras foram recebidas pelos laboratórios dentro das temperaturas e prazos de validade estabelecidos.

As análises químicas foram realizadas em laboratório acreditado para os parâmetros selecionados, segundo as recomendações da norma ABNT NBR ISO/IEC 17.025 e do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (“INMETRO”), conforme estabelecido pela Decisão de Diretoria nº 211/2009/T/L da CETESB, de 27 de agosto de 2009.

5.5 Padrões de Qualidade

Os resultados das análises laboratoriais foram comparados a padrões de qualidade recomendados e/ou estabelecidos pelas principais agências ambientais brasileiras e internacionais, a fim de identificar e caracterizar potenciais contaminações ambientais. Parâmetros para os quais não existem padrões estabelecidos em regulamentações nacionais foram comparados a normas internacionais. Os padrões de qualidade adotados neste estudo estão listados abaixo, apresentados em ordem de primazia:

- CETESB/21: Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea no Estado de São Paulo estabelecidos na Decisão de Diretoria nº 125 da CETESB (dezembro de 2021);
- USEPA/22: Regional Screening Levels (“RSL”) (Tapwater), estabelecidos pela agência de proteção ambiental norte-americana (United States Environmental Protection Agency, “USEPA”) (novembro de 2022); e,
- Portaria GM/MS 888: Norma para Água Potável do Ministério da Saúde estabelecido pela Portaria GM/MS Nº 888 (maio de 2021).

6 RESULTADOS

Uma campanha de monitoramento de água subterrânea nas áreas da remediação foi realizada em junho de 2020 para documentar as condições de *baseline* nas áreas-alvo. As atividades da remediação então foram conduzidas entre novembro de 2020 e março de 2021. A campanha de monitoramento de água subterrânea de desempenho pós-injeção do Mês 1 foi realizada em abril de 2021, e o monitoramento do Mês 3, em junho de 2021.

Campanhas adicionais de monitoramento de desempenho da remediação foram realizadas após a campanha de monitoramento anual de junho de 2021, conforme indicado abaixo. A amostragem de água subterrânea foi conduzida de acordo com os procedimentos descritos na Seção 5.3.

- Setembro de 2021: aproximadamente 6 meses após a conclusão da campanha de injeção (Mês 6);
- Dezembro de 2021: aproximadamente 9 meses após a conclusão da campanha de injeção (Mês 9);
- Março de 2022: aproximadamente 12 meses após a conclusão da campanha de injeção (Mês 12); e,
- Junho de 2022: aproximadamente 15 meses após a conclusão da campanha de injeção (Mês 15).

Os resultados do monitoramento de desempenho na degradação de CVOCs para cada área alvo da remediação estão sumarizados nas tabelas A, B, C e D a seguir. Os resultados em destaque possuem valores que ultrapassaram os respectivos padrões de qualidade da CETESB para o parâmetro analisado (PCE = 40 µg/L; TCE = 4 µg/L; 1,1-DCE = 30 µg/L; cis-1,2-DCE e trans-1,2-DCE = 50 µg/L; VC = 0,5 µg/L; e, Benzeno = 5 µg/L).

Tabela 1 - Resultados Analíticos Laboratoriais da Área C-1A para CVOCs Primários

ID do Poço	Prof.	Data da Amostragem	Parâmetros VOC Primários						
			PCE	TCE	1,1-DCE	cis-1,2-DCE	trans-1,2-DCE	CV	
Área de Remediação C-1A									
Área de Injeção	PM-105	1	18/06/2020	<5,00	590	1.097	364.200	818	66.740
			07/04/2021	12,0	6.847	981	437.200	275	66.550
			10/06/2021	<5,00	320	519	398.310	325	39.293
			13/09/2021	7,82	3.071	1.043	374.270	367	51.150
			09/12/2021	8,79	1.337	1.096	412.080	396	41.430
			07/03/2022	<2,00	181	802	180.050	288	52.240
			07/06/2022	6,62	1.901	562	91.420	515	30.100
	PM-108	1	18/06/2020	14,0	15.292	174	52.070	32,0	5.535
			07/04/2021	<5,00	41,0	<5,00	598	<5,00	106
			10/06/2021	10,0	<5,00	<5,00	94,0	<5,00	28,0
			13/09/2021	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00	<0,30
			09/12/2021	<2,00	<2,00	<2,00	186	<5,00	358
			07/03/2022	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00	487
			07/06/2022	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00	652
	PM-104	2	18/06/2020	91,0	9.860	1.655	664.900	403	19.815
			07/04/2021	<5,00	254	159	95.470	28,0	3.829
			10/06/2021	<5,00	87,0	77,0	36.740	17,0	17.854
			13/09/2021	3,22	6,50	<2,00	3.515	65,1	214.010
			09/12/2021	<2,00	<2,00	<2,00	189	89,7	102.160
			07/03/2022	<2,00	26,4	<2,00	351	85,5	91.746
			07/06/2022	<2,00	161	<2,00	304	63,3	19.372
	PM-107	2	18/06/2020	9,00	44.590	421	188.820	147	2.901
			07/04/2021	10,0	8.593	186	109.920	28,0	2.605
			10/06/2021	<5,00	205	139	100.310	18,0	1.553
			13/09/2021	<2,00	80,5	<2,00	1.549	38,1	8.300
			09/12/2021	<2,00	<2,00	<2,00	116	<5,00	162
			07/03/2022	297	46.830	742	130.300	156	9.668
			07/06/2022	6,20	3.220	850	51.030	102	3.562

Notas:

- Todas as concentrações estão em microgramas por litro ($\mu\text{g/L}$);
- < indica concentrações não detectadas acima do limite de quantificação do laboratório; e,

Tabela 2 - Resultados Analíticos Laboratoriais da Área C-1B para CVOCs Primários

ID do Poço	Prof.	Data da Amostragem	Parâmetros VOC Primários					
			PCE	TCE	1,1-DCE	cis-1,2-DCE	trans-1,2-DCE	CV
Área de Remediação C-1B								
Área de Injeção	PM-34	2	18/06/2020	5,00	7.611	12,0	1.896	5,00
			07/04/2021	<5,00	<5,00	<5,00	2.678	<5,00
			10/06/2021	<5,00	<5,00	<5,00	51,0	<5,00
			14/09/2021	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00
			09/12/2021	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00
			07/03/2022	<2,00	<2,00	<2,00	8.55	<5,00
			07/06/2022	<2,00	1.635	<2,00	193	<5,00

Notas:

- Todas as concentrações estão em microgramas por litro ($\mu\text{g/L}$); e,
- < indica concentrações não detectadas acima do limite de quantificação do laboratório.

Tabela 3 - Resultados Analíticos Laboratoriais da Área C-1/C-2 para CVOCs Primários

ID do Poço	Prof.	Data da Amostragem	Parâmetros VOC Primários					
			PCE	TCE	1,1-DCE	cis-1,2-DCE	trans-1,2-DCE	CV
Área de Remediação C-1/C-2								
Área de Injeção	PM-28	2	16/06/2020	<5,00	<5,00	121	40.110	77,0
			07/04/2021	<5,00	<5,00	<5,00	1.711	10,0
			10/06/2021	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<2,00
			10/09/2021	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00
			09/12/2021	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00
			08/03/2022	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00
			07/06/2022	<2,00	<2,00	<2,00	21,3	<5,00
Jusante	PM-99	2	17/06/2020	<5,00	269	186	89.060	68,0
			07/04/2021	<5,00	757	172	91.110	57,0
			08/06/2021	<5,00	1.305	1.153	75.090	350
			10/09/2021	<2,00	188	217	98.188	67,7
			09/12/2021	<2,00	338	294	107.640	105
			08/03/2022	<2,00	593	331	88.710	99,2
			06/06/2022	<2,00	235	149	53.720	68,3
								186

Notas:

- Todas as concentrações estão em microgramas por litro ($\mu\text{g/L}$); e,
- < indica concentrações não detectadas acima do limite de quantificação do laboratório.

Tabela 4 - Resultados Analíticos Laboratoriais da Área C-4 para CVOCs Primários

ID do Poço	Prof.	Data da Amostragem	Parâmetros VOC Primários						
			PCE	TCE	1,1-DCE	cis-1,2-DCE	trans-1,2-DCE	CV	
Área de Remediação C-4									
Área de Injeção	PM-48	2	22/06/2020	<5,00	4.516	<5,00	14,0	<5,00	<2,00
			08/04/2021	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	12,0
			10/06/2021	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<2,00
			10/09/2021	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00	<0,30
			10/12/2021	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00	<0,30
			07/03/2022	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00	<0,30
			07/06/2022	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00	<0,30
	PM-54	3	22/06/2020	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<2,00
			08/04/2021	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<2,00
			10/06/2021	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<2,00
			10/09/2021	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00	<0,30
			10/12/2021	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00	<0,30
			07/03/2022	<2,00	<2,00	<2,00	24,5	<5,00	<0,30
			07/06/2022	<2,00	<2,00	<2,00	<5,00	<5,00	<0,30
Gradiente Lateral	PM-40	2	07/07/2020	<5,00	1.370	<5,00	138	<5,00	39,0
			08/04/2021	<5,00	1.015	<5,00	68,0	<5,00	70,0
			10/06/2021	<5,00	907	<5,00	42,0	<5,00	74,0
			10/09/2021	<2,00	707	<2,00	9,02	<5,00	<0,30
			10/12/2021	<2,00	522	<2,00	<5,00	<5,00	<0,30
			07/03/2022	<2,00	509	<2,00	<5,00	<5,00	<0,30
			07/06/2022	<2,00	458	<2,00	11,7	<5,00	5,37

Notas:

- Todas as concentrações estão em microgramas por litro ($\mu\text{g/L}$); e,
- < indica concentrações não detectadas acima do limite de quantificação do laboratório.

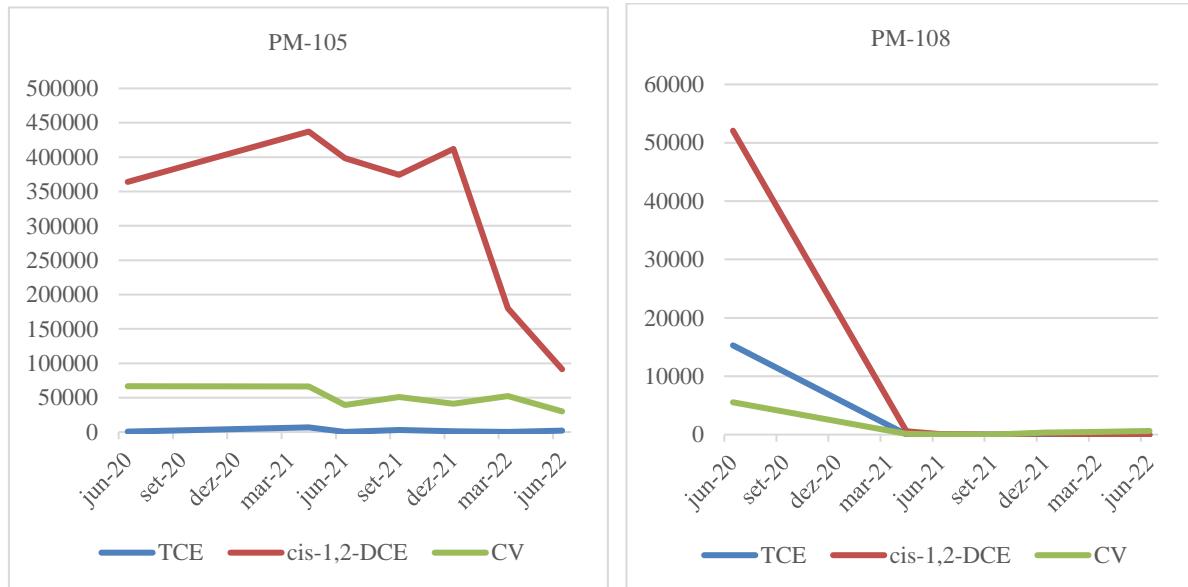
7 DISCUSSÃO

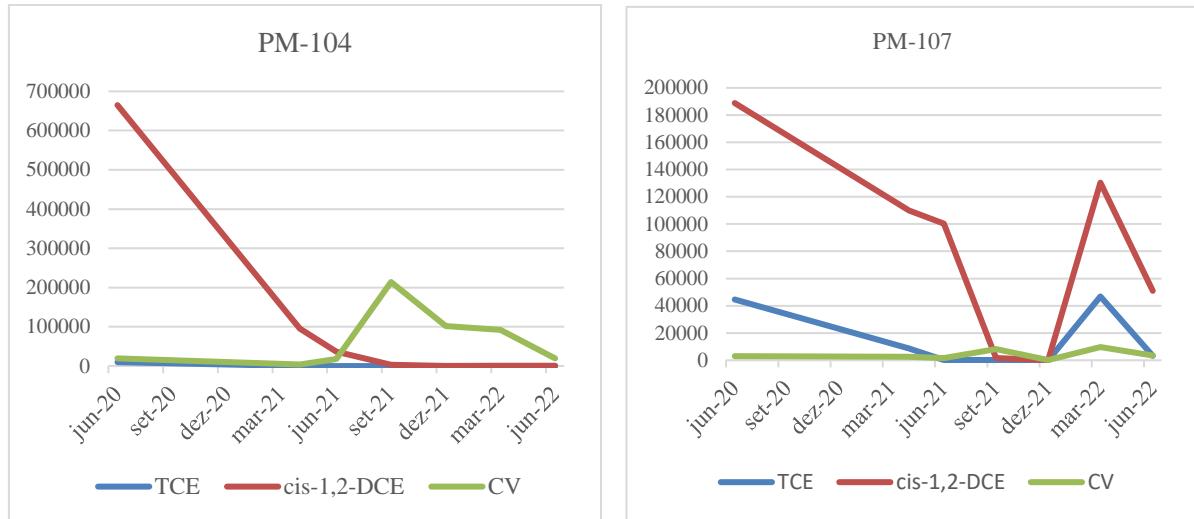
Área de Remediação C-1A

A área de remediação C-1A é definida pelos poços de monitoramento PM-104 (Profundidade 2), PM-105 (Profundidade 1), PM-107 (Profundidade 2) e PM-108 (Profundidade 1). Durante a campanha de monitoramento de *baseline*, em junho de 2020, foram reportadas concentrações elevadas de CVOC para todos esses poços, em particular TCE, cis-1,2-DCE e CV. O monitoramento de rotina de desempenho de água subterrânea realizado após as injeções da remediação indicou, em geral (com alguma variabilidade), grandes reduções das concentrações de CVOC entre a campanha de monitoramento de *baseline* e a mais recente campanha de monitoramento, em junho de 2022. As injeções de ISCR-IR realizadas estimularam uma rápida degradação abiótica e biótica de CVOCs em água subterrânea na área C-1A.

Os gráficos da Figura 3 a seguir mostram, de maneira visual, a redução das concentrações dos principais CVOCs da área C-1A, ou seja, aqueles que apresentaram concentrações mais elevadas na campanha de *baseline*:

Figura 3 - Evolução das concentrações dos principais CVOCs da área C-1A



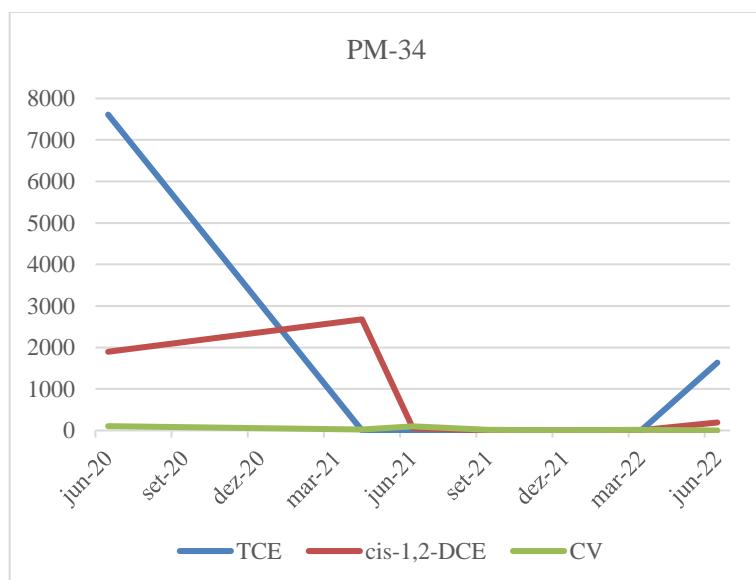


Área de Remediação C-1B

A área de remediação C-1B é definida pelo poço de monitoramento PM-34 (Profundidade 2). Grandes reduções nas concentrações de TCE e cis-1,2-DCE foram reportadas desde a campanha de monitoramento de *baseline* em junho de 2020. Após a campanha de remediação subsequente, PCE, 1,1-DCE, trans-1,2-DCE e CV foram reportados como não detectáveis em junho de 2022.

O gráfico da Figura 4 a seguir mostra, de maneira visual, a redução das concentrações dos principais CVOCs da área C-1B, ou seja, aqueles que apresentaram concentrações mais elevadas na campanha de *baseline*:

Figura 4 - Evolução das concentrações dos principais CVOCs da área C-1B

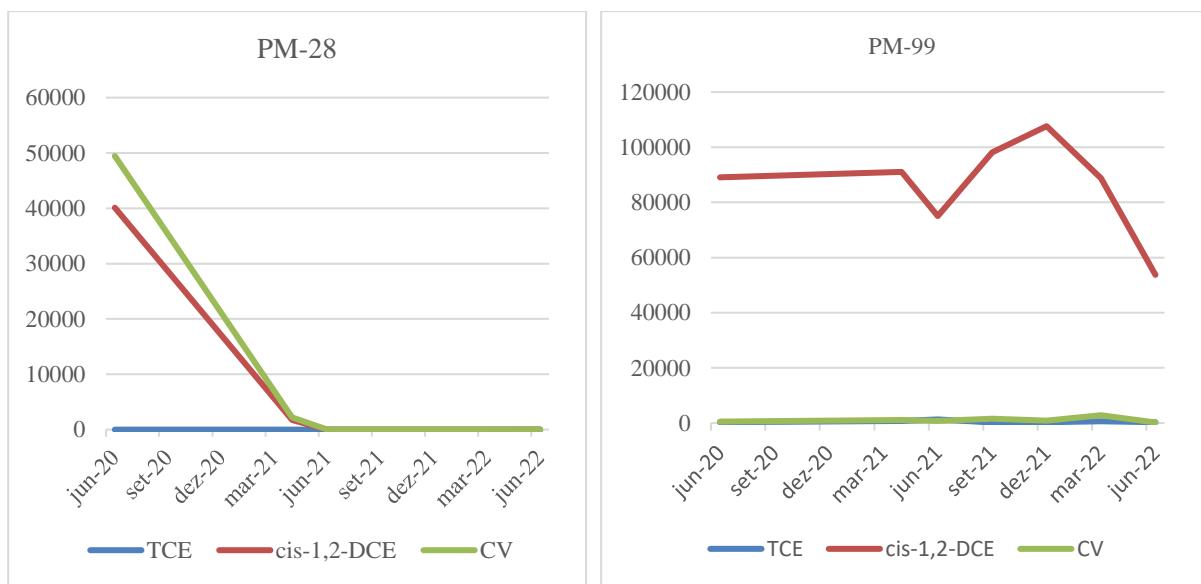


Área de Remediação C-1/C-2

A área de remediação C-1/C-2 é definida pelo poço de monitoramento PM-28 (Profundidade 2). O poço de monitoramento a jusante (PM-99) é amostrado durante as campanhas de monitoramento de desempenho. Grandes reduções da concentração de CVOC foram reportadas para o poço PM-28 desde a campanha de monitoramento de *baseline* de junho de 2020. Desde a campanha de junho de 2021, todos os CVOCs, exceto cis-1,2-DCE (21,3 µg/L), foram reportados como não detectáveis. As concentrações de CVOCs no poço PM-99 também sofreram redução, mas em uma escala menor, em que os resultados se mantiveram mais constantes.

O gráfico da Figura 5 a seguir mostra, de maneira visual, a redução das concentrações dos principais CVOCs da área C-1/C-2, ou seja, aqueles que apresentaram concentrações mais elevadas na campanha de *baseline*:

Figura 5 - Evolução das concentrações dos principais CVOCs da área C-1/C-2



Área de Remediação C-4

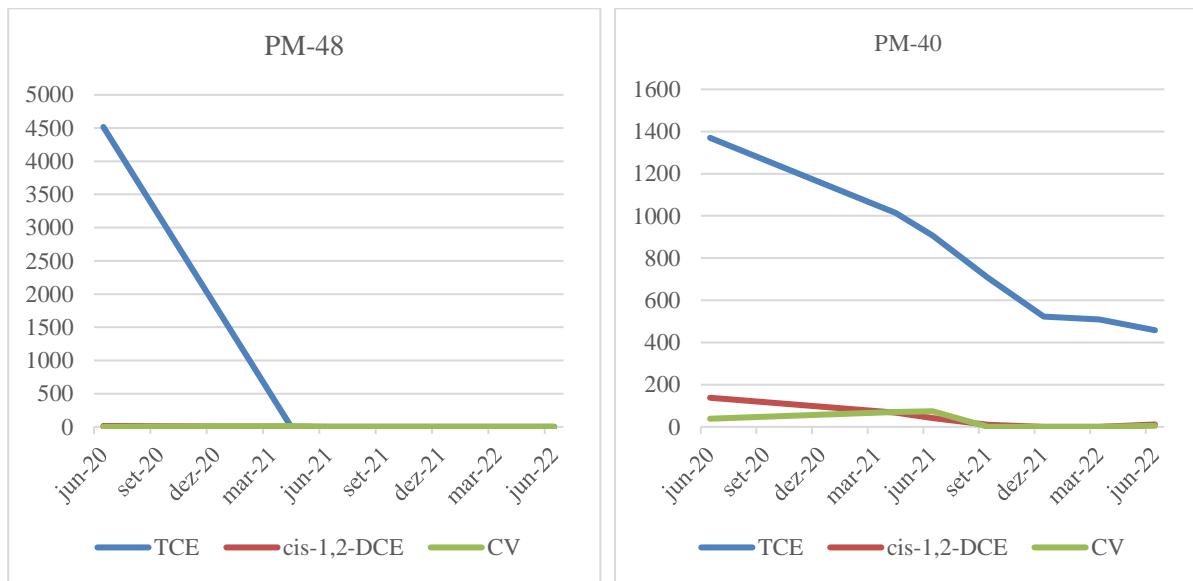
A área de remediação C-4 é definida pelos poços de monitoramento PM-48 (Profundidade 2) e PM-54 (Profundidade 3). O poço de monitoramento a jusante, PM-40 (Profundidade 2), também é amostrado durante as campanhas de monitoramento de desempenho. Durante a campanha de monitoramento de *baseline* de junho de 2020, somente TCE (4.515 µg/L) se encontrava em concentração elevada no poço PM-48, sendo todos os demais parâmetros, exceto cis-1,2-DCE (14 µg/L), reportados como não detectáveis. Desde junho de 2021, todos os

CVOCs no poço PM-48 foram reportados como não detectáveis, indicando a eficácia das injeções de ISCR-IR realizadas na área de remediação C-4.

As concentrações de CVOCs no poço PM-54 foram reportadas como não detectáveis desde a campanha de monitoramento de *baseline* de junho de 2020. As concentrações de CVOCs no poço a jusante, PM-40, apresentaram redução ao longo do tempo e, em junho de 2022, somente TCE (658 µg/L), cis-1,2-DCE (11,7 µg/L) e VC (5,37 µg/L) foram reportados em concentrações acima do limite de quantificação em laboratório.

Os gráficos da Figura 6 a seguir mostram, de maneira visual, a redução das concentrações dos principais CVOCs da área C-4, ou seja, aqueles que apresentaram concentrações mais elevadas na campanha de *baseline*:

Figura 6 - Evolução das concentrações dos principais CVOCs da área C-4



Ao longo das campanhas de monitoramento foi possível observar uma flutuação dos resultados laboratoriais em alguns poços de monitoramento, sendo notável aumentos e diminuições abruptos nos valores das concentrações, como mostrado nos gráficos. Essas variações provavelmente estão associadas a mudanças naturais no meio, dificilmente previsíveis, bem como possíveis erros comuns nos processos de amostragem e análises laboratoriais.

Durante as campanhas de monitoramento, os parâmetros naturais e geoquímicos de atenuação medidos nos poços de monitoramento de desempenho, tais como pH (média de 7),

ORP (média de -150 mV) e alcalinidade (média de 500 mg/L), indicaram que as condições da água subterrâneas, estimuladas pelas injeções, permaneceram adequadas (condições redutoras) para a degradação de CVOCs, de acordo com Wiedemeier et al., 1996.

Como apresentado nas tabelas e nos gráficos, reduções consideráveis da concentração de TCE, cis-1,2-DCE e CV foram identificadas em toda as áreas de remediação em 2021 e 2022, desde a campanha de monitoramento de *baseline* em junho de 2020. As principais reduções de massa, resultantes primariamente das injeções do reagente realizadas, estão resumidas a seguir:

cis-1,2-DCE

- PM-104 (Profundidade 2; Área de Remediação C-1A) – 664.900 µg/L a 304 µg/L (redução de 99,95%);
- PM-105 (Profundidade 1; Área de Remediação C-1A) – 364.200 µg/L a 91.420 µg/L (redução de 74,90%);
- PM-107 (Profundidade 2; Área de Remediação C-1A) – 188.820 µg/L a 51.030 µg/L (redução de 72,97%)
- PM-108 (Profundidade 1; Área de Remediação C-1A) – 52.070 µg/L a <5 µg/L (redução >99,99%);
- PM-34 (Profundidade 2; Área de Remediação C-1B) – 1.896 µg/L a 193 µg/L (redução de 89,82%);
- PM-28 (Profundidade 2; Área de Remediação C-1/C-2) – 40.110 µg/L a 21.3 µg/L (redução de 99,95%);
- PM-99 (Profundidade 2; Área de Remediação C-1/C-2) – 89.060 µg/L a 53.720 µg/L (redução de 39,68%); e,
- PM-40 (Profundidade 2; Área de Remediação C-4) – 138 µg/L a 11,7 µg/L (redução de 91,53%).

TCE

- PM-104 (Profundidade 2; Área de Remediação C-1A) – 9.860 µg/L a 161 µg/L (redução de 98,37%);
- PM-107 (Profundidade 2; Área de Remediação C-1A) – 44.590 µg/L a 3.220 µg/L (redução de 92,78%);
- PM-108 (Profundidade 1; Área de Remediação C-1A) – 15.292 µg/L a <2 µg/L (redução de >99,99%);

- PM-34 (Profundidade 2; Área de Remediação C-1B) – 7.611 µg/L a 1.635 µg/L (redução de 78,52%);
- PM-48 (Profundidade 2; Área de Remediação C-4) – 4.516 µg/L a <2 µg/L (redução de >99,99%); e,
- PM-40 (Profundidade 2; Área de Remediação C-4) – 1.370 µg/L a 458 µg/L (redução de 66,57%).

CV

- PM-105 (Profundidade 1; Área de Remediação C-1A) – 66.740 µg/L a 30.100 µg/L (redução de 54,90%);
- PM-108 (Profundidade 1; Área de Remediação C-1A) – 5.535 µg/L a 652 µg/L (redução de 88,22%);
- PM-34 (Profundidade 2; Área de Remediação C-1B) – 104 µg/L a <0.3 µg/L (redução de >99,99%); e,
- PM-28 (Profundidade 2; Área de Remediação C-1/C-2) – 49.450 µg/L a <0.3 µg/L (redução >99,99%).
- PM-40 (Profundidade 2; Área de Remediação C-4) – 39,0 µg/L a 5,37 µg/L (redução de 86,23%).

8 CONCLUSÕES

Conforme apresentado nas tabelas, gráficos e cálculos elaborados neste trabalho, foi possível observar reduções consideráveis das concentrações CVOCs, em especial de tetracloroeteno, cis-1,2-dicloroeteno e cloreto de vinila em toda as áreas de remediação ao longo das campanhas de monitoramento de 2021 e 2022, desde a campanha de monitoramento de *baseline*, em junho de 2020. Além disso, durante as campanhas de monitoramento, os parâmetros naturais e geoquímicos de atenuação medidos nos poços de monitoramento de desempenho, tais como pH, ORP e alcalinidade indicaram que as condições da água subterrâneas, estimuladas pelas injeções, permaneceram adequadas (condições redutoras) para a degradação dos CVOCs. Esses resultados comprovam a eficácia do método de remediação de águas subterrâneas impactadas por compostos organoclorados utilizando a redução química *in-situ*, com a injeção do reagente ISCR-IR contendo ferro zero valente (ZVI).

9 REFERÊNCIAS

- ARNOLD, W. A.; ROBERTS, A. J. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe^0 particles. *Environmental Science and Technology* 34, 1794-1805. 2000.
- BROWN, R. A. *et al.* The technical basis for in situ chemical reduction (ISCR). Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA. 2006.
- BROWN, R. A. *et al.* Interactions Between Biological and Abiotic Pathways in the Reduction of Chlorinated Solvents. University of Nebraska – Lincoln. 2009.
- CUNHA, A. S. da. Aplicação de Técnicas Químicas de Remediação em Áreas Contaminadas por Compostos Organoclorados. Tese de Mestrado. Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. 2010.
- DUTRA, M. C. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ferro Zero Valente (NZVI) Aplicadas ao Tratamento de Águas Contaminadas com 4-Clorofenol. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2015.
- FLORES, A. V. *et al.* Organoclorados: um problema de saúde pública Ambiente & Sociedade. Vol. 7 nº. 2 jul/dez. 2004.
- FROEHNER, S., LUZ, E. C. da, MACHADO, K. S. Degradção de Compostos Organoclorados Através da Redução com Nano Partículas de Ferro Zero. XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços. São Luiz – MA. 2010.
- GILLHAM, R.W. e O'HANNESIN, S.F, Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water*, Vol.32, p. 958-967, 1994.
- LIIKALA, T.L., OLSEN, K.B., TEEL, S.S., and LANIGAN, D.C. Volatile Organic Compounds: Comparison of Two Sample Collection and Preservation Methods. Pacific Northeast National Laboratory. *Environmental Science & Technology*, Vol. 30., No. 12, Pag 3440 – 3447, 1996.
- LYMAN, W.J., REIDY, P.J., LEVY, B. Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments. Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1992.

MINNICH, M. Behavior and Determination of Volatile Organic Compounds in Soil: A Literature Review. EPA 600/R-93/140, National Exposure Research Laboratory, Las Vegas, NV, 1993.

MORAES, S.L., TEIXEIRA, C.E., MAXIMIANO, A, M, S. Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas. 1^a ed. revisada. São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2014.

MUEGGE, J. Na assessment of zero valence iron. Permeable reactive barrier projects in California, Office of Pollution Prevent and Technology Development California Department of Toxic Substances Control, California, United States (Document no 1219). 2008.

MUELLE, J., BOOTH, J. G. Managing Excessive Methanogenesis During ERD/ISCR Remedial Action. REMEDITATION Summer. 2016.

PETER, J. Gerenciamento de contaminações por solventes clorados. Manual para levantamento, investigação, avaliação e remediação de contaminações de solo e água subterrânea por solventes clorados na indústria metalúrgica/eletroeletrônica. p. 250., 2008.

ROCCA, A. C. C. et al. Modelos e ferramentas de gestão ambiental: Desafios e perspectivas para as organizações - Os passivos ambientais e a contaminação do solo e das águas subterrâneas. 3^a ed. São Paulo: Editora Senac São Paulo, 2013.

SCHMIDT, C.A.B. Remediação in situ de solos e águas subterrâneas contaminados por líquidos orgânicos não miscíveis em água (NAPLs). Série Temática: Resíduos Sólidos e Geotecnia Ambiental. Rio de Janeiro: COAMB / FEN / UERJ, 62 p, Vol. 1, 2010.

SEECH, A.G., Cairns, J.E., and Marvan, I.J. (1995). US Patent No. 5,411,664, "Method for dehalogenation and degradation of halogenated organic contaminants."

SIEGRIST, R.L. Volatile Organic Compounds in Contaminated Soils: The Nature and validity of the Measurement Process. Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, N 29, Pag 3 – 15, 1992.

SOUZA M. G. Oliveira de, Utilização de nanopartículas de ferro na remediação de águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

SUTHERSAN, S. S., PAYNE, F. C. In Situ Remediation Engineering, Washington, DC, United States of America. 2005.

TORRES, J. P. M. Ocorrência de micropoluentes orgânicos (organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) em sedimentos fluviais e solos tropicais. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Monitored Natural Attenuation, United States (EPA/510/R-04-002). 2004.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water, Washington DC, United States (EPA/600/R-98/128). 1998.

VERMUEL, V. R., WILLIAMS, M. D., EVANS, J. C., SZECSODY, J. E., BJORNSTAD, B. N., LIIKALA, T. L. In situ redox manipulation proof-of-principle test at the Fort Lewis Logistics Center: final report. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352 (PNNL – 13357). 2000.

WIEDEMEIER, T. H., SWANSON, M. A., WILSON, J. T., KAMPBELL, D. H., MILLER, R. N., HANSEN, J. E. Approximation of Biodegradation Rate Constants for Monoaromatic Hydrocarbons (BTEX) in Ground Water. August 1996.