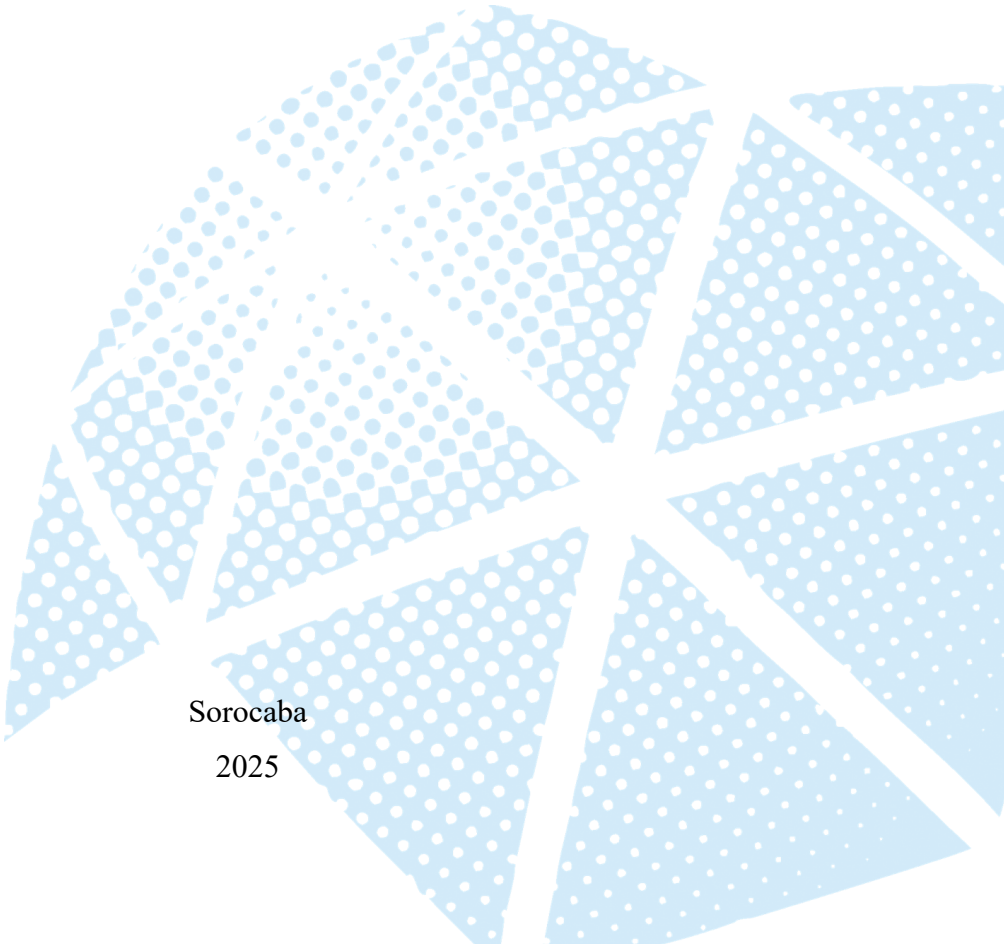


**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP**  
**Instituto de Ciência e Tecnologia - Campus de Sorocaba**

**ALESSANDRA YUMI SHINTANI**

**Evolução hidrogeoquímica e desempenho da atenuação natural monitorada de benzeno  
em área industrial: evidências multiparamétricas e teste de Mann-Kendall**

Sorocaba  
2025



**ALESSANDRA YUMI SHINTANI**

**Evolução hidrogeoquímica e desempenho da atenuação natural monitorada de benzeno  
em área industrial: evidências multiparamétricas e teste de Mann-Kendall**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Estadual Paulista (UNESP),  
Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba,  
para obtenção do título de Bacharela em  
Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Valquíria de Campos

Sorocaba

2025

S556e

Shintani, Alessandra Yumi

Evolução hidrogeoquímica e desempenho da atenuação natural monitorada de benzeno em área industrial : evidências multiparamétricas e teste de Mann-Kendall / Alessandra Yumi Shintani. - Sorocaba, 2025

84 p. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba

Orientadora: Valquíria de Campos

1. Monitoramento ambiental. 2. Águas subterrâneas - Poluição. 3. Benzeno. 4. Indicadores ambientais. 5. Estatística não paramétrica. I. Título.

ALESSANDRA YUMI SHINTANI

**Evolução hidrogeoquímica e desempenho da atenuação natural monitorada de benzeno em área industrial: evidências multiparamétricas e teste de Mann-Kendall**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba, para obtenção do título de Bacharela em Engenharia Ambiental.

Data de aprovação: 02/12/2025

Trabalho aprovado por meio de parecer, homologado pelo Conselho de Curso em reunião de 02 de dezembro de 2025.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Shotaro e Mitiko, agradeço pelo amor incondicional, pela confiança e por me ensinarem, desde cedo, o valor da dedicação e da perseverança. Só nós sabemos o quanto foi difícil chegar até aqui, e nada disso teria sido possível sem o apoio de vocês. Sou muito grata por tudo o que fizeram e ainda fazem por mim.

Agradeço ao meu companheiro, João, que foi essencial em toda essa trajetória. Nos momentos difíceis, foi ele quem me deu forças para seguir em frente, acreditou em mim quando eu mesma duvidava e me ajudou nos estudos com paciência e verdadeira parceria. Tenho muito orgulho de sua trajetória e sou imensamente grata por ter compartilhado cada etapa dessa jornada comigo, tornando tudo mais leve e possível.

Quero agradecer também às amigas e aos amigos que estiveram ao meu lado nessa jornada e tornaram tudo mais leve. Tive a sorte de conhecer pessoas incríveis, e a companhia de vocês deixou a rotina mais acolhedora e cheia de boas lembranças. Sou muito grata por cada momento que passamos juntas e por todo o carinho que recebi.

Sou grata aos professores e professoras da UNESP Sorocaba. A dedicação e o compromisso de cada um marcaram minha formação. Nestes cinco anos, aprendi muito com profissionais incríveis, que me inspiraram e foram essenciais para minha trajetória.

À minha orientadora, Valquíria, minha imensa gratidão, não só pela orientação técnica e pela dedicação durante este trabalho, mas, principalmente, por ter sido meu apoio quando me senti perdida. Sua experiência, sensibilidade e palavras de incentivo foram essenciais para mim e agradeço imensamente.

Agradeço à WALM Engenharia e Tecnologia Ambiental pela oportunidade profissional e pela disponibilização dos dados utilizados neste estudo. Foi ali que encontrei um entusiasmo pelo GAC, onde sigo aprendendo diariamente e me orgulho do trabalho que realizamos em prol do meio ambiente.

## RESUMO

Este estudo avalia a eficácia da atenuação natural monitorada em uma área industrial com mais de meio século de operação e histórico de contaminação por benzeno na água subterrânea, situada em ambiente urbano da Bacia de São Paulo. A investigação integrou quatorze campanhas de monitoramento realizadas entre agosto de 2020 e setembro de 2024, abrangendo cinquenta e um poços de observação e incorporando dados de precipitação, cargas hidráulicas, níveis d'água, concentrações de benzeno e indicadores biogeoquímicos representativos das condições redox, incluindo oxigênio dissolvido, nitrato, sulfato, ferro ferroso, ferro férrico, metano, pH e potencial de oxirredução. As séries temporais de benzeno foram analisadas por meio do teste não paramétrico de Mann-Kendall, permitindo identificar tendências significativas de redução, estabilidade ou ausência de tendência ao longo do período avaliado. Os resultados revelam um regime pluviométrico sazonal e um gradiente hidráulico predominante de nordeste para sudoeste, com fluxo subterrâneo essencialmente horizontal. Observou-se redução progressiva das concentrações de benzeno em poços situados na região fonte e ao longo do eixo da pluma, destacando-se PM-20, PM-26, PM-27 e PM-29, que apresentaram tendências estatisticamente significativas de queda. Paralelamente, os indicadores biogeoquímicos evidenciaram a evolução de um ambiente inicialmente oxidante para condições subóxicas e anóxicas, compatíveis com processos de ferro-redução, sulfato-redução e metanogênese, seguida de discreta recuperação de suboxicidade nas campanhas finais. As múltiplas linhas de evidência convergem para a atuação efetiva da atenuação natural monitorada no controle da massa dissolvida de benzeno, embora persistam sinais de fontes secundárias de liberação lenta e de limitações decorrentes da ausência de análises microbiológicas e de modelagem numérica detalhada do fluxo e do transporte de contaminantes.

**Palavras-chave:** atenuação natural monitorada; benzeno; água subterrânea; indicadores biogeoquímicos; Mann-Kendall; áreas contaminadas.

## ABSTRACT

This study evaluates the effectiveness of monitored natural attenuation in an industrial area with more than five decades of operation and documented benzene contamination in groundwater, located within an urban sector of the São Paulo Basin. Fourteen monitoring campaigns conducted between August 2020 and September 2024 were integrated, encompassing fifty-one monitoring wells and incorporating data on precipitation, hydraulic heads, groundwater levels, benzene concentrations, and biogeochemical indicators of redox conditions, including dissolved oxygen, nitrate, sulfate, ferrous and ferric iron, methane, pH, and oxidation-reduction potential. Temporal trends in benzene concentrations were assessed using the non-parametric Mann-Kendall test to identify statistically significant reductions, stability, or absence of trend over time. Results indicate a seasonal rainfall regime and a predominant northeast-to-southwest hydraulic gradient, with groundwater flow primarily horizontal. A progressive decline in benzene concentrations was observed in wells located within the source area and along the plume axis, particularly PM-20, PM-26, PM-27, and PM-29, which exhibited statistically significant decreasing trends. In parallel, biogeochemical indicators revealed the transition from initially oxidizing conditions to suboxic and anoxic environments, consistent with iron reduction, sulfate reduction, and methanogenesis, followed by a slight recovery of suboxic conditions in later campaigns. Multiple lines of evidence indicate that monitored natural attenuation effectively controls dissolved benzene mass, although signs of slow-release secondary sources persist, and limitations remain due to the absence of microbiological analyses and detailed numerical modeling of flow and contaminant transport.

**Keywords:** monitored natural attenuation; benzene; groundwater; biogeochemical indicators; Mann-Kendall; contaminated sites.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Etapas da Degradação de Compostos Orgânicos em Água Subterrânea.                                                                              | 21 |
| Foto 1 - Equipamentos utilizados na amostragem de água subterrânea.                                                                                      | 30 |
| Foto 2 - Equipamentos utilizados na amostragem de água subterrânea.                                                                                      | 30 |
| Figura 3 - Distribuição dos valores médios das precipitações médias mensais do período compreendido entre agosto de 2020 e setembro de 2024.             | 33 |
| Figura 4 - Distribuição dos valores médios das precipitações médias mensais do período compreendido entre agosto de 2020 e setembro de 2024.             | 34 |
| Figura 5 - Concentrações de oxigênio dissolvido (em mg L <sup>-1</sup> ) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.                         | 37 |
| Figura 6 - Concentrações de pH verificadas em cada uma das campanhas de monit.                                                                           | 41 |
| Figura 7 - Concentrações do potencial de oxirredução (em MRV) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.                                    | 45 |
| Figura 8 - Concentrações de metano em (µg/L) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.                                                     | 49 |
| Figura 9 - Concentrações de sulfato em (mg L <sup>-1</sup> ) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.                                     | 53 |
| Figura 10 - Concentrações de ferro II em (mg L <sup>-1</sup> ) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.                                   | 57 |
| Figura 11 - Concentrações de ferro III em (mg L <sup>-1</sup> ) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.                                  | 61 |
| Figura 12 - Concentrações da relação Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> em (mg L <sup>-1</sup> ) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento. | 64 |
| Figura 13 - Concentrações de nitrato em (mg L <sup>-1</sup> ) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.                                    | 68 |
| Figura 14 - Dados utilizados na planilha do GSI Toolkit.                                                                                                 | 73 |
| Figura 15 - Dados utilizados na planilha do GSI Toolkit.                                                                                                 | 74 |
| Figura 16 - Dados utilizados na planilha do GSI Toolkit.                                                                                                 | 75 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Dados dos parâmetros biogeoquímicos analisados.                                                                                  | 22 |
| Tabela 2 - Dados dos poços de monitoramento avaliados no estudo.                                                                            | 27 |
| Tabela 3 - Resultados de benzeno (em mg L <sup>-1</sup> ) de poços de monitoramento com maiores reincidências de concentrações acima do VO. | 35 |
| Tabela 4 - Concentrações de benzeno (em mg L <sup>-1</sup> ) dos poços de monitoramento acima do valor orientador (5 mg L <sup>-1</sup> ).  | 71 |

## SUMÁRIO

|                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>                                                   | <b>10</b> |
| <b>2 OBJETIVOS</b>                                                    | <b>12</b> |
| <b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b>                                        | <b>13</b> |
| 3.1 HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO                                       | 15        |
| 3.2 GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS NO ESTADO DE SP               | 16        |
| 3.3 ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA                                      | 19        |
| 3.4 FATORES QUE INFLUENCIAM A BIODEGRADABILIDADE DOS<br>CONTAMINANTES | 20        |
| 3.5 TESTE DE KENDALL                                                  | 22        |
| <b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b>                                           | <b>25</b> |
| 4.1 Materiais                                                         | 25        |
| 4.1.1 Histórico ambiental da área                                     | 25        |
| 4.1.2 Caracterização da área de estudo                                | 26        |
| 4.1.3 Dados de campo                                                  | 26        |
| 4.2 Métodos                                                           | 28        |
| 4.2.1 Procedimento para Amostragem de Água Subterrânea                | 29        |
| 4.2.2 Monitoramento do nível d'água e dados de precipitação           | 30        |
| 4.2.3 Teste Mann-Kendall                                              | 31        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                                       | <b>32</b> |
| 5.1 Resultados                                                        | 32        |
| 5.1.1 Precipitação                                                    | 32        |
| 5.1.2 Caracterização da área fonte                                    | 33        |
| 5.1.3 Indicadores Biogeoquímicos                                      | 36        |
| 5.1.3.1 <i>Oxigênio dissolvido</i>                                    | 36        |
| 5.1.3.2 <i>Potencial hidrogeniônico</i>                               | 40        |
| 5.1.3.3 <i>Potencial de Oxirredução</i>                               | 44        |
| 5.1.3.4 <i>Metano</i>                                                 | 47        |
| 5.1.3.5 <i>Sulfato</i>                                                | 51        |
| 5.1.3.6 <i>Ferro II</i>                                               | 55        |
| 5.1.3.7 <i>Ferro III</i>                                              | 59        |
| 5.1.3.8 <i>Relação <math>Fe^{2+}/Fe^{3+}</math></i>                   | 63        |
| 5.1.3.9 <i>Nitrato</i>                                                | 67        |

|                                                  |           |
|--------------------------------------------------|-----------|
| 5.1.4 Poços com maiores concentrações de benzeno | 70        |
| 5.1.5 Teste Mann-Kendall                         | 71        |
| 5.2 Discussão                                    | 76        |
| <b>6 CONCLUSÃO</b>                               | <b>79</b> |
| <b>REFERÊNCIAS</b>                               | <b>76</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

No final da década de 1970, as primeiras ocorrências de áreas contaminadas foram registradas pela CETESB, contudo, não havia procedimentos técnicos-administrativos para a avaliação dos casos, já que a legislação era limitada ao Decreto Estadual nº 8.468/1976. Em 1999, com a publicação da primeira edição do Manual do Gerenciamento de Áreas Contaminadas, resultado do Projeto CETESB/GTZ, o órgão ambiental estabeleceu a base técnica e administrativa para a execução das etapas do GAC, tornando-se pioneiro na implementação da gestão de áreas contaminadas no país (CETESB, 2023).

Desde então, a estrutura normativa evoluiu de forma contínua, destacam-se: a Lei Estadual de São Paulo nº 13.577/2009, que estabeleceu princípios e responsabilidades para a proteção do solo e o gerenciamento de áreas contaminadas, seguida da Resolução CONAMA nº 420/2009, que definiu valores orientadores nacionais para solos e águas subterrâneas (SÃO PAULO, 2009; CONAMA, 2009). De acordo com o Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo, elaborado pela CETESB, em áreas com histórico de atividades industriais ou de revenda de combustíveis, é comum a ocorrência simultânea de diferentes substâncias poluentes. Os principais grupos de contaminantes identificados nesses contextos estão predominantemente associados à presença de solventes aromáticos (como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), além de combustíveis automotivos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) e hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) (CETESB, 2025).

A contaminação por hidrocarbonetos em áreas industriais e de abastecimento decorre, em geral, de vazamentos de combustíveis na forma de Light Non-Aqueous Phase Liquid (LNAPL) e de derrames operacionais, sendo a fração BTEX a mais móvel no subsolo (ATSDR, 2024). Em solo, os BTEX podem volatilizar ou percolar até o aquífero, sobretudo em materiais arenosos com baixa fração fina. Já em condições anóxicas/reduzidas, a biodegradação tende a ser mais lenta, exigindo verificação por múltiplas linhas de evidência (tendências temporais, razões entre BTEX e indicadores redox) no contexto da Atenuação Natural Monitorada (USEPA, 2017). Do ponto de vista toxicológico, o benzeno é classificado como carcinogênico para humanos (Grupo 1) e hematotóxico, associado a leucemias e outros efeitos na medula óssea. As vias de maior relevância são a ingestão de água contaminada, a inalação (inclusive pelo uso doméstico da água) e, em situações específicas, a exposição dérmica (IARC, 2018; ATSDR, 2024).

As áreas em processo de remediação podem combinar diferentes estratégias, incluindo ações físicas, institucionais e de engenharia. Entre as técnicas mais utilizadas para a descontaminação da zona saturada estão: extração multifásica, bombeamento e tratamento, recuperação de fase livre e atenuação natural monitorada. Assim, a ANM tem sido reconhecida como uma alternativa viável para o gerenciamento de áreas contaminadas, especialmente quando os contaminantes se encontram em baixas concentrações e apresentam comportamento degradável no meio subterrâneo (PENNER; LIMA, 2013). Embora tecnicamente atrativa, a técnica em sítios industriais ativos envolve incertezas relacionadas à heterogeneidade litológica, a múltipla fonte secundária e a cinética de degradação do contaminante (OLIVEIRA, 2020).

Esse tipo de remediação ocorre por meio de processos físicos, químicos e biológicos que, em condições favoráveis, atuam sem intervenção direta, promovendo a redução da massa, da toxicidade, da mobilidade, do volume ou da concentração de contaminantes em solo e água subterrânea (USEPA, 1999). O monitoramento do desempenho desses processos é essencial, pois permite avaliar a eficácia da atenuação natural, assegurar a proteção da saúde humana e do meio ambiente e orientar eventuais medidas corretivas adicionais. Dada a natureza gradual da remediação, o potencial de migração das plumas e as incertezas inerentes ao mecanismo, o acompanhamento sistemático torna-se ainda mais relevante quando comparado às outras técnicas de intervenção (USEPA, 1999).

Este trabalho avaliou a eficácia da atenuação natural monitorada em uma área industrial com mais de meio século de operação, inserida em zona densamente urbanizada, integrando dados hidrogeológicos, físico-químicos e biogeoquímicos obtidos entre agosto de 2020 e setembro de 2024. A análise concentrou-se na evolução das concentrações de benzeno em água subterrânea e na interpretação das tendências temporais, por meio do teste estatístico de Mann-Kendall, associadas às condições redox do aquífero. Assim, o objetivo geral deste trabalho consiste em avaliar a eficácia da atenuação natural monitorada (ANM) na área de estudo, integrando evidências hidrogeológicas, físico-químicas, biogeoquímicas e estatísticas para compreender os mecanismos naturais de degradação de benzeno e a evolução da pluma dissolvida ao longo do período monitorado.

## **2 OBJETIVOS**

O objetivo central deste estudo consiste em avaliar a eficácia da atenuação natural monitorada em uma área industrial com histórico de contaminação por benzeno na água subterrânea, por meio da integração de dados de monitoramento hidrogeológico e indicadores físico-químicos e biogeoquímicos. Busca-se caracterizar as condições redox do aquífero e compreender os mecanismos naturais de degradação potencialmente atuantes, complementando a análise com a aplicação do teste estatístico não paramétrico de Mann-Kendall para a identificação de tendências temporais nas concentrações de benzeno.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Historicamente, a origem das áreas contaminadas está relacionada à ausência de conhecimento técnico e normativo sobre práticas seguras no manejo de substâncias perigosas. Entre os principais fatores, destacam-se as práticas inadequadas de manejo, armazenamento, transporte e descarte de substâncias ou resíduos perigosos (CETESB, 2021). Valentim (2022) pontua que a sobreposição de processos industriais, sob produção de uma química então alheia às externalidades negativas dos processos de síntese e manipulação a um tecido urbano cada vez mais denso, criou condições propícias para a acumulação de contaminantes no território paulista. De acordo com Oliveira (2020), a indústria de transformação, a extração descontrolada de matérias-primas, bem como o manuseio, a estocagem e o transporte de insumos, promovem impactos diretos sobre os compartimentos ambientais. Esses atuam como principais matrizes receptoras de contaminantes químicos, resíduos e efluentes provenientes de processos produtivos. Dessa dinâmica emergem as áreas contaminadas e seus inúmeros efeitos adversos à saúde humana e aos recursos ambientais.

Segundo o Programa Nacional de Recuperação das Áreas Contaminadas, elaborado pelo Ministério do Meio Ambiente e Mudança do Clima, o contaminante pode ser definido como qualquer substância, de origem natural ou resultante de atividades antrópicas, cuja concentração no ambiente ultrapassa os níveis considerados aceitáveis, apresentando potencial para causar danos à saúde humana, ao meio ambiente ou a outros bens a proteger (MMA, 2020). No âmbito federal, a proteção do solo e a gestão de áreas contaminadas têm como base a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei Federal nº 6.938/1981), que estabeleceu os instrumentos para a preservação e recuperação da qualidade ambiental. Complementando essa legislação, a Lei nº 9.605/1998 tipificou as infrações penais e administrativas decorrentes de condutas que resultem em poluição ou degradação do solo, dos recursos hídricos, da flora, da fauna ou que causem danos significativos ao meio ambiente.

Assim, a Resolução CONAMA nº 420/2009 tornou-se o principal instrumento normativo sobre o tema, ao estabelecer valores orientadores para a qualidade do solo e diretrizes para o GAC. Adicionalmente, atribuiu aos órgãos ambientais competentes (municipais, estaduais ou federais) a responsabilidade de conduzir o processo de identificação, avaliação e remediação de áreas contaminadas, conforme suas respectivas atribuições institucionais. A resolução também instituiu o Banco de Dados Nacional de Áreas Contaminadas (BDNAC),

destinado a organizar e tornar públicas as informações sobre áreas contaminadas no território brasileiro. Entretanto, a implementação ainda enfrenta entraves operacionais, tais como a falta de padronização de dados entre estados e municípios, a ausência de recursos técnicos e deficiências na articulação institucional (CANARIO; BETTINE, 2020).

No cenário estadual, São Paulo destaca-se por possuir um dos sistemas de gerenciamento de áreas contaminadas mais consolidados do Brasil. A legislação, estabelecida pela Lei Estadual nº 13.577/2009 e pelo Decreto nº 59.263/2013, define diretrizes para proteção do solo e institui o Cadastro Estadual de Áreas Contaminadas e Reabilitadas, operacionalizado pela CETESB. Esse cadastro classifica as áreas conforme os estágios de investigação e remediação, assegurando controle contínuo e transparência sobre a situação ambiental paulista.

Entre os diversos tipos de contaminantes presentes nas áreas degradadas, os hidrocarbonetos derivados do petróleo se destacam tanto pela frequência de ocorrência quanto pelo potencial de risco à saúde humana e aos ecossistemas (CORDEIRO, 2018). Essas substâncias são amplamente utilizadas como combustíveis, solventes e matérias-primas industriais, estando associadas a atividades como o armazenamento e a distribuição de combustíveis, o refino de petróleo, operações de transporte e diversos processos industriais (ANDRADE et al., 2019).

De acordo com o Relatório de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo (2021), realizado pela CETESB, a ocorrência de vazamentos em tanques subterrâneos, derrames acidentais e descartes irregulares é uma fonte recorrente de contaminação, principalmente em centros urbanos e áreas industriais. Devido à sua mobilidade no solo e à capacidade de percolar até os aquíferos, os hidrocarbonetos representam uma ameaça significativa à qualidade das águas subterrâneas (OLIVEIRA, 2020). Além disso, essas substâncias possuem características físico-químicas que favorecem a sua persistência no ambiente, sendo muitas delas reconhecidas por seu potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico (NETTO et al., 2022).

Nos tópicos a seguir, apresentam-se os principais conceitos que fundamentam o presente estudo. A pesquisa baseia-se na integração de dados provenientes de campanhas de monitoramento da qualidade das águas subterrâneas, obtidos por meio de poços de monitoramento instalados em uma área industrial localizada em malha urbana. O estudo tem como foco exclusivo o composto benzeno, cuja evolução será analisada por meio do teste

estatístico de tendência de Mann-Kendall e da capacidade de assimilação dos parâmetros biogeoquímicos.

### 3.1 HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

Os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) constituem um grupo de hidrocarbonetos aromáticos monoalquilados amplamente empregados na indústria petroquímica e em formulações de combustíveis derivados de petróleo. Esses compostos se destacam como contaminantes prioritários na avaliação de áreas impactadas devido à sua toxicidade, à elevada mobilidade em meios porosos e à persistência no ambiente subterrâneo (USEPA, 2017). Em contextos industriais, o ingresso de BTEX no solo e na água subterrânea ocorre predominantemente por vazamentos em tanques de armazenamento subterrâneos, derramamentos durante operações de abastecimento, falhas em sistemas de contenção ou em dutos, além de práticas inadequadas de descarte (Almeida et al., 2019). Uma vez liberada no subsolo, a fase líquida do combustível pode formar uma fonte contínua de contaminação, na qual a fração BTEX corresponde ao componente mais solúvel da fase livre (*Light Non-Aqueous Phase Liquid* – LNAPL), contribuindo de forma expressiva para a geração e manutenção da pluma dissolvida (Song et al., 2023). Os BTEX apresentam elevada pressão de vapor e constante de Henry moderada, o que favorece sua volatilização e sua dissolução em água subterrânea, tornando-os altamente móveis. Dentre eles, o benzeno é o mais preocupante do ponto de vista toxicológico, sendo reconhecido como carcinogênico humano pela IARC (International Agency for Research on Cancer). Por sua vez, tolueno, etilbenzeno e xilenos são neurotóxicos e podem causar efeitos agudos e crônicos em humanos (CETESB, 2016).

As frentes de contaminação movem-se por convecção e difusão, e estudos recentes têm destacado a importância de ambos os processos no transporte de hidrocarbonetos, com variações marcantes nas interfaces solo-água subterrânea (Li et al., 2024). No entanto, apesar do avanço desses modelos preditivos, a heterogeneidade do subsolo ainda representa um impedimento significativo, especialmente em regiões onde o levantamento geológico carece de detalhamento e o monitoramento é pontual, reduzindo a confiabilidade do modelo conceitual (TERAMOTO; CHANG, 2017)

Estudos mostram que esses compostos, uma vez liberados no aquífero, apresentam comportamento variável, influenciado por fatores hidrogeológicos (como gradiente hidráulico,

permeabilidade do solo, presença de matéria orgânica e oxigênio dissolvido) e físico-químicos (como coeficiente de partição e biodegradabilidade) (Wiedemeier et al., 1999). O transporte dos BTEX na zona saturada está associado à sua alta solubilidade em água (principalmente benzeno e tolueno) e baixa sorção em solos arenosos. Assim, a presença desses contaminantes em aquíferos pode resultar na formação de plumas extensas, sendo necessária a delimitação espacial e temporal dessas plumas para avaliar o risco e as medidas corretivas necessárias (NEWELL; CONNOR, 1998).

No Brasil, o gerenciamento de áreas contaminadas por BTEX é normatizado por órgãos estaduais como a CETESB, que adota valores orientadores para solo e água subterrânea (CETESB, 2016). Esses valores são frequentemente utilizados como critério para determinar a necessidade de investigação detalhada, monitoramento ambiental ou remediação.

Dessa forma, a exposição humana a contaminantes em áreas contaminadas pode ocorrer por diferentes vias: ingestão de água ou de solo contaminado, inalação de vapores e contato dérmico com substâncias presentes no meio. Diversos estudos têm demonstrado a relação entre essas exposições e efeitos adversos à saúde, como doenças respiratórias e neurológicas, neoplasias hematológicas e alterações endócrinas. Além disso, há impactos ambientais significativos, como degradação do solo, perda de biodiversidade e contaminação de aquíferos (MOURA; CAFFARO FILHO, 2015).

### 3.2 GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS NO ESTADO DE SP

O Estado de São Paulo é reconhecido como precursor na institucionalização de políticas públicas voltadas ao GAC, destacando-se a atuação da CETESB, órgão técnico responsável pela formulação e implementação dessas diretrizes. No início da década de 1990, a crescente repercussão de casos de contaminação veiculados pela imprensa, associada à intensificação dos passivos ambientais decorrentes da industrialização e da urbanização aceleradas, impulsionou a criação de um programa técnico específico para lidar com esse tipo de passivo.

Assim, em 1999, foi publicada a primeira edição do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, produto da cooperação técnica do GTZ, órgão alemão, com a CETESB. O projeto estabeleceu um conjunto sistematizado de procedimentos técnicos e administrativos, também baseado em modelos de outros países. Assim, o GAC passou a ser conduzido de forma padronizada, deixando de adotar abordagens pontuais e reativas e incorporando metodologias

baseadas na avaliação de riscos à saúde humana e ao meio ambiente, considerando o uso atual ou futuro do solo (CETESB, 2023).

Ao longo das duas décadas seguintes, o Estado consolidou um arcabouço legal robusto, sendo o principal marco jurídico a Lei Estadual nº 13.577/2009, que dispôs diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e o gerenciamento de áreas contaminadas. Tal norma foi regulamentada pelo Decreto Estadual nº 59.263/2013, que detalhou os procedimentos para identificação, investigação, avaliação de risco, remediação e reabilitação das áreas.

Mais recentemente, em 2024, a Decisão de Diretoria nº 056/2024/E reorganizou os fluxos do GAC em três grandes blocos: identificação, diagnóstico e intervenção. Essa atualização teve como objetivo otimizar os processos, aprimorar a padronização de relatórios e reforçar o alinhamento com os instrumentos legais anteriores, consolidando a maturidade técnica e administrativa do modelo paulista de gestão (CETESB, 2024).

Conforme estabelecido na 3ª edição do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB (2025) e referida atualização, o GAC é dividido em três grandes blocos operacionais, a saber:

1. Identificação da Área Suspeita de Contaminação: Etapa inicial voltada à caracterização preliminar da área, a partir de dados secundários, histórico de uso do solo e evidências visuais ou documentais. Inclui a Avaliação Preliminar e, quando necessário, a realização de uma Investigação Confirmatória para verificar a presença de contaminação.
2. Diagnóstico da Área Contaminada: Corresponde à investigação detalhada das características geológicas, hidrogeológicas e químicas do local. Compreende:
  - a. Investigação Detalhada: delimitação espacial e vertical da pluma de contaminação;
  - b. Avaliação de Risco à Saúde Humana e/ou ao Meio Ambiente: identificação das vias de exposição, receptores sensíveis e cálculo do risco das contaminações em relação aos receptores;
  - c. Definição de Metas de Remediação: com base na avaliação de risco, são definidos os objetivos técnicos a serem alcançados.
3. Intervenção na Área Contaminada: Após a definição das metas, essa etapa compreende a escolha e execução das tecnologias de remediação, o

acompanhamento de sua eficácia e a verificação do atingimento das metas propostas. Inclui:

- a. Plano de Intervenção;
- b. Execução das Medidas de Remediação;
- c. Monitoramento Pós-Remediação;
- d. Reabilitação para o Uso Declarado;
- e. Acompanhamento de Áreas Reabilitadas, quando aplicável.

Todo o processo deve ser documentado por meio de relatórios técnicos, cuja estrutura e conteúdo são padronizados pela Decisão de Diretoria da CETESB nº 038/2017/E, garantindo uniformidade na análise e no controle dos processos de licenciamento ambiental.

Além da consolidação de instrumentos normativos e operacionais, o Estado de São Paulo também avançou significativamente na sistematização das informações por meio do Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas, atualizado anualmente pela CETESB. Esse cadastro é um dos principais instrumentos de transparência e de controle público sobre a gestão de passivos ambientais no estado, reunindo dados sobre a localização, o tipo de contaminante, o estágio de gerenciamento e a situação legal de cada área.

Segundo a Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas, elaborada pela CETESB, composta por um sistema interativo e georreferenciado, acessível em tempo real, listavam-se 7.119 registros, dos quais 77,7% se enquadram nas classes ACRu, ACRe, AME ou AR, indicando áreas aptas ao uso ou com medidas de intervenção aprovadas. Ainda, segundo o mesmo levantamento (CETESB, 2025), os contaminantes mais comuns estão associados às atividades industriais e aos postos de combustíveis, com destaque para compostos BTEX, além de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) e hidrocarbonetos de petróleo (TPH). Dessa forma, a remediação dessas áreas pode envolver diversas estratégias, que vão desde barreiras institucionais até tecnologias físicas e químicas aplicadas no subsolo.

Entre essas técnicas, a atenuação natural monitorada tem se consolidado como uma alternativa viável em locais onde os contaminantes apresentam potencial de degradação e estão em concentrações mais baixas (PENNER; LIMA, 2013). Apesar de ser uma abordagem menos invasiva e mais econômica, sua aplicação ainda apresenta incertezas, especialmente em áreas industriais ativas, onde há heterogeneidade do meio e presença de fontes secundárias (OLIVEIRA, 2020).

### 3.3 ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA

Essa técnica constitui uma estratégia consolidada no Gerenciamento de Áreas Contaminadas (GAC), fundamentada na atuação de processos naturais que promovem a redução da concentração, da toxicidade e da mobilidade de contaminantes, especialmente em águas subterrâneas.

A EPA (United States Environmental Protection Agency), por meio dos documentos “Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water” (EPA, 2000) e “Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites” (EPA, 1999), estabeleceu os critérios técnicos e as diretrizes metodológicas para a aplicação da ANM.

A adoção da ANM deve ser respaldada por três linhas de evidência: primeiro, dados históricos que demonstrem a tendência de redução das concentrações de contaminantes ao longo do tempo; segundo, indicadores geológicos, hidrogeológicos e biogeoquímicos que sustentem os mecanismos naturais atuantes; e terceiro, modelagem preditiva capaz de demonstrar que os objetivos de remediação serão atingidos dentro de um prazo aceitável.

Assim, a biodegradação representa o principal mecanismo de atenuação natural de muitos hidrocarbonetos leves, especialmente em condições aeróbias, mas sua eficácia decresce consideravelmente na presença de hidrocarbonetos mais pesados ou em zonas saturadas com baixo teor de oxigênio (EPA, 2012; Frontiers, 2023). Aliado a isso, a variabilidade das condições hidrogeológicas locais, como a permeabilidade, a porosidade e a presença de zonas preferenciais de fluxo, impacta diretamente a disponibilidade de oxigênio, limitando os mecanismos naturais de atenuação e exigindo intervenções complementares (Rolle et al., 2011).

Segundo a EPA (2004), o benzeno pode ser eficientemente biodegradado em condições redox específicas, sendo os processos anaeróbios, em especial sob condições sulfato-redutoras ou metanogênicas, os mais relevantes em subsuperfície saturada. Dessa forma, a caracterização geológica e hidrogeológica do meio é essencial para avaliar a viabilidade da ANM. Parâmetros como a carga hidráulica, o fluxo de água subterrânea, a espessura da zona saturada e a presença de fontes residuais de contaminação devem ser cuidadosamente mapeados, pois influenciam diretamente a dispersão, a diluição e o transporte do contaminante. Complementarmente, a presença de indicadores biogeoquímicos é essencial para validar a ocorrência de processos de biodegradação em escala de campo (CRCCARE, 2024a). Além disso, o monitoramento

temporal da concentração dos contaminantes nos poços de observação é fundamental para comprovar a atenuação. Para isso, ferramentas estatísticas, como o teste de Mann-Kendall, podem ser aplicadas para avaliar a existência de tendência de redução significativa nas concentrações ao longo das campanhas de monitoramento. A EPA recomenda, inclusive, o uso de pelo menos três anos consecutivos de dados trimestrais para a demonstração da estabilidade da pluma (EPA, 2017).

### 3.4 FATORES QUE INFLUENCIAM A BIODEGRADABILIDADE DOS CONTAMINANTES

Durante o monitoramento, é fundamental a coleta de dados que permitam avaliar a capacidade do aquífero de degradar os contaminantes e compreender o comportamento das plumas ao longo do tempo. Em áreas afetadas por hidrocarbonetos, devem ser analisados parâmetros relacionados ao potencial redox, como oxigênio dissolvido (OD), nitrato, sulfato, ferro, metano, pH e potencial de oxirredução (ORP) (EPA, 2004).

De acordo com o *New Jersey Department of Environmental Protection* (NJDEP, 2022), esses parâmetros são determinantes, pois a degradação dos compostos orgânicos ocorre por meio de reações de oxirredução, nas quais os contaminantes atuam como doadores de elétrons, enquanto compostos como oxigênio, nitrato, ferro e sulfato atuam como aceptores de elétrons. Assim, quanto maior a disponibilidade desses aceptores, mais eficiente tende a ser o processo de biodegradação.

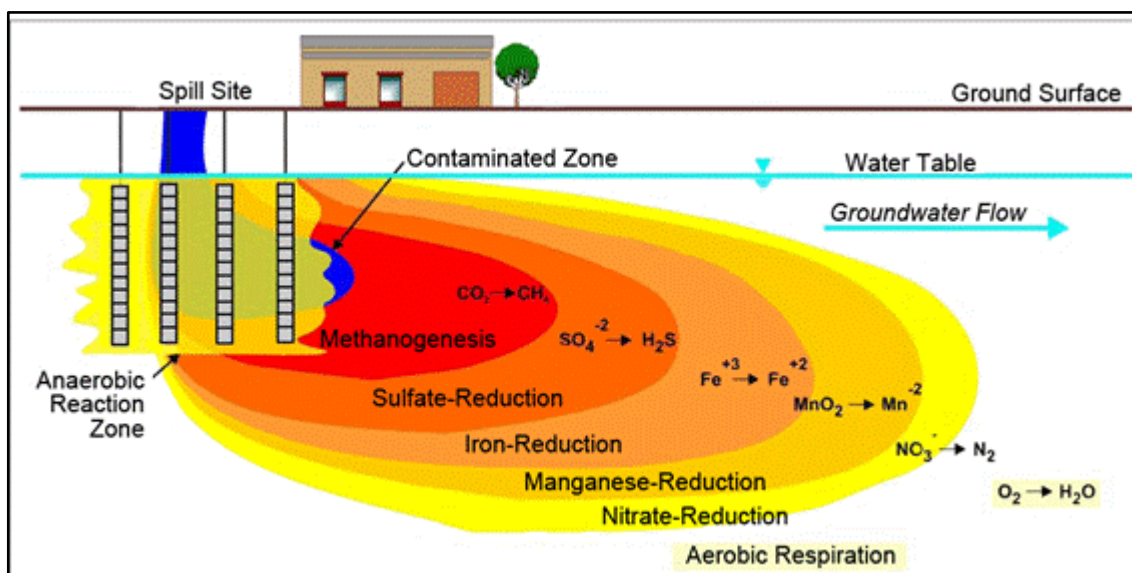
O oxigênio é o primeiro composto utilizado pelos microrganismos nas reações aeróbias de degradação, sendo predominante quando presente em concentrações superiores a  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . À medida que o oxigênio é consumido, as condições passam a ser anaeróbias, e o nitrato torna-se o principal aceptor de elétrons, sendo reduzido a nitrito por desnitrificação. Na ausência de oxigênio e de nitrato, o ferro(III) ( $\text{Fe}^{+3}$ ) é reduzido a ferro(II) ( $\text{Fe}^{+2}$ ), seguido da redução do sulfato a sulfeto. Já, em condições mais redutoras, microrganismos metanogênicos utilizam o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como receptor de elétrons, produzindo metano ( $\text{CH}_4$ ).

Além disso, o potencial de oxirredução (ORP) da água subterrânea é um indicador da tendência da água a receber ou transferir elétrons. O valor do ORP na água subterrânea normalmente varia de -400 mV a 800 mV e, quando em processo de biodegradação, mantém-se abaixo de -100 mv.

Ademais, o pH, a temperatura e a condutividade da água subterrânea também influenciam a presença de microrganismos. Já que esses são capazes de degradar hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos de petróleo, normalmente atuam melhor em pH entre 5 e 9. Enquanto a temperatura da água subterrânea influencia diretamente a atividade metabólica dos microrganismos, a condutividade é diretamente proporcional aos íons em solução.

A **Figura 1** apresentada a seguir, ilustra as etapas da degradação de compostos orgânicos em água subterrânea.

Figura 1 - Etapas da Degradação de Compostos Orgânicos em Água Subterrânea



Fonte: EPA CLU-In (2004).

A Tabela 1 abaixo apresenta os parâmetros biogeoquímicos analisados, suas respectivas tendências de comportamento, bem como os valores do indicativo de degradação e o processo de biodegradação em que cada um atua.

Tabela 1 - Dados dos parâmetros biogeoquímicos analisados

| Parâmetro                      | Análise                                                                                                                                                                                          | Tendência de comportamento do parâmetro durante biodegradação | Valores indicativos de degradação | Receptor de elétron do processo ocasionando a tendência                                  |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Oxigênio Dissolvido            | Concentrações menores que $<0,5 \text{ mg L}^{-1}$ são usualmente indicativos de processos anaeróbios.                                                                                           | Diminuição                                                    | $< 0,5 \text{ mg L}^{-1}$         | Respiração Aeróbia                                                                       |
| pH                             | Processos aeróbios e anaeróbios são sensíveis ao pH                                                                                                                                              | -                                                             | Entre 5 a 9                       | -                                                                                        |
| Potencial de Oxiredução (ORP)  | O potencial de oxirredução das águas subterrâneas reflete a relação entre a natureza oxidativa ou redutiva do meio. A ORP é influenciada pelos meios de degradação biológica de carbono orgânico | Diminuição                                                    | $< -100 \text{ mV}$               | Respiração Aeróbia, Desnitrificação, Redução de $\text{Fe}^{+3}$ e Sulfato, Metanogênese |
| Metano                         | A presença de metano sugere a degradação de carbono orgânico por metanogênese                                                                                                                    | Aumento                                                       | $> 0,5 \text{ mg L}^{-1}$         | Metanogênese                                                                             |
| Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) | Receptor de elétrons para respiração microbiana anaeróbia                                                                                                                                        | Diminuição                                                    | $< 20 \text{ mg L}^{-1}$          | Redução do Sulfato                                                                       |
| $\text{Fe}^{+2}$               | Indicação da redução do $\text{Fe}^{+3}$ durante a degradação microbiana de compostos orgânicos na ausência de oxigênio, nitrato e manganês                                                      | Aumento                                                       | $> 1 \text{ mg L}^{-1}$           | Redução do $\text{Fe}^{+3}$                                                              |
| Nitrato                        | Aceptor de elétron para respiração microbiana na ausência de oxigênio.                                                                                                                           | Diminuição                                                    | $< 1 \text{ mg L}^{-1}$           | Desnitrificação                                                                          |

Fonte: Guia Técnico do Monitoramento de Atenuação Natural, do Programa de Remediação do Departamento de Proteção Ambiental de New Jersey (2012)

### 3.5 TESTE DE KENDALL

O teste constitui-se de um método estatístico não paramétrico, ou seja, que independe de parâmetros de distribuição definidos. O princípio deste baseia-se na contagem dos sinais de diferença entre pares de observações dentro da série: para cada valor, compara-se sua magnitude em relação às observações subsequentes, atribuindo-se +1 quando há aumento, -1 quando há diminuição e 0 quando não ocorre variação. A soma total dessas comparações origina o estatístico S, cuja magnitude e sinal indicam a direção e a intensidade da tendência. Assim, a sua formulação é fundamentada na avaliação da existência de tendências monotônicas, sejam elas crescentes ou decrescentes, ao longo do tempo.

De modo simplista, o método determina a significância estatística da tendência de aumento ou redução de uma variável ambiental ao longo do tempo, considerando o sinal da estatística  $S$  e o nível de confiança associado. A classificação dos resultados segue o critério: tendência “decreasing” para reduções significativas com probabilidade  $>95\%$ , “probably decreasing” para reduções prováveis (entre  $90\%$  e  $95\%$ ), “stable” para séries com variabilidade reduzida e ausência de tendência significativa (COV maior que 1 e confiança maior que  $90\%$ ), e “no trend” para séries sem correlação temporal definida (COV maior ou igual a 1 e confiança menor que  $90\%$ ).

Uma das principais vantagens deste método é o fato de não exigir pressupostos sobre a distribuição probabilística dos dados, diferentemente dos métodos paramétricos, o que o torna adequado para análises de dados que não seguem padrões convencionais, como a distribuição normal, e para séries que frequentemente apresentam valores discrepantes ou dados ausentes, condições comuns em estudos ambientais (SALVIANO et al., 2016).

Dessa forma, o teste de Mann-Kendall tem se consolidado como uma ferramenta de referência, amplamente empregada em estudos de avaliação de processos hidroquímicos, em diagnósticos de atenuação natural monitorada e em análises de eficácia de sistemas de remediação ambiental. Sua aplicabilidade é reforçada pela possibilidade de integração com Sistemas de Informação Geográfica (SIG) e modelos geoestatísticos, ampliando o potencial de análises integradas de áreas contaminadas e permitindo a associação entre a evolução temporal dos parâmetros e a distribuição espacial dos contaminantes.

Nesse contexto, os órgãos ambientais brasileiros têm reconhecido a importância da análise de tendências como ferramenta de apoio à avaliação de desempenho de áreas em monitoramento. O Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2025) ressalta que a interpretação da evolução temporal das concentrações de contaminantes constitui etapa essencial na gestão de áreas contaminadas, permitindo verificar se os resultados do monitoramento indicam condições de estabilidade, redução ou aumento da contaminação. Assim, tal avaliação subsidia decisões quanto à manutenção, ao aprimoramento ou ao encerramento das ações de remediação, bem como a verificação da eficácia dos processos de atenuação natural monitorada.

Assim, o uso de testes estatísticos, como o Mann-Kendall, tem se consolidado como prática complementar à interpretação hidrogeoquímica, fornecendo evidências quantitativas e

qualitativas sobre o comportamento das concentrações ao longo do tempo, em consonância com as diretrizes estabelecidas pela CETESB (DD nº 125/2021/E).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Histórico ambiental da área

Os estudos ambientais iniciaram-se com a realização de uma Avaliação Ambiental Preliminar, na qual foram verificados os documentos, obtidas as fotos aéreas pretéritas e realizada a visita técnica no local. Assim, a área foi classificada como Área Suspeita de Contaminação (AS) devido à presença de indícios de vazamentos e condições de piso adversas.

A partir disso, realizaram-se todos os procedimentos do GAC, descritos no tópico 3.2 deste trabalho. Sendo então realizados os estudos de Investigação Confirmatória e Avaliação de Risco à Saúde Humana (ARSH), nos quais apontaram para concentrações acima dos respectivos valores orientadores para benzeno, xileno, TPH e bário, além da constatação de resíduos oleosos em algumas das sondagens realizadas.

Diante desses resultados, foi conduzida uma Investigação Ambiental Detalhada Complementar, com o objetivo de delimitar as zonas impactadas e definir o modelo conceitual da área de estudo. Tal investigação subsidiou a atualização da ARSH e a elaboração do Projeto Básico de Remediação, que previu a implantação de um sistema de bombeamento e tratamento (Pump & Treat). O sistema operou, por aproximadamente um ano, visando à remoção da fase livre; além disso, houve o monitoramento mensal das concentrações de contaminantes dissolvidos.

Com a redução significativa da fase livre e o controle das fontes primárias, novas avaliações foram conduzidas para atualização da ARSH, contemplando a recomendação de continuidade dos monitoramentos, a fim de detectar eventuais alterações no comportamento da pluma e avaliar a ANM da área.

Assim, iniciaram-se os monitoramentos no local a fim de verificar as concentrações dos contaminantes e avaliar a eficácia do processo de atenuação natural monitorada na região.

#### 4.1.2 Caracterização da área de estudo

A área de estudo está predominantemente inserida no domínio da Formação Resende, pertencente aos Sedimentos Cenozoicos da Bacia de São Paulo, com menor influência, a sudeste, das rochas do Complexo Embu (RODRIGUEZ, 1998).

A Formação Resende é composta por depósitos de sistemas de leques aluviais associados a planícies fluviais entrelaçadas, constituídos por lamitos, arenitos e conglomerados intercalados, que se organizam em litofácies proximais e distais. Nos setores proximais, predominam conglomerados polimíticos e arenitos grosseiros intercalados com lamitos arenosos, enquanto, nas porções distais, observam-se arenitos e lamitos intercalados, associados a ambientes de rios entrelaçados. Essa unidade apresenta espessura estimada de cerca de 250 m e comportamento geotécnico compatível com colinas de vertentes suaves, conferindo-lhe baixa suscetibilidade a escorregamentos (GURGUEIRA, 2013; RODRIGUEZ, 1998).

Do ponto de vista hidrogeológico, a área é sustentada pelo Aquífero Resende, integrante do sistema sedimentar da Bacia de São Paulo. Trata-se de um aquífero livre a semiconfinado, de extensão local e produtividade média a baixa, constituído por lamitos arenosos e argilosos, localmente seixosos. O meio apresenta condutividade hidráulica reduzida, característica de materiais finos, o que condiciona um fluxo subterrâneo lento e um gradiente hidráulico suave, com direção predominante para sudoeste.

Em subsuperfície, podem ocorrer intercalações de camadas de menor permeabilidade e horizontes ferruginosos derivados da migração e reprecipitação de ferro, sendo esses indícios de variações redox naturais que contribuem para o potencial de atenuação biogeoquímica do sistema aquífero.

#### 4.1.3 Dados de campo

Durante os períodos de agosto de 2020 a setembro de 2024, foram avaliados 51 poços de monitoramento na área de estudo, sendo desses 37 poços instalados em nível raso (em profundidade até 6 metros), classificados como Nível A, e 14 poços em nível profundo (até 16 metros), considerados como Nível B.

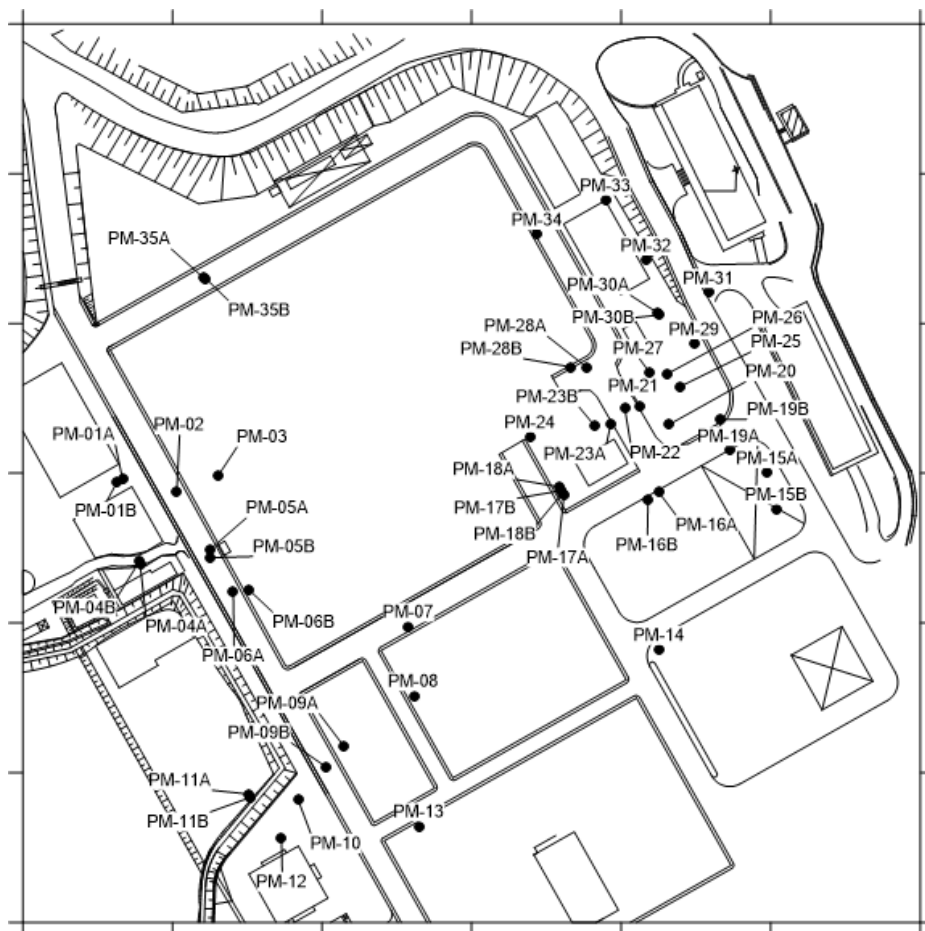
Durante as campanhas verificaram-se o nível d'água estático e as concentrações do composto benzeno nos poços de monitoramento, além dos parâmetros: oxigênio dissolvido (OD), nitrato, sulfato, ferro II ( $\text{Fe}^{+2}$ ), ferro III ( $\text{Fe}^{+3}$ ), metano, pH e potencial de oxirredução (ORP).

Tabela 2 - Dados dos poços de monitoramento avaliados no estudo.

| Poço de monitoramento | Cota topográfica (m) | Profundidade (m) | Nível do poço |
|-----------------------|----------------------|------------------|---------------|
| PM-04A                | 775,36               | 6,08             | A             |
| PM-04B                | 775,43               | 9,01             | B             |
| PM-05A                | 775,19               | 4                | A             |
| PM-05B                | 775,19               | 5,66             | B             |
| PM-09A                | 774,95               | 3,8              | A             |
| PM-09B                | 774,72               | 15,4             | B             |
| PM-15A                | 778,49               | 3,5              | A             |
| PM-15B                | 778,49               | 8                | B             |
| PM-16A                | 775,18               | 3,67             | A             |
| PM-16B                | 775,22               | 9                | B             |
| PM-17A                | 775,15               | 3,6              | A             |
| PM-17B                | 775,19               | 15               | B             |
| PM-19A                | 774,93               | 4,47             | A             |
| PM-19B                | 778,69               | 6,85             | B             |
| PM-23B                | 778,89               | 7,8              | B             |
| PM-24                 | 775,42               | 3,8              | A             |
| PM-30A                | 775,78               | 3,82             | A             |
| PM-30B                | 775,79               | 7,03             | B             |
| PM-35A                | 775,58               | 3,84             | A             |
| PM-35B                | 775,66               | 9,1              | B             |

Fonte: Adaptado de WALM (2024).

Figura 2 - Croqui de localização dos poços de monitoramento na área de estudo.



Fonte: Autoria própria (2025).

## 4.2 MÉTODOS

Para a execução deste trabalho, foram utilizados dados de campo da amostragem de água subterrânea de 51 poços de monitoramento, realizada pela empresa WALM Ambiente e Tecnologia Ltda., no período de agosto de 2020 a setembro de 2024. Os resultados foram avaliados para diversos parâmetros; contudo, o foco deste trabalho será particularmente o benzeno. Além disso, os dados físico-químicos e biogeoquímicos de todas as campanhas foram avaliados.

#### 4.2.1 Procedimento para Amostragem de Água Subterrânea

A amostragem da água subterrânea constitui uma etapa essencial para a caracterização da qualidade do aquífero e para a avaliação de possíveis impactos decorrentes de fontes de contaminação. Assim, durante o período de agosto de 2020 a setembro de 2024 foram realizadas 14 campanhas de amostragem de água subterrânea utilizando o método de baixa vazão.

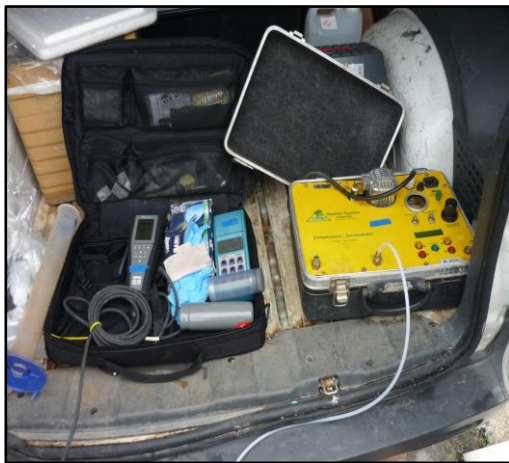
Os procedimentos adotados devem assegurar a representatividade hidroquímica das amostras e minimizar a introdução de vieses associados à coleta, ao acondicionamento e ao transporte. Dessa forma, todas as atividades de campo foram conduzidas de acordo com as recomendações da ABNT NBR 15495-3 (2017), da NBR 15847 (2010) e das diretrizes da CETESB (DD-038/2017/C), que estabelecem critérios técnicos para o monitoramento e amostragem de águas subterrâneas em áreas contaminadas.

Inicialmente, realizou-se a medição do nível d'água em todos os poços de monitoramento, utilizando medidor elétrico de interface ou sonda piezométrica devidamente calibrada. As leituras foram realizadas antes do início de qualquer bombeamento, visando determinar a profundidade da lâmina d'água e subsidiar o cálculo do volume necessário à purga. Com base nesses valores, estimou-se o volume de água armazenado na coluna do poço até a estabilização dos parâmetros físico-químicos. A purga dos poços teve por finalidade eliminar a água estagnada na tubulação, garantindo que a amostra representasse a água do aquífero adjacente à zona filtrante, e o procedimento foi conduzido por meio de bomba de baixa vazão. Ademais, durante a purga, foram monitorados in situ os parâmetros (nível d'água, pH, potencial de oxirredução, condutividade elétrica, temperatura, oxigênio dissolvido e turbidez) continuamente, com auxílio de sonda multiparâmetro. Considerou-se a estabilização dos parâmetros quando as variações entre três leituras consecutivas foram inferiores a  $\pm 0,2$  unidades para o pH,  $\pm 20$  mV para ORP,  $\pm 5$  % do valor medido para condutividade elétrica,  $\pm 10$  % do valor medido para temperatura e  $\pm 0,5$  °C para temperatura.

A coleta das amostras foi realizada imediatamente após a estabilização, em fluxo laminar contínuo e a baixa vazão, de modo a evitar a volatilização e a oxigenação excessiva. As amostras foram acondicionadas em frascos apropriados, previamente lavados e identificados, em conformidade com os requisitos de preservação química específicos de cada parâmetro. Em seguida, os frascos foram armazenados em caixas térmicas com gelo reciclável, mantendo-se a temperatura entre  $4 \pm 2$  °C até a entrega ao laboratório credenciado.

Os resultados laboratoriais dessas amostras permitiram avaliar a composição hidroquímica, identificar tendências de contaminação e subsidiar as interpretações hidrológicas durante as 14 campanhas realizadas.

Foto 1 - Equipamentos utilizados na amostragem de água subterrânea.



Fonte: WALM (2024).

Foto 2 - Equipamentos utilizados na amostragem de água subterrânea.



Fonte: WALM (2024).

#### 4.2.2 Monitoramento do nível d'água e dados de precipitação

De modo a melhor compreender o comportamento do meio subterrâneo local foram apresentados os níveis d'água médios por campanha e os índices mensais de precipitação acumulada para a região.

Os dados pluviométricos foram obtidos em consulta realizada ao Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), sendo considerada como referência a estação meteorológica automática “São Paulo – Mirante de Santana – A 701”.

Tais dados foram avaliados junto às informações de profundidade do nível d'água, obtidas durante as campanhas de monitoramento realizadas de agosto de 2020 até setembro de 2024.

#### 4.2.3 Teste Mann-Kendall

A partir dos resultados das concentrações de benzeno avaliou-se a tendência das concentrações através do Teste Mann-Kendall. Para tal análise utilizou-se a planilha de cálculo GSI Mann-Kendall Tool Kit, elaborada pela GSI Inc. (CONNOR et al., 2012). Como resultado da análise, podem ser determinados os três seguintes cenários gerais: tendência de redução de concentrações, tendência de aumento de concentrações, ou ausência de tendência.

Para avaliação das concentrações de benzeno, utilizaram-se dados de concentrações acima do valor orientador de poços de monitoramento. Para isso, considerou-se um valor orientador de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , conforme DD nº 38/2017/C (CETESB, 2017), além da seleção de poços em que foi registrada reincidência da contaminação em mais de 4 campanhas consecutivas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 RESULTADOS

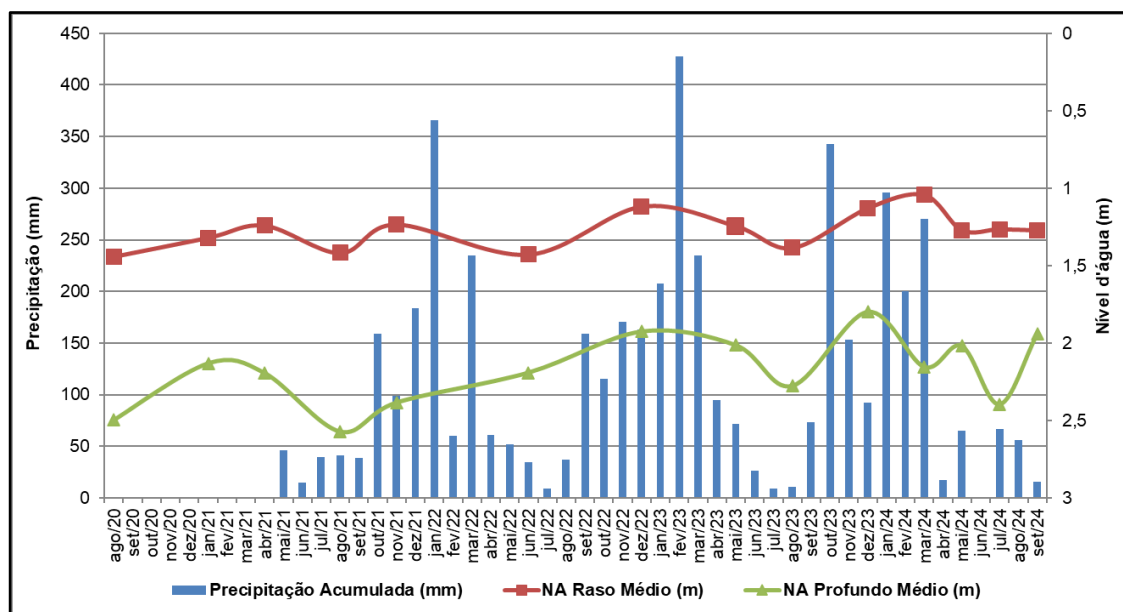
#### 5.1.1 Precipitação

A precipitação é um dos principais fatores de controle da flutuação do nível d'água subterrâneo, influenciando diretamente os processos de recarga do aquífero e, consequentemente, a variação temporal do nível freático. A compreensão desse comportamento é essencial para correlacionar as oscilações do nível d'água com o comportamento de contaminantes dissolvidos e com possíveis variações nas condições redox da zona saturada.

Conforme apresentado na Figura 3, que ilustra a variação da precipitação acumulada mensal entre agosto de 2020 e setembro de 2024, observou-se comportamento típico do regime pluviométrico regional, com maiores volumes precipitados entre outubro e março e redução acentuada entre abril e setembro. Os picos de precipitação registrados ao longo do período corresponderam aos meses de janeiro de 2022 (366,2 mm), fevereiro de 2023 (428 mm), outubro de 2023 (343 mm) e janeiro de 2024 (296 mm), refletindo os eventos de maior intensidade pluviométrica do intervalo analisado. Em contrapartida, os menores índices foram observados nos meses secos, com destaque para junho de 2022 (34,2 mm), julho de 2023 (9 mm) e junho de 2024 (0,6 mm).

A flutuação do nível d'água médio acompanhou, de modo geral, a tendência imposta pelo regime pluviométrico. O nível raso médio variou entre 1,0 m e 1,4 m, enquanto o nível profundo médio oscilou entre 1,8 m e 2,6 m ao longo do período analisado. Em períodos de maior precipitação, especialmente nos meses de verão, observou-se leve elevação do nível d'água, o que é possível indicativo da recarga direta do aquífero, enquanto, nos períodos de estiagem, o rebaixamento foi mais pronunciado, refletindo menor reposição hídrica.

Figura 3 - Distribuição dos valores médios das precipitações médias mensais do período compreendido entre agosto de 2020 e setembro de 2024.



Fonte: Autoria própria (2025).

### 5.1.2 Caracterização da área fonte

Durante o período de agosto de 2020 a setembro de 2024 foram realizadas 14 campanhas de monitoramento da qualidade da água subterrânea, em 51 poços de monitoramento, sendo 37 em nível raso e 14 em nível profundo. A área de estudo apresentou uma distribuição heterogênea das concentrações de benzeno, permitindo identificar os pontos que registraram as maiores concentrações observadas ao longo do período monitorado (Tabela 3).

Os resultados indicaram que os poços PM-20, PM-26, PM-27 e PM-29 apresentaram as maiores concentrações de benzeno, com valores que, em diversas campanhas, ultrapassaram o valor orientador de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , conforme estabelecido pela Decisão de Diretoria nº 125/2021/E da CETESB (2021). As concentrações máximas foram registradas principalmente entre a 3ª e 5ª campanhas, destacando-se os valores de  $5.919,8 \text{ mg L}^{-1}$  no PM-20 e  $5.719,8 \text{ mg L}^{-1}$  no PM-27.

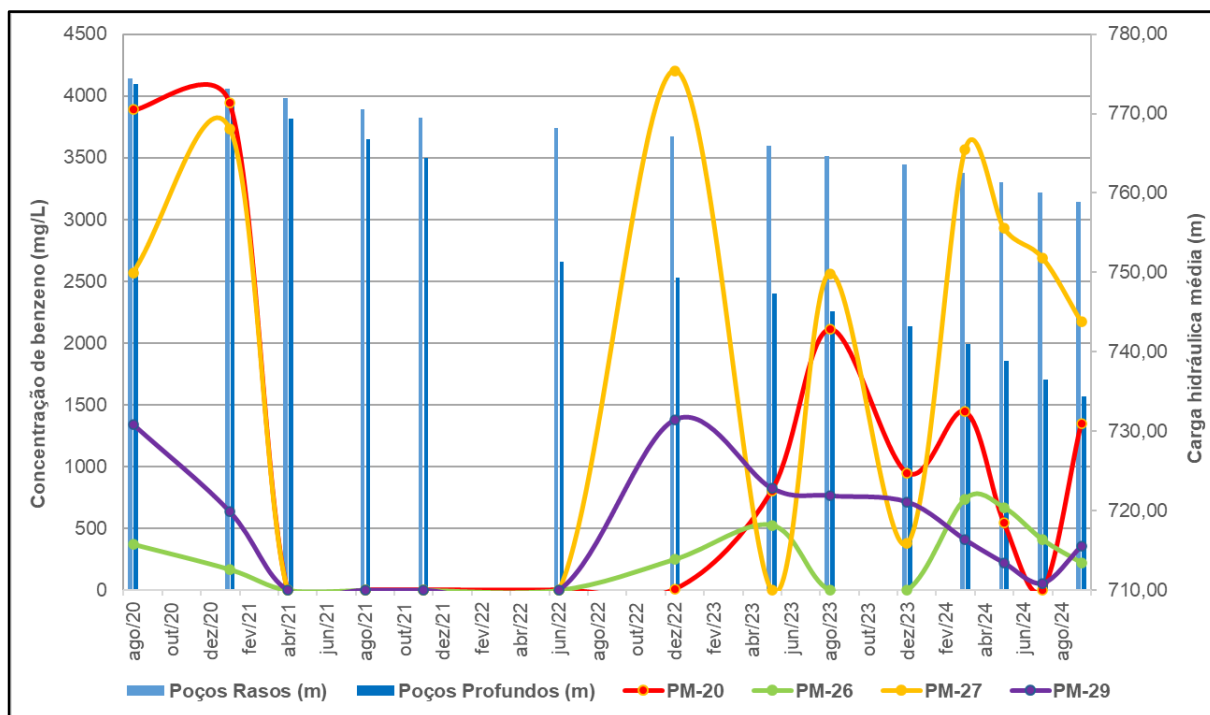
Nos poços PM-01A, PM-02 e PM-16A, as concentrações permaneceram inferiores ou próximas ao limite de detecção na maior parte das campanhas, com elevações pontuais observadas em algumas amostragens. Já os poços PM-22, PM-25, PM-30B e os demais pontos

incluídos na tabela apresentaram concentrações inferiores, com variações discretas ao longo do monitoramento.

Além disso, as concentrações de benzeno oscilaram ao longo das campanhas, com picos mais expressivos entre abril e novembro de 2021 (3ª a 5ª campanhas) e valores reduzidos nas campanhas subsequentes, embora ainda superiores ao valor orientador em diversos poços. No PM-20, as concentrações permaneceram acima de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  em praticamente todas as campanhas até o final de 2024. Enquanto o PM-27 apresentou variação de  $168 \text{ mg L}^{-1}$  a  $5.719,8 \text{ mg L}^{-1}$ , o PM-26 registrou concentrações de  $151 \text{ mg L}^{-1}$  a  $738 \text{ mg L}^{-1}$ . No PM-29, as concentrações oscilaram entre  $57,3 \text{ mg L}^{-1}$  e  $2.526,3 \text{ mg L}^{-1}$ , com picos observados nas campanhas intermediárias.

A Figura 4 apresenta a variação temporal das concentrações de benzeno nos poços PM-20, PM-26, PM-27 e PM-29, evidenciando as flutuações ao longo das 14 campanhas e permitindo a comparação entre as concentrações e as respectivas cargas hidráulicas observadas nos poços rasos e profundos.

Figura 4 - Distribuição dos valores médios das precipitações médias mensais do período compreendido entre agosto de 2020 e setembro de 2024



Fonte: Autoria própria (2025).

Tabela 3 - Resultados de benzeno (em mg L<sup>-1</sup>) de poços de monitoramento com maiores reincidências de concentrações acima do VO.

| Poço                | PM-01A | PM-02  | PM-16A | PM-20  | PM-22  | PM-25  | PM-26  | PM-27  | PM-29  | PM-30B |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Campanha            |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| <b>1C (Ago/20)</b>  | < 1,00 | 13,48  | 619,69 | 3888,4 | 1,2    | < 1,00 | 371,62 | 2569,6 | 1339,2 | 28,46  |
| <b>2C (Jan/21)</b>  | < 1,00 | 22,01  | 610,23 | 3941,6 | < 1,00 | < 1,00 | 168,04 | 3730,8 | 633,93 | 39,48  |
| <b>3C (Abr/21)</b>  | < 1,00 | 15,17  | 287,99 | 5919,8 | 3,87   | < 1,00 | 295,76 | 5719,8 | 1669,2 | 16,03  |
| <b>4C (Ago/21)</b>  | 18,69  | 4,36   | 335,63 | 1297,3 | < 1,00 | < 1,00 | 207,12 | 3373,1 | 1051,1 | < 1,00 |
| <b>5C (Nov/21)</b>  | 346,00 | < 1,00 | < 1,00 | 4382,6 | < 1,00 | < 1,00 | 151,98 | 3039,3 | 2526,3 | 16,08  |
| <b>6C (Jun/22)</b>  | 23,43  | 14,64  | 218,09 | 274,75 | 13,34  | 40,35  | 195,41 | 1990,6 | 623,30 | 36,61  |
| <b>7C (Dez/22)</b>  | 1,88   | 12,42  | 59,63  | 6,43   | < 1,00 | < 1,00 | 250,06 | 4201,9 | 1377,3 | 7,6    |
| <b>8C (Mai/23)</b>  | < 1,00 | -      | 49,57  | 803,42 | < 1,00 | < 1,00 | 526,31 | < 1,00 | 824,21 | < 1,00 |
| <b>9C (Ago/23)</b>  | < 1,00 | -      | 50,9   | 2112,1 | < 1,00 | 4,66   | < 1,00 | 2560,5 | 763,8  | < 1,00 |
| <b>10C (Dez/23)</b> | < 1,00 | -      | 49,29  | 948,5  | -      | < 1,00 | < 1,00 | 378,55 | 713,56 | < 1,00 |
| <b>11C (Mar/24)</b> | < 1,00 | -      | 73,89  | 1445,1 | < 1,00 | < 1,00 | 738,27 | 5366,4 | 407,45 | < 1,00 |
| <b>12C (Mai/24)</b> | < 1,00 | -      | 51,46  | 545,37 | < 1,00 | < 1,00 | 668,4  | 2927,4 | 222,01 | 3,9    |
| <b>13C (Jul/24)</b> | < 1,00 | -      | 43,41  | < 1,00 | < 1,00 | < 1,00 | 408,85 | 2686,9 | 57,31  | < 1,00 |
| <b>14C (Set/24)</b> | < 1,00 | -      | 72,1   | 1351,7 | < 1,00 | < 1,00 | 224,01 | 2171,4 | 354,16 | 5,02   |

Fonte: WALM (2024).

Legenda: Poço - Poço de monitoramento / C - Campanha de amostragem / (-) - Não amostrado.

### 5.1.3 Indicadores Biogeoquímicos

Conforme mencionado anteriormente, no item 4, a fim de verificar a eficácia da atenuação natural monitorada na área, também foram analisados os parâmetros indicativos de processos de degradação no meio, sendo estes: Oxigênio Dissolvido, Nitrato, Ferro II, Fe III, Razão de Fe II e Fe III, Sulfato, Metano, Potencial hidrogênio (pH) e Potencial de Oxirredução (ORP).

#### *5.1.3.1 Oxigênio dissolvido*

Ao longo das 14 campanhas de monitoramento, realizadas entre agosto de 2020 (1ª campanha) e setembro de 2024 (14ª campanha), observou-se uma expressiva variação temporal e espacial nas concentrações de oxigênio dissolvido (OD) nas águas subterrâneas, refletindo a dinâmica redox do aquífero e a evolução dos processos biogeoquímicos associados à atenuação natural dos compostos orgânicos presentes na área.

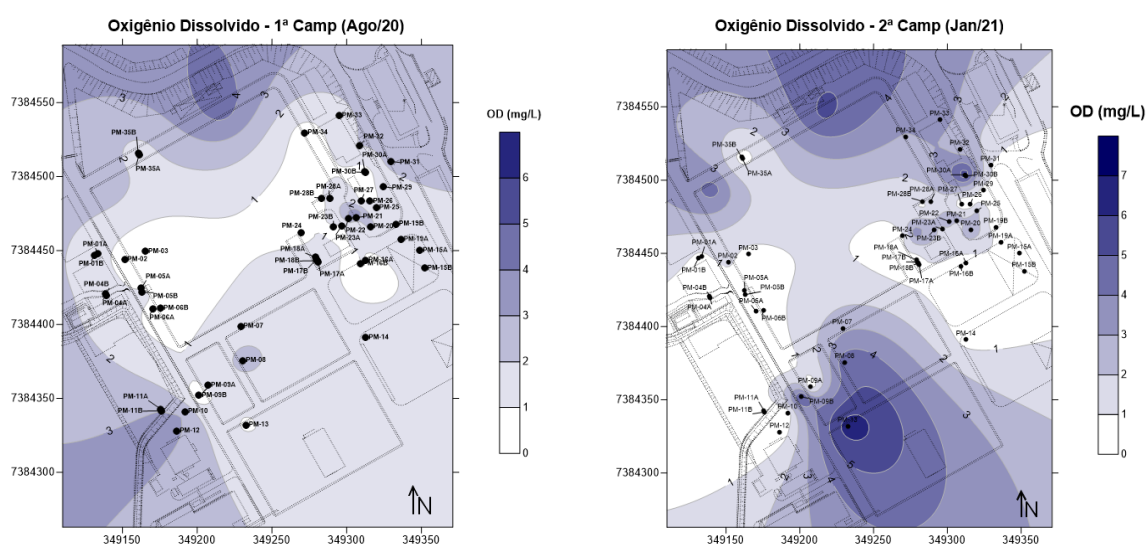
Nos estágios iniciais do monitoramento (1ª a 3ª campanhas), os valores de OD apresentaram-se predominantemente elevados, com concentrações superiores a 5 mg L<sup>-1</sup> em porções do terreno próximas aos poços PM-28B, PM-21 e PM-19B, indicando condições mais oxidantes e sugerindo predomínio de respiração aeróbica ativa, possivelmente associada a pulsos recentes de recarga. A presença de concentrações acima de 6 mg L<sup>-1</sup> em agosto de 2020 e janeiro de 2021 reforçou a influência direta do regime pluviométrico sobre o aporte de oxigênio na zona saturada, especialmente nas porções centrais e no nordeste da área.

A partir das 4ª e 5ª campanhas (ago/21 e nov/21), verificou-se uma redução expressiva das concentrações de OD, com valores geralmente inferiores a 2 mg L<sup>-1</sup> em grande parte da área monitorada. Essa diminuição apontou para um consumo progressivo de oxigênio dissolvido pelos processos de oxidação da matéria orgânica e degradação de hidrocarbonetos, marcando a transição de um ambiente predominantemente oxidante para condições subóxicas ou anóxicas. Essa tendência de depleção foi particularmente evidente nas zonas correspondentes ao eixo da pluma dissolvida, nas proximidades dos poços PM-16B, PM-17B, PM-18B e PM-21, onde a atividade microbiana consumidora de oxigênio tende a ser mais intensa.

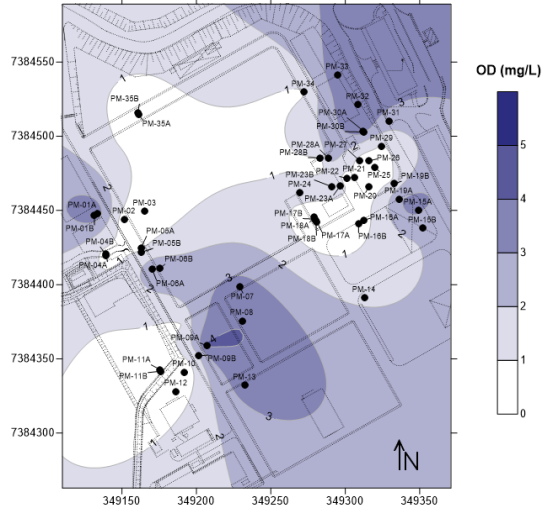
Entre as campanhas subsequentes (6<sup>a</sup> a 10<sup>a</sup>), as concentrações mantiveram-se majoritariamente baixas, com valores típicos entre 0,5 e 2,5 mg L<sup>-1</sup>. Essa estabilidade relativa sugeriu que o sistema atingiu um estado de equilíbrio redox, compatível com uma condição de atenuação natural, na qual os processos anaeróbios, como a redução de ferro e de sulfato e a produção de metano, ocorrem mais no ambiente subterrâneo. Contudo, pequenas flutuações espaciais, especialmente em torno dos poços PM-05B, PM-09B e PM-35B, indicaram aportes pontuais de oxigênio, possivelmente decorrentes de recarga sazonal ou de heterogeneidades hidrogeológicas locais.

Nas campanhas mais recentes (11<sup>a</sup> a 14<sup>a</sup>), notou-se uma discreta recuperação dos teores de OD, com valores atingindo até 4 mg L<sup>-1</sup> em pontos localizados, como PM-35A, PM-33 e PM-14. Essa retomada sugere a ocorrência de condições de maior infiltração e de renovação parcial da água subterrânea, favorecendo o restabelecimento de regiões oxidantes em setores marginais da pluma. Entretanto, a persistência de baixos valores (< 1 mg L<sup>-1</sup>) nas porções centrais e no sudeste (próximas aos poços PM-16B, PM-17A e PM-21) indica a manutenção de um ambiente predominantemente redutor, compatível com o consumo contínuo de oxigênio pelos processos microbiológicos de degradação natural.

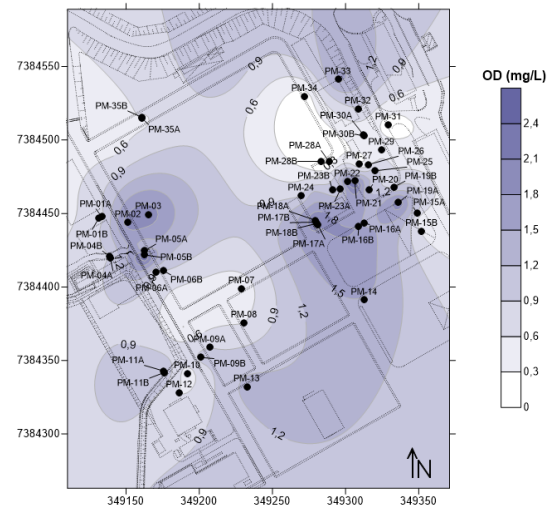
Figura 5 - Concentrações de oxigênio dissolvido (em mg L<sup>-1</sup>) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.



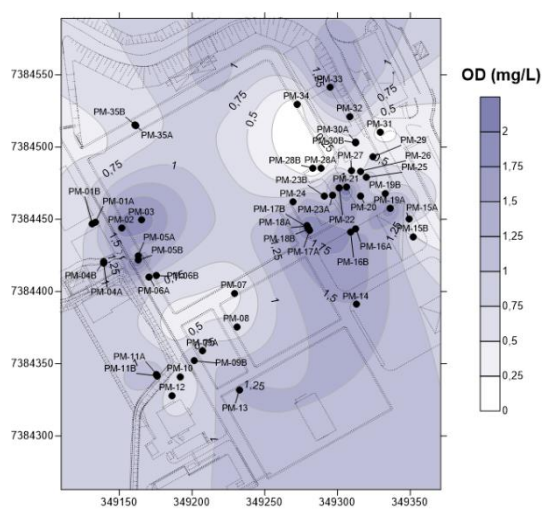
Oxigênio Dissolvido - 3ª Camp (Abr/21)



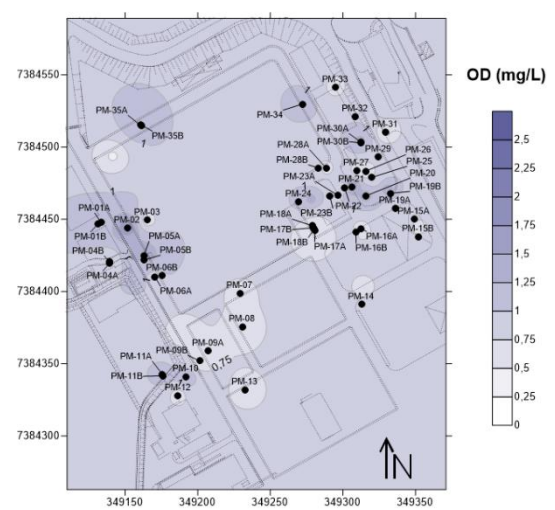
Oxigênio Dissolvido - 4ª Camp (Ago/21)



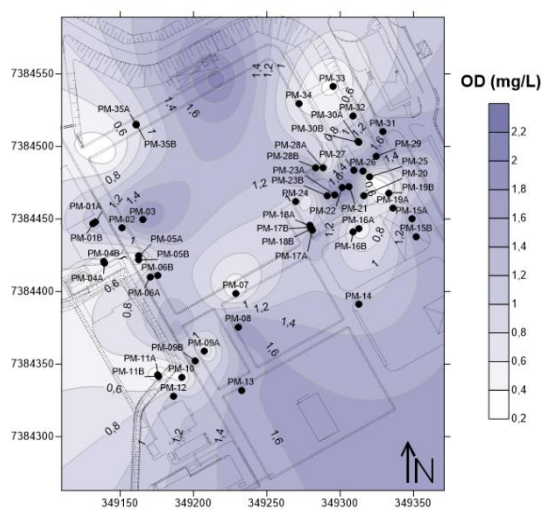
Oxigênio Dissolvido - 5ª Camp (Nov/21)



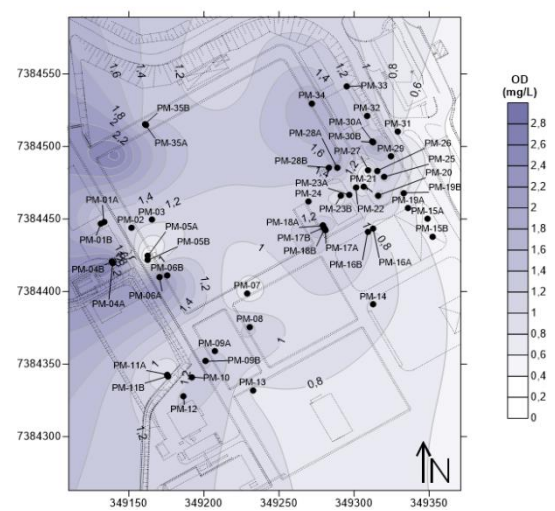
Oxigênio Dissolvido - 6ª Camp (Jun/22)

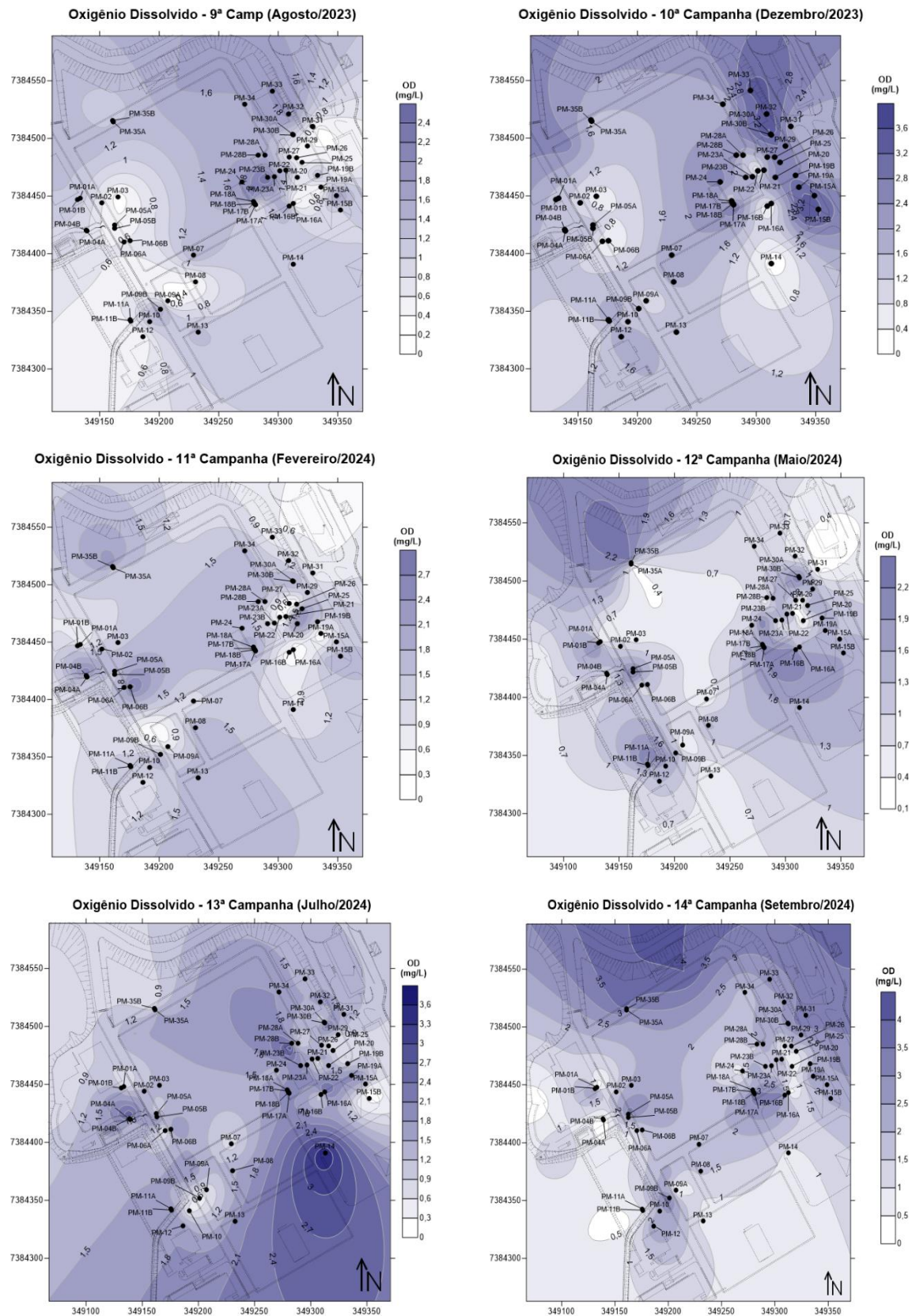


Oxigênio Dissolvido - 7ª Camp (Dez/22)



Oxigênio Dissolvido - 8ª Camp (Maio/2023)





Fonte: Adaptado de WALM (2024).

### 5.1.3.2 Potencial hidrogeniônico (pH)

As variações de pH registradas ao longo das quatorze campanhas de monitoramento, realizadas entre agosto de 2020 e setembro de 2024, evidenciaram um comportamento predominantemente neutro a levemente ácido no aquífero investigado, com valores variando entre 4,0 e 9,3. Essa ampla faixa de variação reflete, simultaneamente, a heterogeneidade hidrogeoquímica do meio e as transformações biogeoquímicas decorrentes dos processos de atenuação natural. Em particular, oscilações em direção a valores mais ácidos tendem a ser associadas ao consumo de aceptores de elétrons e à produção de espécies intermediárias durante a degradação de compostos orgânicos, enquanto valores próximos à neutralidade sugerem relativa estabilização das condições redox ou influência de recarga recente. Dessa forma, as flutuações observadas no pH, quando analisadas em conjunto com os demais parâmetros biogeoquímicos, contribuem para a interpretação integrada da evolução das condições redox e dos mecanismos de biodegradação atuantes no sistema aquífero. Nas campanhas iniciais (1ª a 3ª campanhas), as concentrações tenderam a valores próximos à neutralidade, com pH variando majoritariamente entre 6,0 e 7,2 em grande parte da área, destacando-se zonas pontualmente mais ácidas ( $\text{pH} < 5,5$ ) próximas aos poços PM-10 e PM-23A. Essa condição levemente ácida nas áreas centrais e sudoeste poderia estar relacionada à oxidação inicial de compostos orgânicos e à dissolução de dióxido de carbono gerado pela biodegradação aeróbica, fenômeno comum nas fases iniciais de consumo de oxigênio.

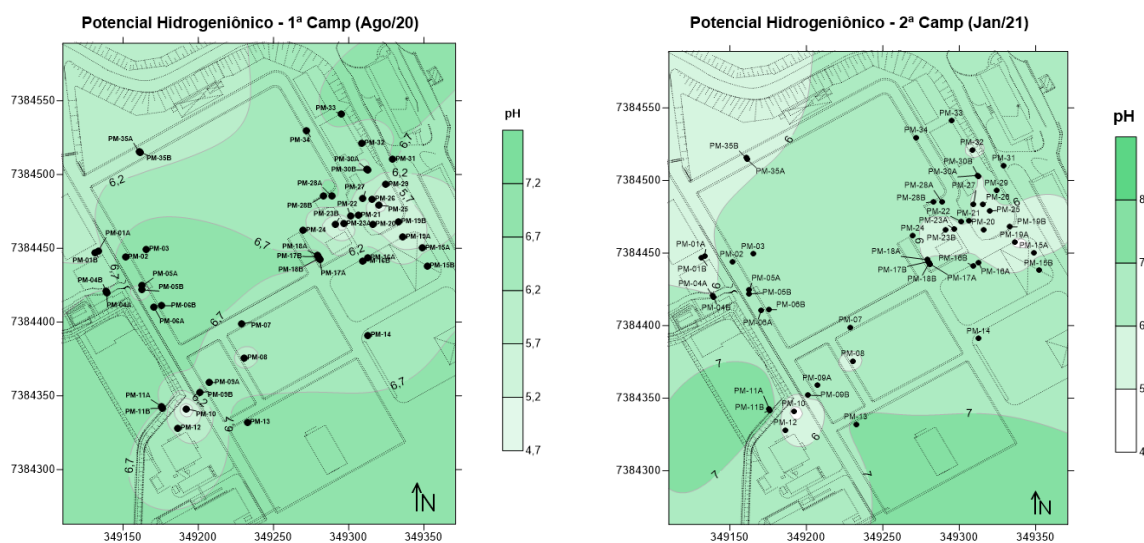
Entre a 4ª e a 6ª campanha (ago/21 a jun/22), observou-se uma leve tendência à redução do pH em diversos pontos, especialmente na porção sudoeste da área (PM-09A, PM-10 e PM-12), onde os valores atingiram faixas entre 4,0 e 5,0. Essa acidificação sugere um avanço de processos redutores, como a degradação anaeróbica de hidrocarbonetos via redução de ferro e sulfato, os quais liberam íons  $\text{H}^+$  e promovem diminuição local do pH. Ao mesmo tempo, na porção nordeste, foram observados valores ligeiramente mais elevados (pH entre 6,5 e 7,5), indicando a heterogeneidade espacial dos processos de degradação e a coexistência de zonas oxidantes e redutoras no sistema.

Durante o intervalo compreendido entre a 7ª e a 10ª campanha (dez/22 a dez/23), o pH apresentou estabilidade relativa, com a maioria dos valores oscilando entre 6,0 e 7,0. Ressaltou-se, entretanto, a persistência de pH moderadamente ácido ( $< 6,0$ ) em pontos específicos (PM-

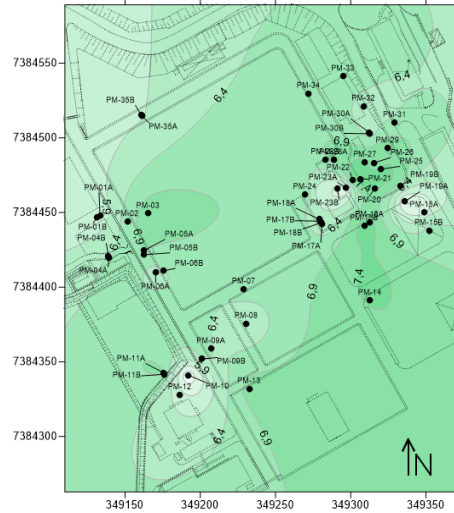
10, PM-19A e PM-23A), indicando regiões de maior atividade microbiana e degradação ativa da fração dissolvida de compostos orgânicos voláteis.

Nas campanhas mais recentes (11<sup>a</sup> a 14<sup>a</sup> campanhas), observou-se leve aumento dos valores de pH, especialmente nos setores centrais e no nordeste da área (PM-03, PM-05A/B, PM-24, PM-28B e PM-33), atingindo valores entre 6,5 e 8,5. Essa elevação gradual sugere a atenuação progressiva dos processos ácidos de degradação e o restabelecimento de condições mais neutras, possivelmente associadas à redução da carga orgânica disponível. Pontualmente, valores mais elevados ( $\text{pH} > 8,0$ ), como observados no PM-05A e PM-33 na 14<sup>a</sup> campanha, poderiam refletir regiões alcalinas geradas por processos de desnitrificação e metanogênese, que consomem íons  $\text{H}^+$  e elevam o pH local.

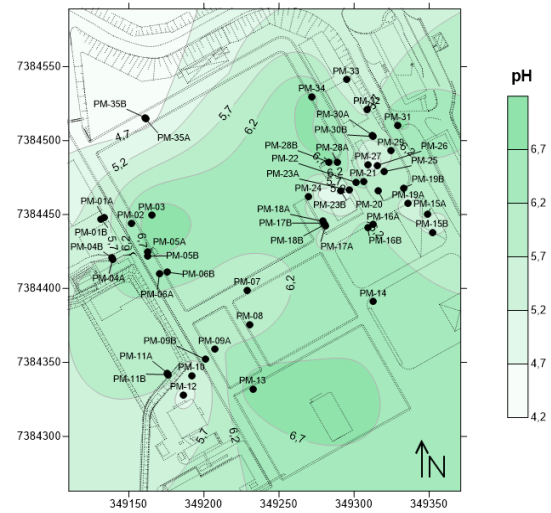
Figura 6 - Concentrações de pH verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.



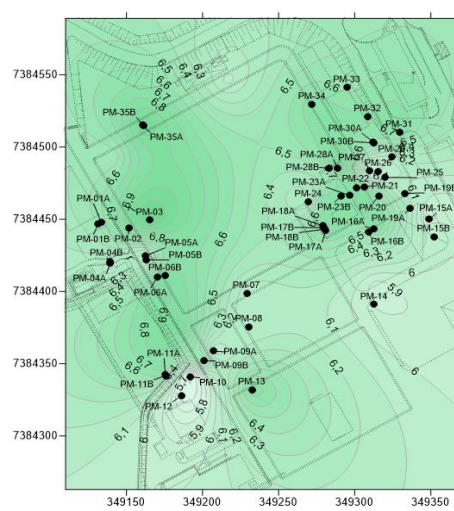
Potencial Hidrogeniônico - 3ª Camp (Abr/21)



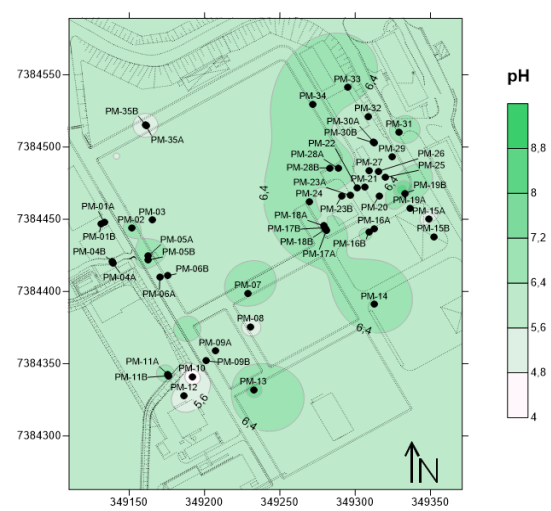
Potencial Hidrogeniônico - 4ª Camp (Ago/21)



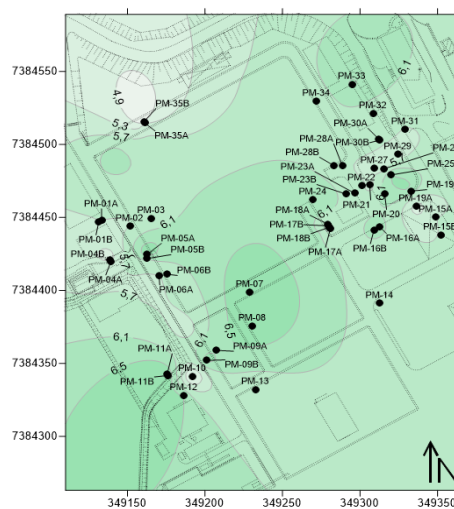
Potencial Hidrogeniônico - 5ª Camp (Nov/21)



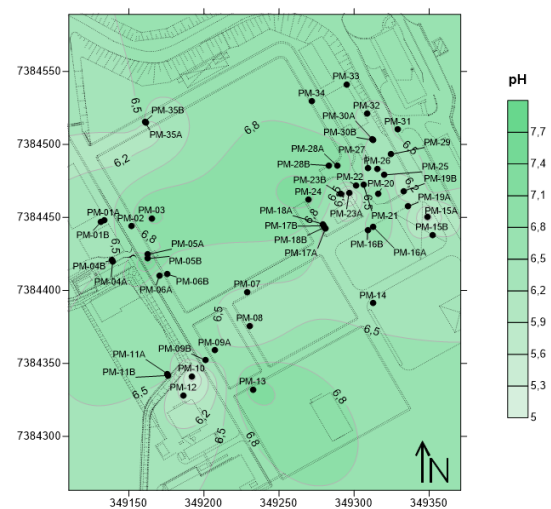
Potencial Hidrogeniônico - 6ª Camp (Jun/22)



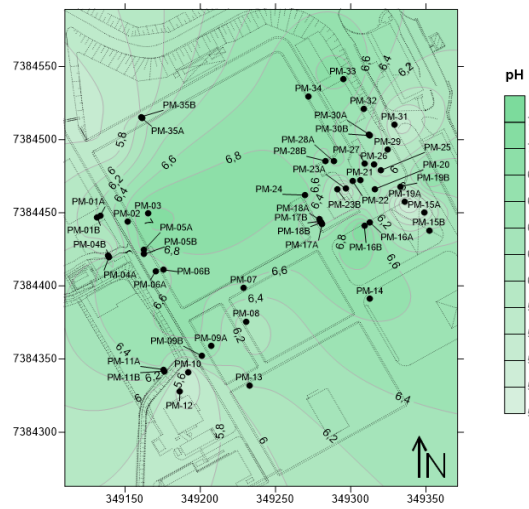
Potencial Hidrogeniônico - 7ª Camp (Dez/22)



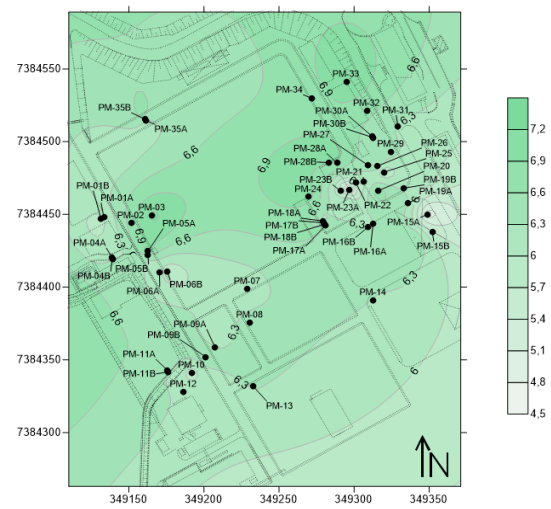
Potencial Hidrogeniônico - 8ª Camp (Maio/2023)



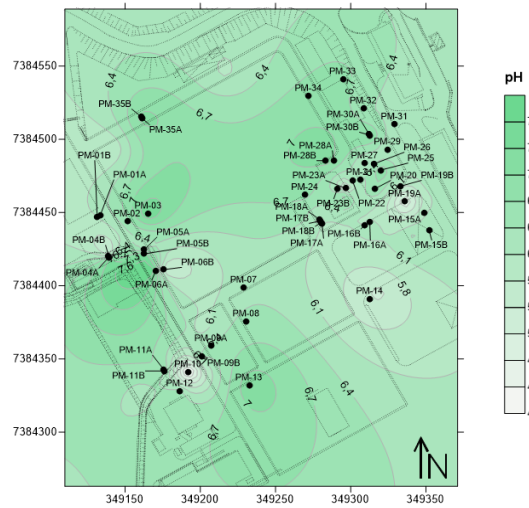
Potencial Hidrogeniônico - 9ª Camp (Agosto/2023)



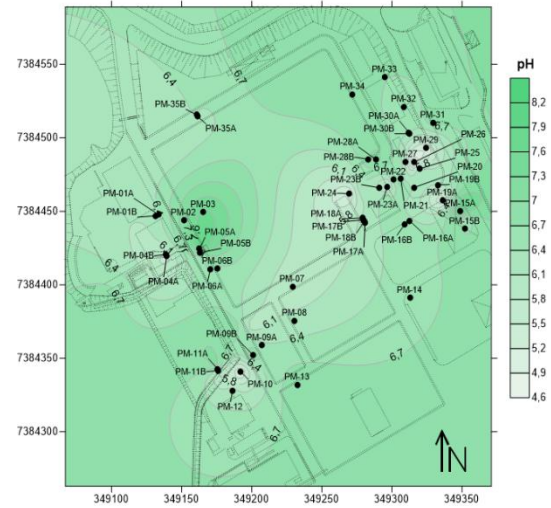
Potencial Hidrogeniônico - 10ª Campanha (Dezembro/2023)



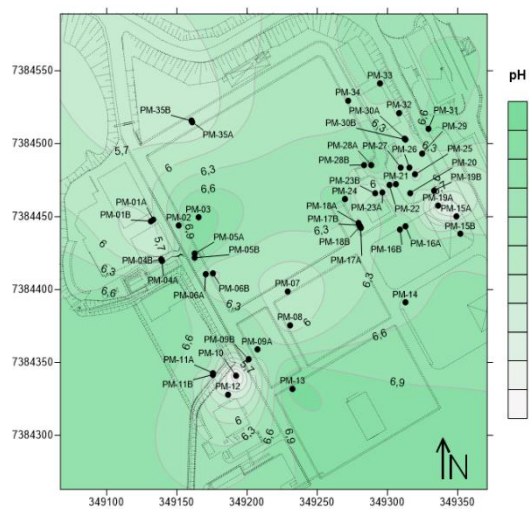
Potencial Hidrogeniônico - 11ª Campanha (Fevereiro/2024)



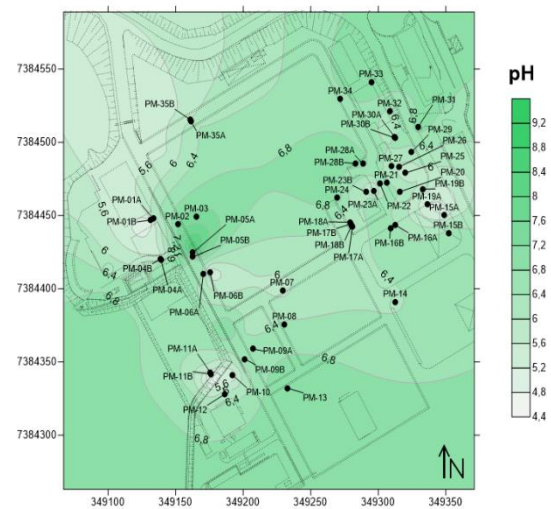
Potencial Hidrogeniônico - 12ª Campanha (Maio/2024)



Potencial Hidrogeniônico - 13ª Campanha (Julho/2024)



Potencial Hidrogeniônico - 14ª Campanha (Setembro/2024)



Fonte: Adaptado de WALM (2024).

### 5.1.3.3 Potencial de Oxirredução

O potencial de oxirredução (ORP) apresentou ampla variabilidade espacial e temporal ao longo das quatorze campanhas de monitoramento, refletindo as flutuações nas condições redox do aquífero e evidenciando a influência direta dos processos biogeoquímicos associados à biodegradação dos compostos orgânicos presentes na pluma dissolvida. As oscilações observadas no ORP sugerem a coexistência de zonas mais oxidantes, frequentemente relacionadas à influência de recarga recente ou maior disponibilidade de aceptores eletrônicos, e de regiões predominantemente redutoras, vinculadas ao consumo progressivo de oxigênio e nitrato e ao predomínio subsequente de processos de ferro-redução, sulfato-redução e metanogênese. A interpretação integrada desses valores, em conjunto com os demais parâmetros biogeoquímicos, permite compreender de forma mais robusta a dinâmica redox do sistema aquífero e os mecanismos naturais de degradação atuantes na atenuação da massa dissolvida de benzeno.

De modo geral, os valores oscilaram entre aproximadamente  $-180$  mV e  $+380$  mV, abrangendo desde condições reduzidas até fortemente oxidantes. Nas campanhas iniciais (1ª a 3ª campanhas), observou-se comportamento heterogêneo, com áreas pontuais apresentando valores negativos (indicativos de ambiente redutor) em poços próximos às regiões fonte, como PM-05A, PM-09A, PM-11A/B e PM-12, contrastando com setores mais oxidantes a jusante, como os poços PM-19A/B, PM-22, PM-25 e PM-30A/B. Essa diferenciação espacial evidenciou a coexistência de zonas com distintos estágios de consumo de aceptores eletrônicos.

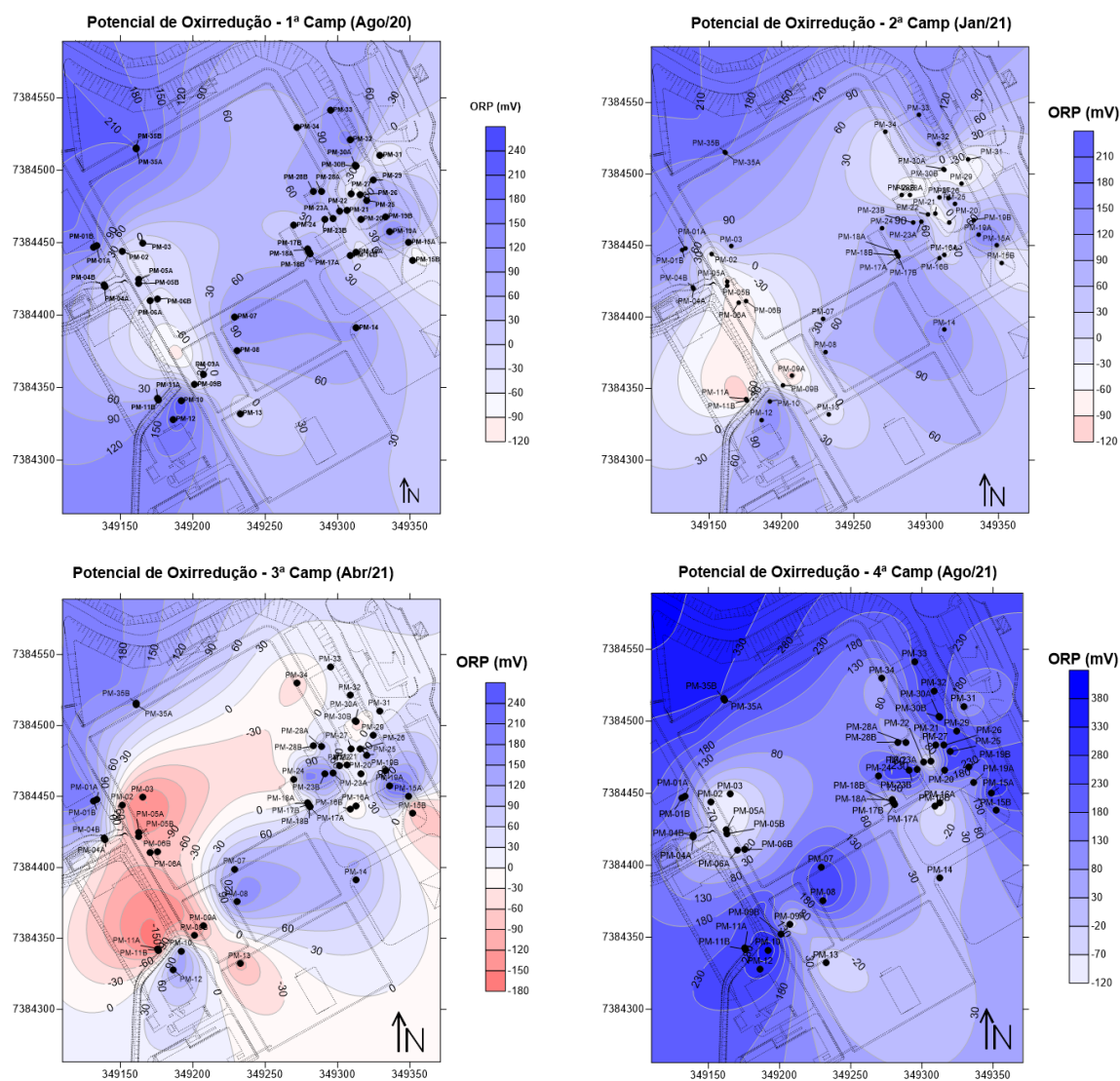
Entre as 4ª e 6ª campanhas, notou-se aumento geral dos valores de ORP, especialmente nos setores centrais e a montante da pluma, atingindo até  $+300$  mV, sugerindo um aumento da oxigenação local. Entretanto, nas porções intermediárias e a montante próximo aos poços PM-05 e PM-06, persistiram valores mais baixos, compatíveis com condições de ferro-redução ou sulfato-redução, indicando que a degradação anaeróbia ainda predominava nessas áreas de maior carga orgânica.

A partir da 7ª até a 10ª campanha, o cenário redox evolui para a predominância de condições oxidantes em quase toda a área de estudo, apresentando valores positivos e elevados de ORP (até  $+340$  mV). Esse padrão coincidiu com o aumento progressivo do oxigênio dissolvido, sugerindo maior recarga e mistura de águas mais oxigenadas, sobretudo durante períodos chuvosos. As áreas anteriormente mais redutoras (regiões próximas ao PM-09A/B,

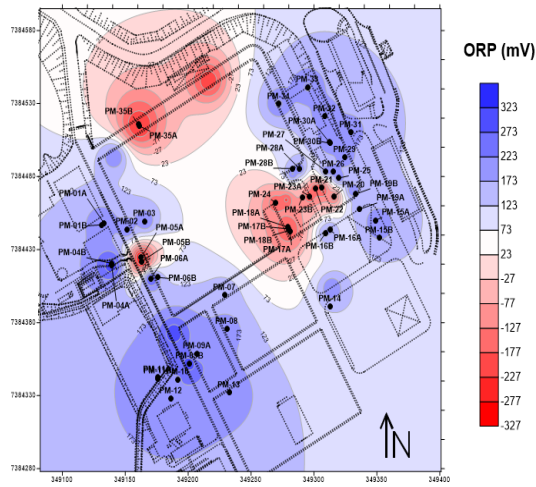
PM-11A/B e PM-12) apresentaram recuperação gradual dos potenciais redox, sendo um indicativo da dissipação da fração mais biodegradável do contaminante.

Nas campanhas 11<sup>a</sup> a 14<sup>a</sup>, observou-se estabilização do padrão oxidante, com valores predominantemente positivos, variando entre +70 e +320 mV, e distribuição espacial relativamente homogênea, devido à ausência de zonas com potenciais negativos expressivos, indicando que a atividade biogeoquímica anaeróbica diminuiu consideravelmente. Essa tendência, somada ao comportamento dos parâmetros complementares (OD e pH próximos da neutralidade), reforçou a evolução do sistema para um estado de equilíbrio oxidativo, consistente com fase avançada de atenuação natural monitorada.

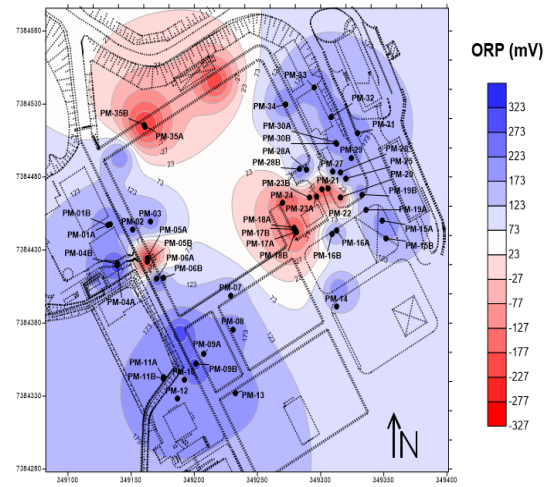
Figura 7 - Concentrações do potencial de oxirredução (em MRV) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.



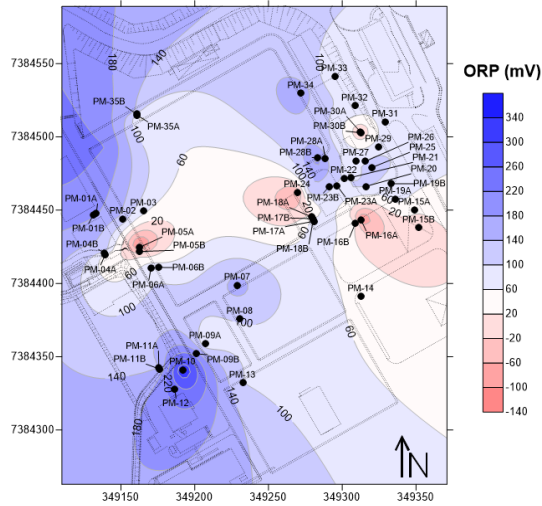
Potencial de Oxirredução - 5ª Camp (Nov/21)



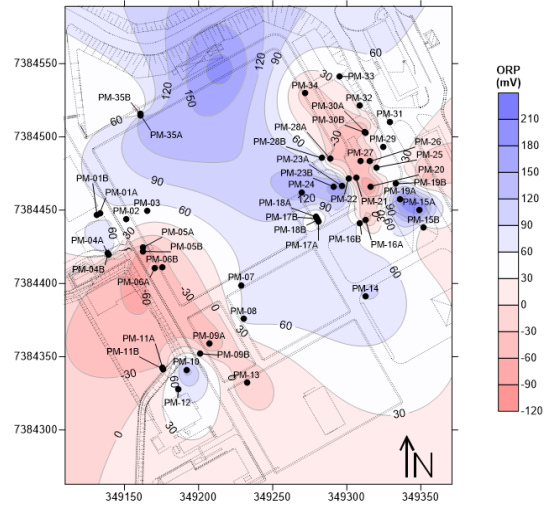
Potencial de Oxirredução - 6ª Camp (Nov/21)



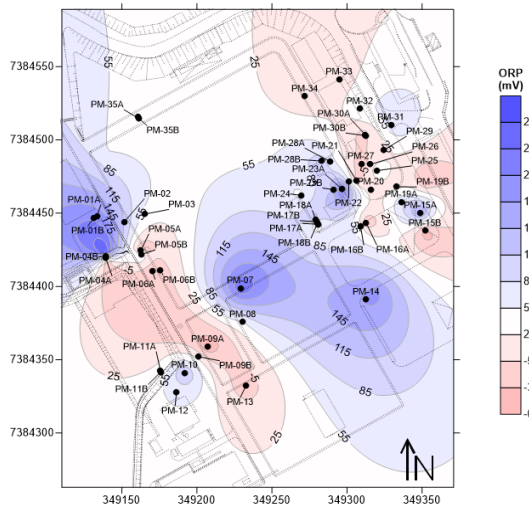
ORP - 7ª Camp (Dez/22)



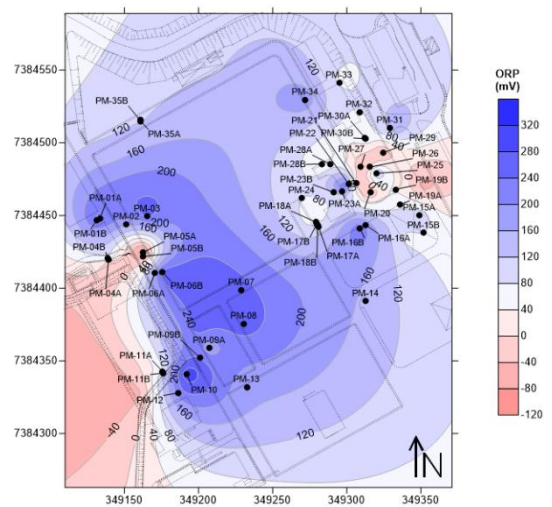
ORP - 8ª Camp (Maio/2023)

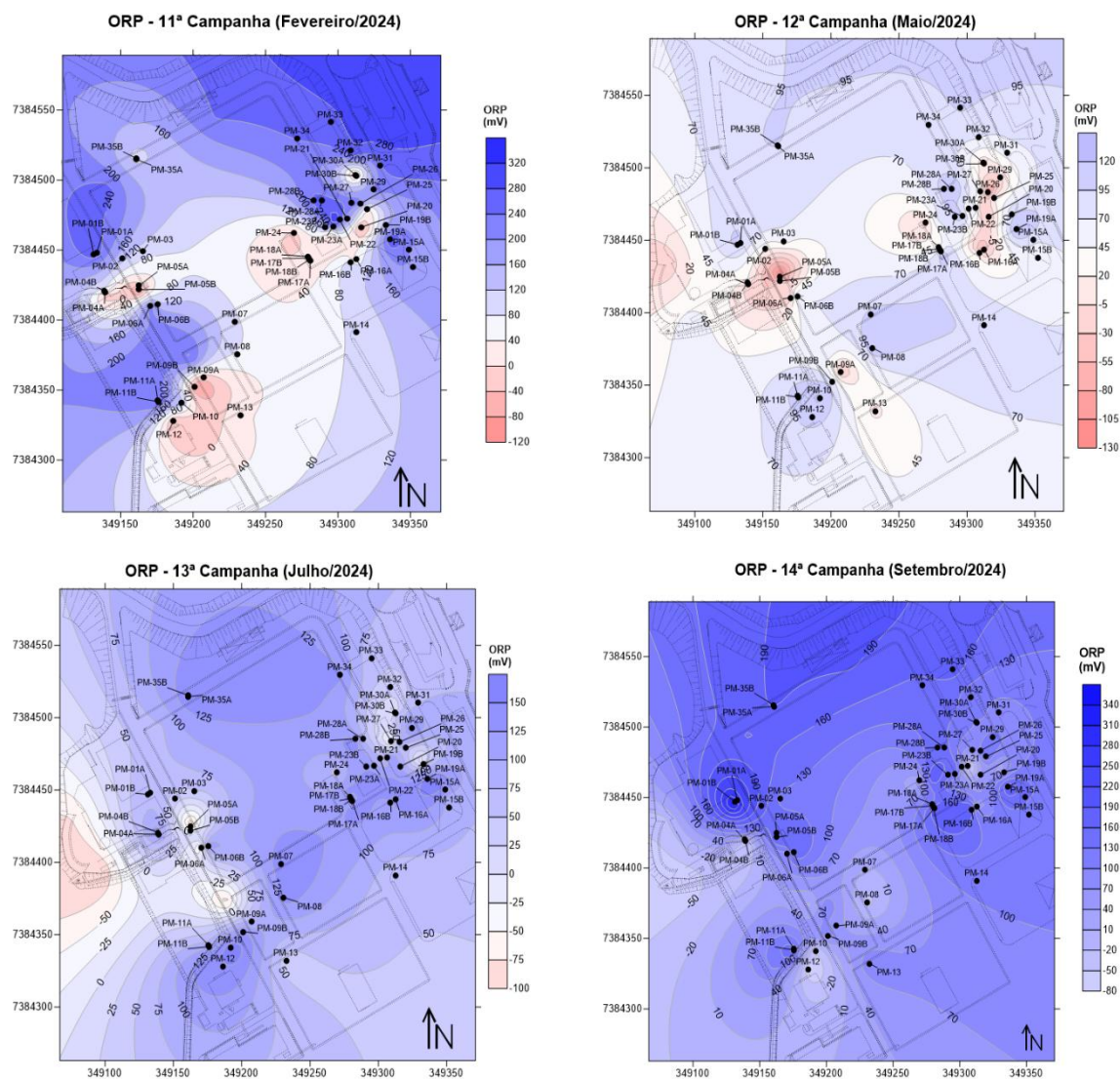


ORP - 9ª Camp (Agosto/2023)



ORP - 10ª Campanha (Dezembro/2023)





Fonte: Adaptado de WALM (2024).

#### 5.1.3.4 Metano

As concentrações de metano dissolvido apresentaram ampla variação espacial e temporal ao longo das 14 campanhas de monitoramento (agosto/2020 a setembro/2024), refletindo a dinâmica da degradação anaeróbica dos hidrocarbonetos e a progressiva mudança das condições redox do aquífero. Os valores oscilaram de  $<100 \mu\text{g/L}$  até cerca de  $63.000 \mu\text{g/L}$ , denotando a presença de zonas com atividade metanogênica intensa em períodos específicos, especialmente nas fases iniciais e intermediárias do monitoramento.

Nas primeiras campanhas (1ª a 3ª campanhas), o metano apresentou valores elevados principalmente nas porções centrais e no nordeste da área, com máximas acima de  $30.000 \mu\text{g/L}$

em PM-21, PM-22, PM-26 e PM-27, coincidindo com as regiões de maior concentração de hidrocarbonetos dissolvidos. Essa distribuição, associada a valores reduzidos de ORP e baixos teores de oxigênio dissolvido, indicou condições fortemente redutoras, compatíveis com a fase final da degradação anaeróbia, em que predomina a metanogênese.

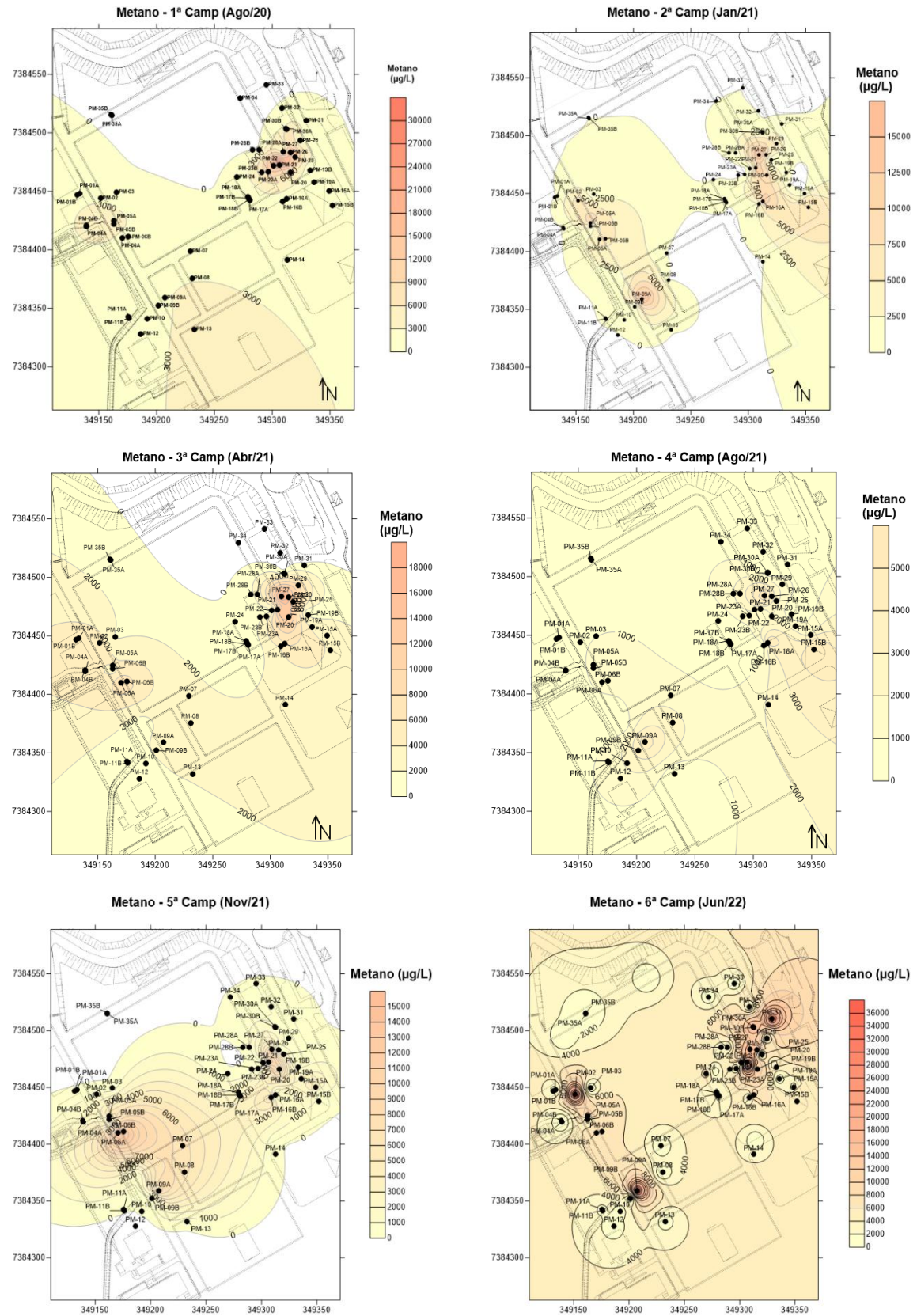
Nas campanhas intermediárias (4ª a 6ª campanha), observou-se uma diminuição pontual das concentrações em parte da área, seguida por um aumento expressivo na 6ª campanha, quando se registraram picos de até 36.000 µg/L nos poços PM-05A, PM-06A, PM-09A e PM-27. O comportamento sugeriu um pulso de atividade biogeoquímica associado à renovação da fonte de carbono biodisponível, possivelmente impulsionado pela recarga e pelo transporte de intermediários orgânicos redutíveis nas zonas mais confinadas do aquífero.

Durante o período entre as 7ª e 9ª campanhas, o metano voltou a atingir valores muito elevados, chegando a praticamente 50.000 µg/L, principalmente nas regiões de PM-05A e PM-06A (sudoeste) e PM-21 e PM-27 (centro-nordeste), indicando a coexistência de múltiplas regiões metanogênicas. Essa distribuição indicou que, mesmo após a redução geral de compostos aromáticos voláteis no aquífero, a biodegradação anaeróbia ainda permanecia ativa, sustentando a produção de metano como subproduto terminal.

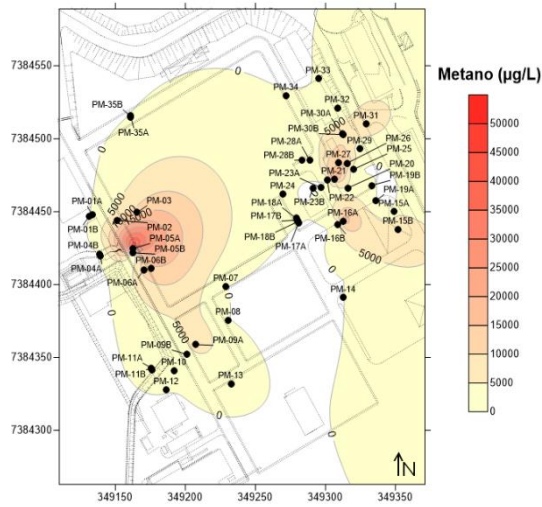
A partir da 10ª campanha, notou-se declínio progressivo nas concentrações em quase toda a área. As 11ª e 12ª campanhas mostraram redução acentuada, com valores geralmente abaixo de 15.000 µg/L, restritos a zonas pontuais nas proximidades de PM-09A, PM-21 e PM-27. Esse padrão refletiu o esgotamento parcial da carga orgânica biodisponível e o restabelecimento gradual de condições oxidantes, conforme corroborado pelos resultados de ORP e OD durante o período.

Nas campanhas finais (13ª e 14ª campanhas), as concentrações de metano permaneceram baixas e espacialmente confinadas, com valores máximos entre 10.000 e 12.000 µg/L, indicando redução significativa da atividade metanogênica e a evolução do sistema para condições subóxicas. A presença de metano residual em poços como PM-05A, PM-09A e PM-27 sugeriu a existência de regiões anóxicas isoladas, associadas a regiões de menor carga hidráulica, onde a difusão e o consumo de gases ocorrem de forma mais lenta. Tais regiões tendem a se dissipar gradualmente, à medida que o sistema se estabiliza sob um regime redox mais oxidante.

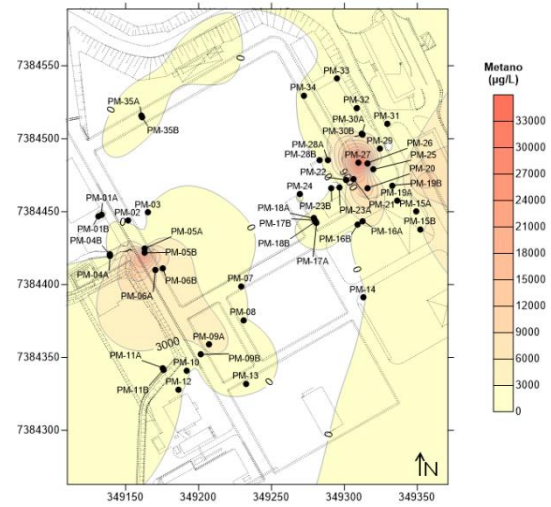
Figura 8 - Concentrações de metano em ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.



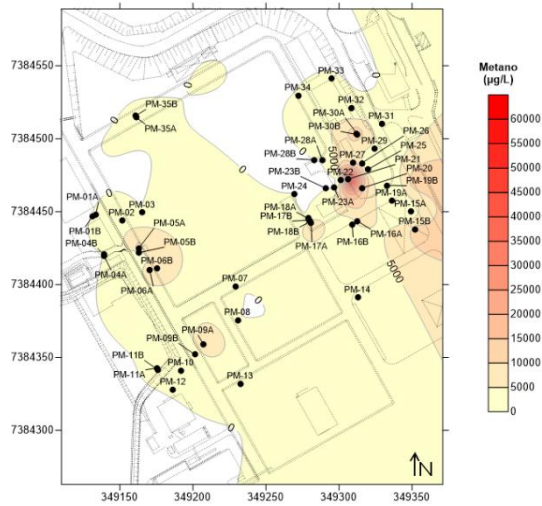
Metano - 7ª Camp (Dez/22)



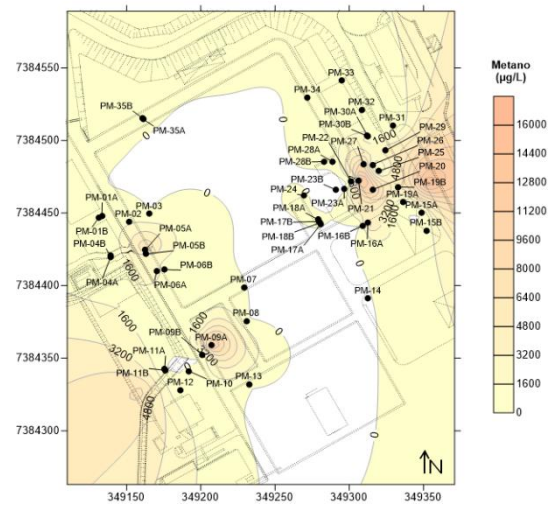
Metano - 8ª Camp (Maio/2023)



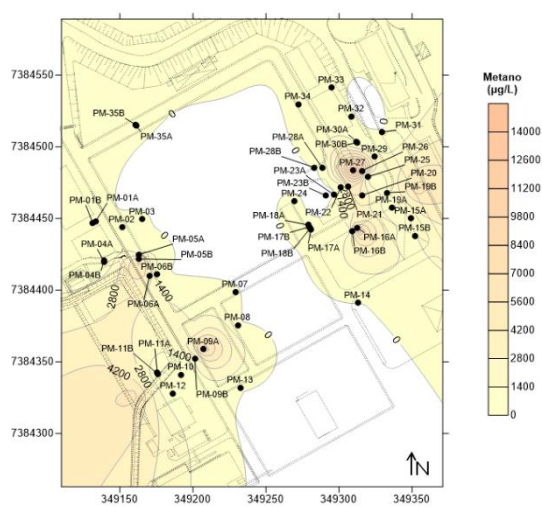
Metano - 9ª Camp (Agosto/2023)



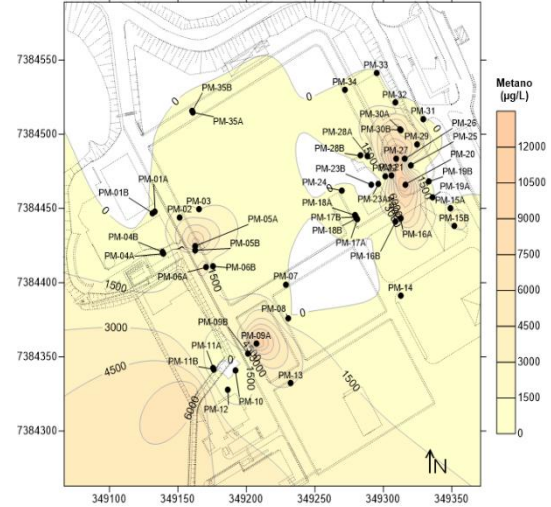
Metano - 10ª Campanha (Dezembro/2023)

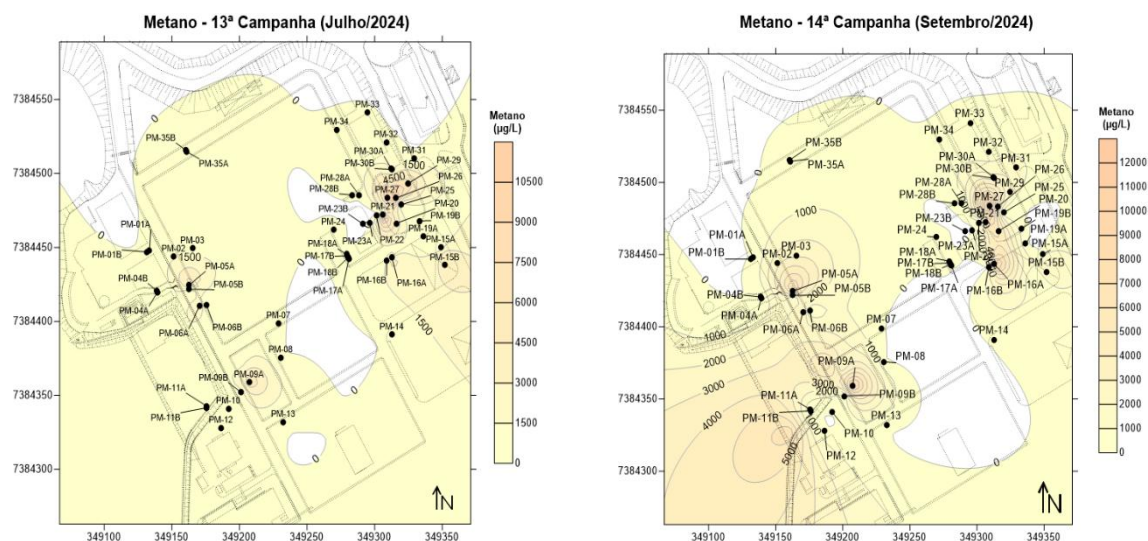


Metano - 11ª Campanha (Fevereiro/2024)



Metano - 12ª Campanha (Maio/2024)





Fonte: Adaptado de WALM (2024).

### 5.1.3.5 Sulfato

As concentrações de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) apresentaram ampla variação espacial e temporal ao longo das quatorze campanhas de monitoramento, refletindo de forma clara a influência dos processos redox e, em particular, o consumo desse íon como aceptor terminal de elétrons durante a degradação anaeróbica de hidrocarbonetos. Os valores oscilaram entre  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  e aproximadamente  $270 \text{ mg L}^{-1}$ , com flutuações mais pronunciadas nas porções central e sudoeste da área de estudo. A redução progressiva das concentrações em determinados setores aponta para a atuação de processos sulfato-redutores, enquanto valores mais elevados em campanhas subsequentes podem indicar a heterogeneidade hidrogeológica do aquífero, efeitos de recarga ou a dinâmica de fontes secundárias de matéria orgânica e contaminantes. A análise integrada desse parâmetro, quando relacionada aos demais indicadores biogeoquímicos, reforça a interpretação da evolução das condições redox e auxilia na compreensão dos mecanismos de degradação que sustentam a atenuação natural monitorada no sistema subterrâneo.

Nas campanhas iniciais (1ª a 3ª campanhas), os teores de sulfato exibiram distribuição heterogênea, com concentrações moderadas ( $20 \text{ a } 80 \text{ mg L}^{-1}$ ) em parte da área oeste (PM-03 e PM-11A) e valores mais elevados em pontos isolados, como PM-12 ( $192 \text{ mg L}^{-1}$ ). Destacou-se, entretanto, o comportamento anômalo observado na 2ª campanha (jan/2021), com pico extremo de  $1.257 \text{ mg L}^{-1}$  no poço PM-25, sugerindo influência pontual de aporte externo ou efeito transitório de oxidação local de compostos sulfurados sob condições subóxicas. Essa anomalia não se repetiu em campanhas subsequentes, reforçando seu caráter pontual.

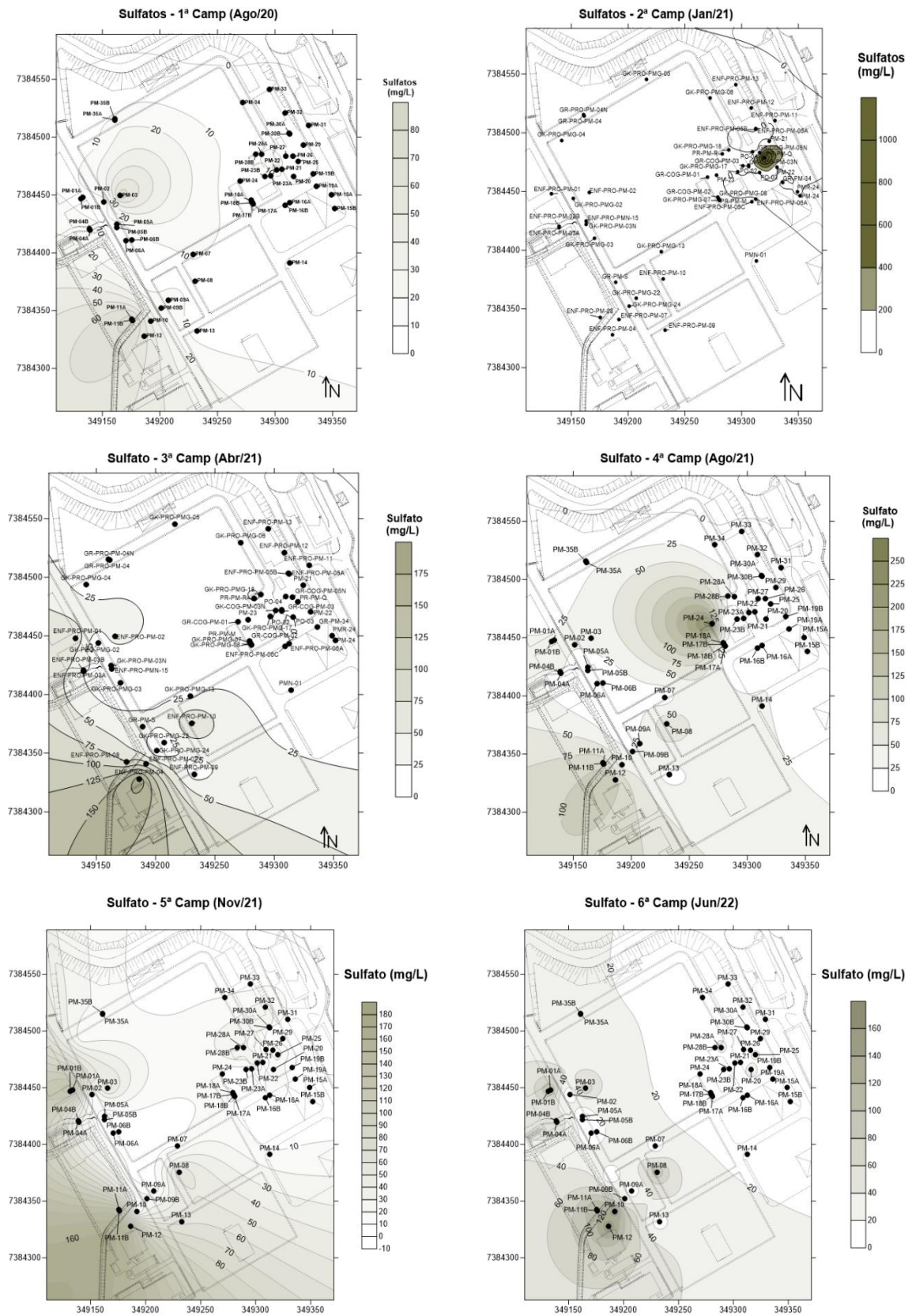
Entre a 4ª e a 6ª campanha, observou-se aumento das concentrações nas regiões central e sudoeste, com máximas de até 250 mg L<sup>-1</sup> (PM-24 e PM-12). Essa elevação coincidiu com períodos de redução nas concentrações de ferro e metano, sugerindo transição redox para o domínio da redução de sulfato.

A partir da 7ª campanha houve redução acentuada das concentrações, com predomínio de valores inferiores a 50 mg L<sup>-1</sup> em quase toda a área. Essa diminuição indicou consumo efetivo do sulfato, coerente com o avanço da atividade redutora do aquífero e com o aumento simultâneo das concentrações de metano observadas nesse mesmo período. Nas 8ª e 9ª campanhas, mantiveram-se valores reduzidos, entre 10 e 120 mg L<sup>-1</sup>, com zonas de mínima concentração (de até 20 mg L<sup>-1</sup>) coincidindo espacialmente com as concentrações de benzeno e os poços de maior atividade anaeróbia (PM-05A, PM-09A, PM-11A e PM-12).

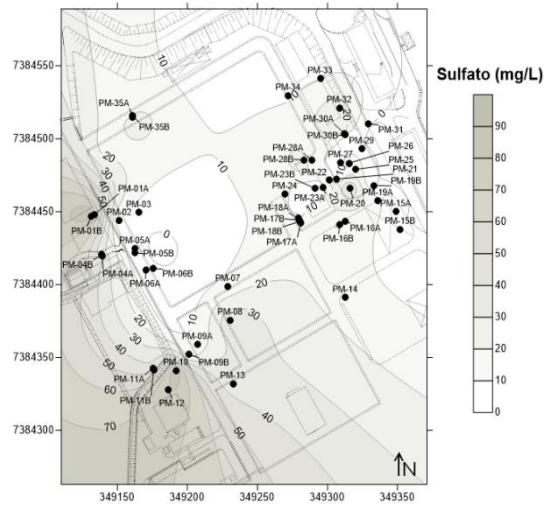
Nas campanhas de 2023 e no início de 2024 (10ª a 11ª campanhas), o comportamento do parâmetro refletiu uma heterogeneidade local. Essa oscilação indicou reoxidação parcial de sulfetos em setores mais rasos e suscetíveis à recarga pluviométrica, ao passo que zonas confinadas permaneceram sob condições fortemente redutoras. A Figura da 11ª campanha (mar/2024) evidencia esse contraste, com valores mais elevados no entorno de PM-08 e PM-10 (até 135 mg L<sup>-1</sup>) e concentrações muito baixas na região central e norte.

Durante as campanhas finais (12ª a 14ª campanha), verificou-se tendência geral de estabilização em baixos teores, frequentemente inferiores a 30 mg L<sup>-1</sup> em grande parte dos poços. Contudo, as 13ª e 14ª campanhas apresentaram leve recuperação nas zonas sudoeste e nordeste (PM-03, PM-08 e PM-25), possivelmente associada à oxidação secundária de sulfetos ou à maior infiltração de águas de recarga. Essa retomada parcial do sulfato, associada à diminuição do metano e ao aumento do OD e do ORP observados nesse período, reforçou a evidência de retorno gradual a condições subóxicas no sistema aquífero.

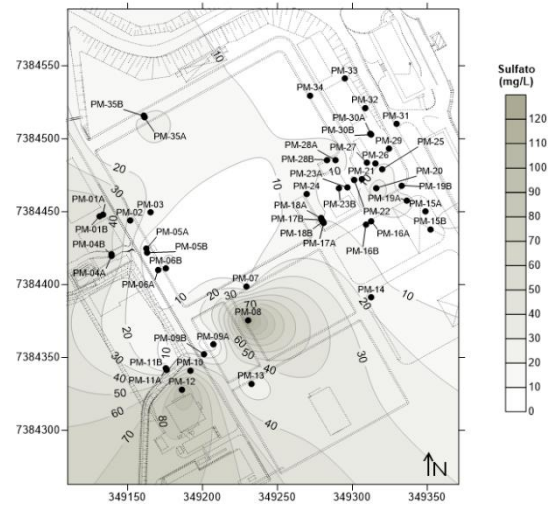
Figura 9 - Concentrações de sulfato em ( $\text{mg L}^{-1}$ ) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.



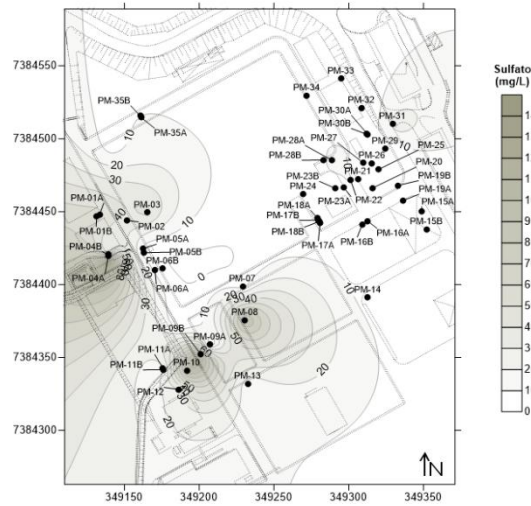
Sulfato - 7ª Camp (Dez/22)



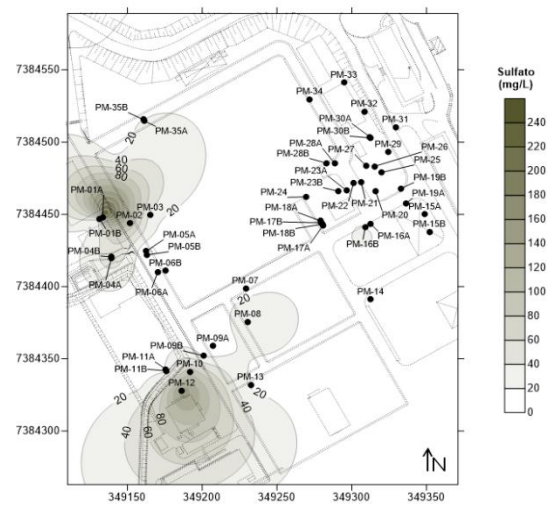
Sulfato - 8ª Camp (Maio/2023)



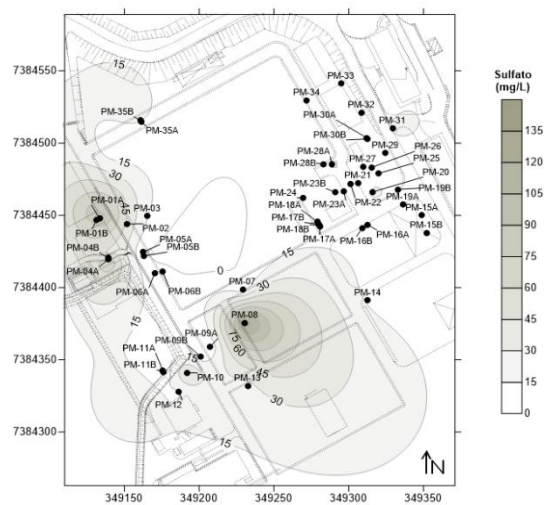
Sulfato - 9ª Camp (Agosto/2023)



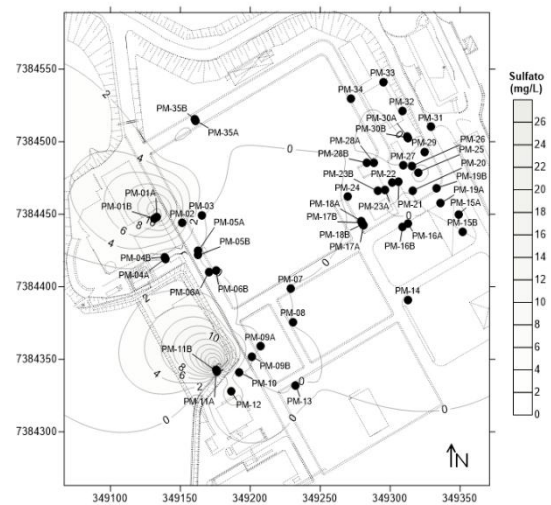
Sulfato - 10ª Campanha (Dezembro/2023)

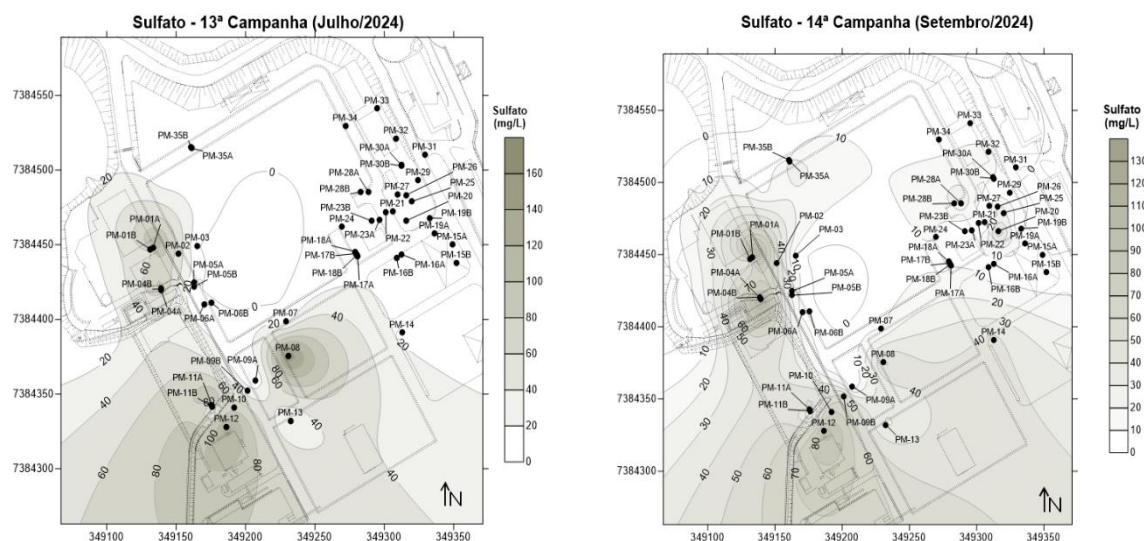


Sulfato - 11ª Campanha (Março/2024)



Sulfato - 12ª Campanha (Maio/2024)





Fonte: Adaptado de WALM (2024).

### 5.1.3.6 Ferro II

As concentrações de ferro ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ) variaram amplamente ao longo das 14 campanhas de monitoramento (ago/2020 a set/2024), refletindo as flutuações no potencial redox e na disponibilidade de aceptores de elétrons no aquífero. Os valores oscilaram entre 0,1 e 108  $\text{mg L}^{-1}$ , indicando a alternância entre condições subóxicas e fortemente redutoras, com marcantes contrastes espaciais e temporais.

Nas campanhas iniciais (1ª a 3ª campanhas), o ferro apresentou teores significativamente elevados nas regiões centrais e leste da área, especialmente nos poços PM-15B, PM-16A, PM-21, PM-27, PM-29 e PM-30B, atingindo valores entre 60 e 80  $\text{mg L}^{-1}$ . Essa configuração coincidiu espacialmente com as concentrações de benzeno nos poços de monitoramento, sugerindo condições redutoras ativas dominadas pela redução de óxidos de ferro ( $\text{Fe}^{+3}$ ). A presença de  $\text{Fe}^{+2}$  nesse estágio representa produto direto da dissolução redutiva dos minerais de ferro presentes nos sedimentos, processo microbiano que sucede à depleção do oxigênio dissolvido e do nitrato (EPA, 2017).

Entre as 4ª e 6ª campanhas, observou-se manutenção dos teores moderados a elevados de  $\text{Fe}^{+2}$  (até 80  $\text{mg L}^{-1}$ ), com estabilidade das zonas de maior concentração na região central (PM-21, PM-27 e PM-29) e pontos pontuais a sudoeste (PM-09A). Esse período coincide com a intensificação dos processos redutores identificados também pela diminuição das

concentrações de sulfato e pelo aumento de metano, sugerindo predomínio do ferro como principal acceptor terminal de elétrons.

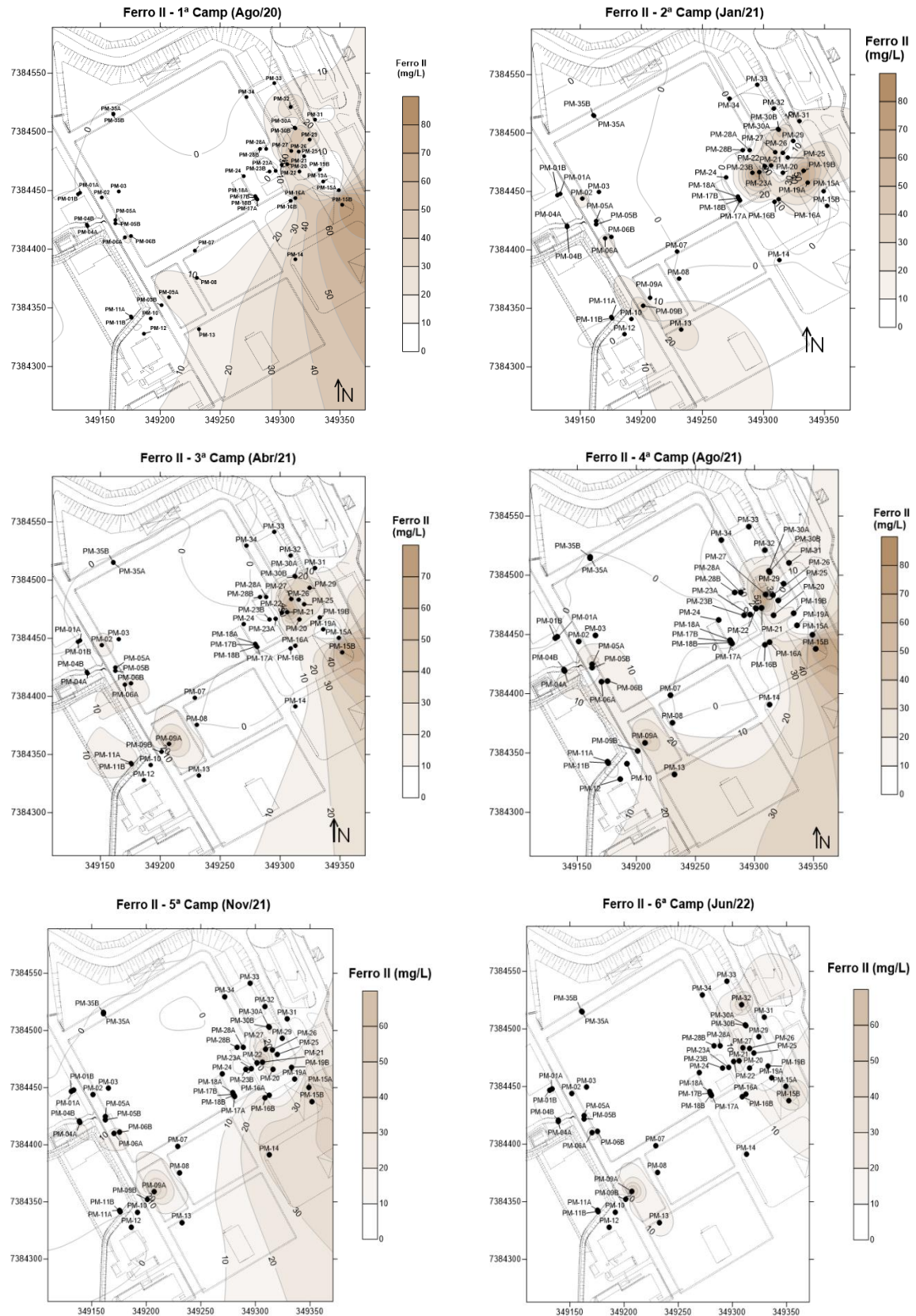
Já, na 7ª campanha, observou-se um pico local de até 108 mg L<sup>-1</sup> em PM-15B, acompanhado por valores acima de 50 mg L<sup>-1</sup> em PM-21 e PM-27, indicando uma zona leste com maior atividade redutora. A elevação generalizada do ferro ferroso nesse período refletiu condições anóxicas intensas e de elevada degradação anaeróbia.

Nas campanhas subsequentes (8ª a 10ª campanha), o sistema apresentou uma redução gradual dos teores de Fe<sup>+2</sup>, embora ainda persistiram concentrações acima de 60 mg L<sup>-1</sup> em PM-27, PM-29 e PM-09A. Essa diminuição coincidiu com o aumento de metano e a redução de sulfato, indicando a transição da fase de redução de ferro para a metanogênese predominante, típica de estágios mais avançados da atenuação natural.

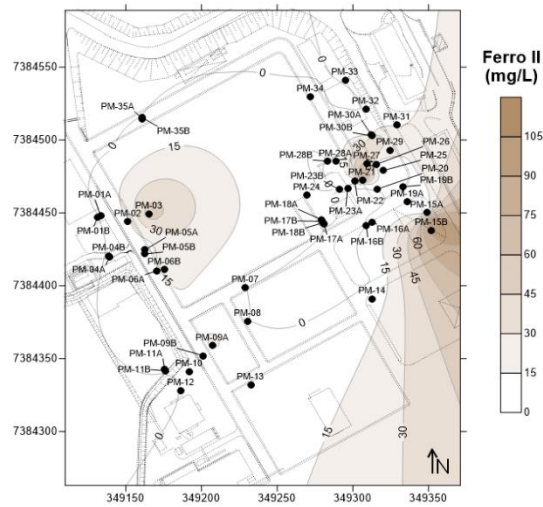
A partir da 11ª campanha, observou-se redistribuição espacial do Fe<sup>+2</sup>, com redução generalizada nas porções centrais e aumento pontual em áreas ao redor de poços rasos e marginais, principalmente nos poços PM-09A, PM-16B e PM-27, em concentrações de 20 a 64 mg L<sup>-1</sup>. Essa configuração refletiu flutuações redox possivelmente associadas à recarga pluviométrica intensa registrada no primeiro semestre de 2024, que pode ter favorecido a oxidação parcial e resultou na elevação de ferro em poços mais rasos.

Nas 12ª a 14ª campanhas, os valores mantiveram-se entre 10 e 70 mg L<sup>-1</sup>, com redução significativa nas áreas centrais e leste (PM-21, PM-27 e PM-29) e elevação pontual a sudoeste (PM-09A e PM-11A). Essa inversão indicou reoxidação parcial nas zonas originalmente mais redutoras e persistência de regiões anóxicas em zonas confinadas ou de menor circulação. As figuras dessas últimas campanhas demonstram a fragmentação das áreas de alta concentração, indicando um declínio da redução de ferro e possível estabilização geoquímica do sistema.

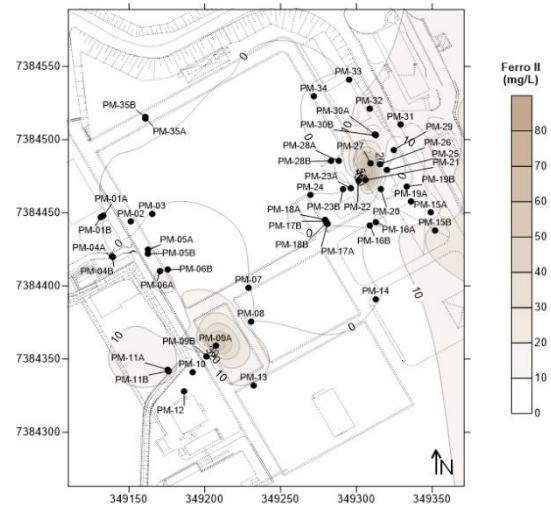
Figura 10 - Concentrações de ferro II em ( $\text{mg L}^{-1}$ ) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.



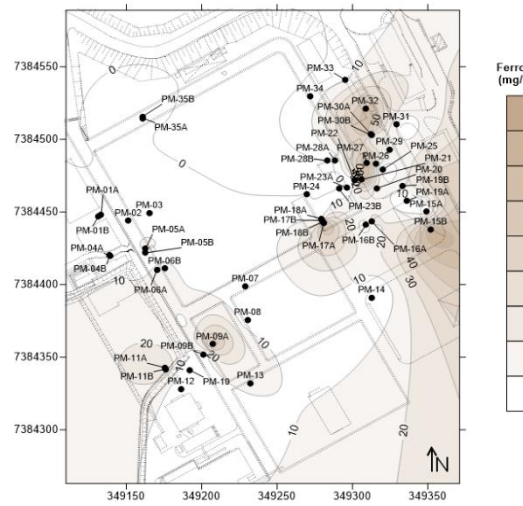
Ferro II - 7ª Camp (Dez/22)



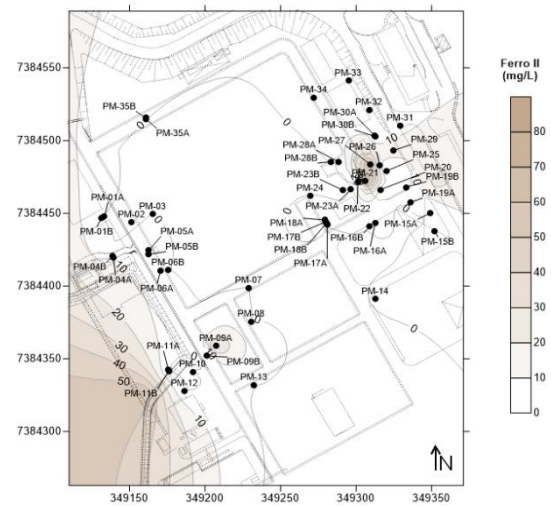
Ferro II - 8ª Camp (Maio/2023)



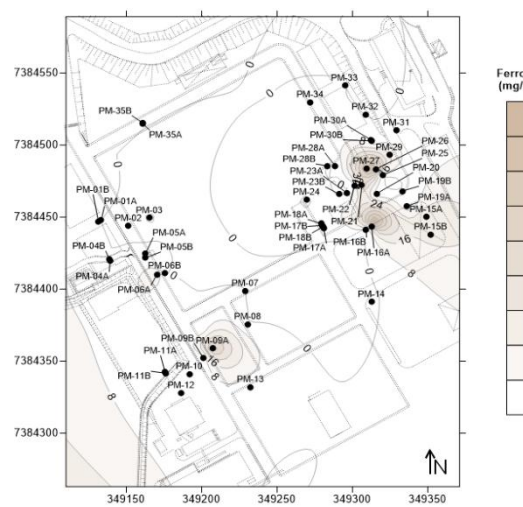
Ferro II - 9ª Camp (Agosto/2023)



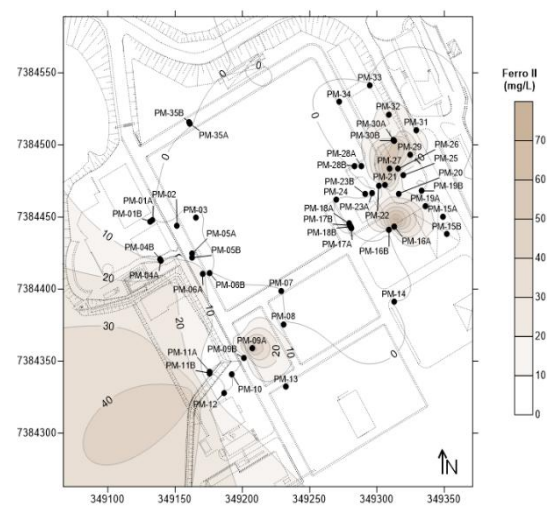
Ferro II - 10ª Campanha (Dezembro/2023)

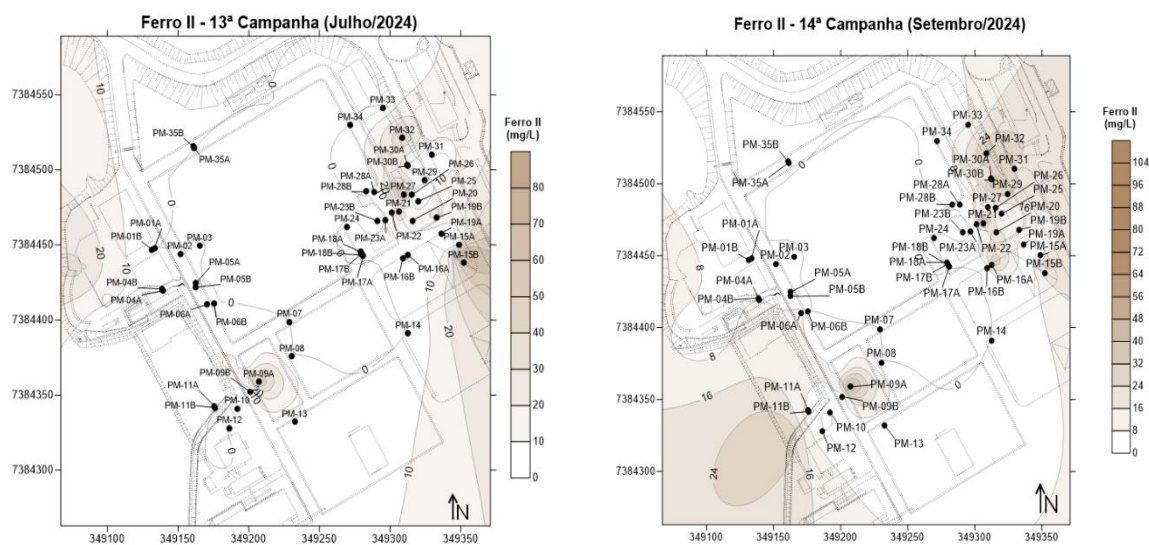


Ferro II - 11ª Campanha (Março/2024)



Ferro II - 12ª Campanha (Maio/2024)





Fonte: Adaptado de WALM (2024).

### 5.1.3.7 Ferro III

As concentrações de ferro férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ) observadas ao longo das 14 campanhas de monitoramento (ago/2020 a set/2024) evidenciam uma variabilidade espacial e temporal, refletindo as mudanças geoquímicas no sistema aquífero decorrentes da degradação de compostos orgânicos e da dinâmica entre processos oxidativos e redutivos. Os teores variaram de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  a valores superiores a  $325 \text{ mg L}^{-1}$ , indicando desde ambientes fortemente redutores, onde o ferro férrico foi reduzido a  $\text{Fe}^{+2}$ , até zonas localmente oxidadas, em que há elevação de óxidos de ferro.

Da 1ª à 3ª campanha, as concentrações de  $\text{Fe}^{+3}$  apresentaram-se elevadas nas porções norte e nordeste da área de estudo, com destaque para os poços PM-31, PM-32, PM-33 e PM-21, cujos valores chegaram a  $182 \text{ mg L}^{-1}$  (PM-32) na 1ª campanha. Essa configuração espacial foi compatível com condições oxidantes iniciais, possivelmente associadas à presença de óxidos e hidróxidos de ferro ainda não reduzidos.

Entre a 2ª e a 3ª campanha, notou-se um declínio progressivo dos teores (valores máximos próximos de  $30 \text{ a } 40 \text{ mg L}^{-1}$ ), com maior homogeneização espacial e leve migração das concentrações residuais para o setor central da área (PM-21 a PM-27). Essa diminuição sugeriu uma redução microbiana de  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ , processo consistente com a depleção gradual de oxigênio dissolvido e nitrato, etapas prévias da sucessão redox.

Durante o período das 4ª a 7ª campanhas, os valores de  $\text{Fe}^{+3}$  mantiveram-se moderados a baixos (menores que  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), indicando a consolidação das condições redutoras observadas também nas análises de ORP e OD. As figuras desse período demonstram zonas de maior concentração para os poços PM-16A, PM-17A e PM-21, localizados nas regiões leste e central.

Já a 7ª campanha marca o menor intervalo geral de variação, com predomínio de valores inferiores a  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , indicando que o ferro férrico disponível já havia sido substancialmente reduzido a  $\text{Fe}^{+2}$ . Essa redução foi compatível com a intensificação dos processos anaeróbios identificados simultaneamente pela elevação das concentrações de  $\text{Fe}^{+2}$  e metano, o que reforçou a ocorrência da transição para uma fase metanogênica mais ativa.

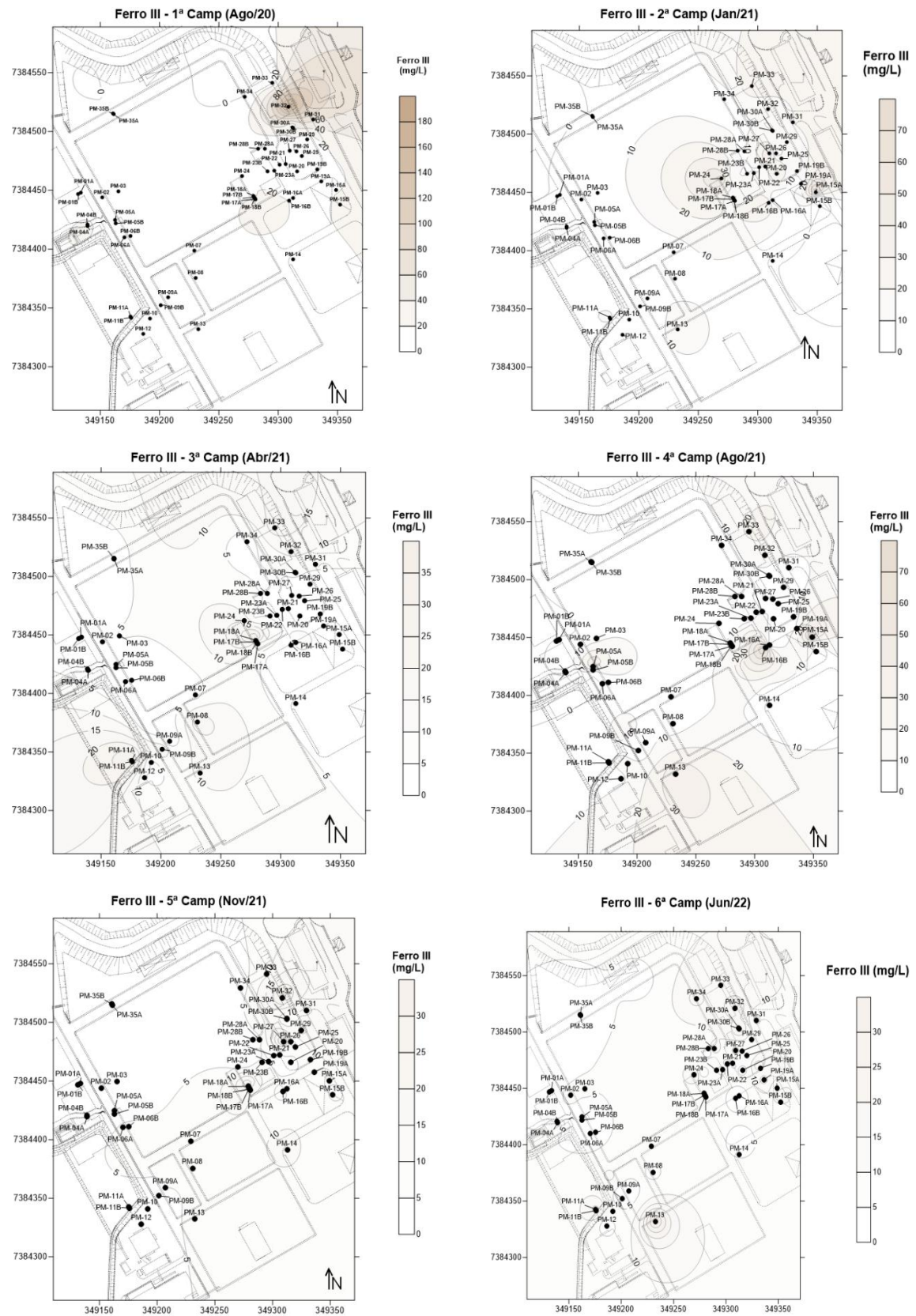
O comportamento nas 8ª a 9ª campanhas representou uma inversão temporária da tendência anterior. Observou-se elevação dos teores de  $\text{Fe}^{+3}$ , com picos expressivos em PM-21 ( $325 \text{ mg L}^{-1}$ ) e PM-17A ( $207 \text{ mg L}^{-1}$ ), além de concentrações superiores a  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em PM-16B e PM-18A. Essa reoxidação parcial sugeriu influência das flutuações de nível d'água e dos influxos de oxigênio dissolvido resultantes da recarga pluviométrica, favorecendo a precipitação de  $\text{Fe}^{+3}$  a partir da oxidação de  $\text{Fe}^{+2}$  previamente dissolvido.

Após o restabelecimento de teores intermediários na 10ª campanha, observaram-se valores médios de  $5,5 \text{ mg L}^{-1}$ , além da maior concentração de  $36 \text{ mg L}^{-1}$  verificada no PM-14, situado no sudeste da área de estudo. Enquanto que a 11ª campanha mostrou valores elevados (até  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) na região central (PM-21, PM-23B e PM-17A/B), indicando regiões de reoxidação que podem ser associadas à elevação do nível freático no período chuvoso.

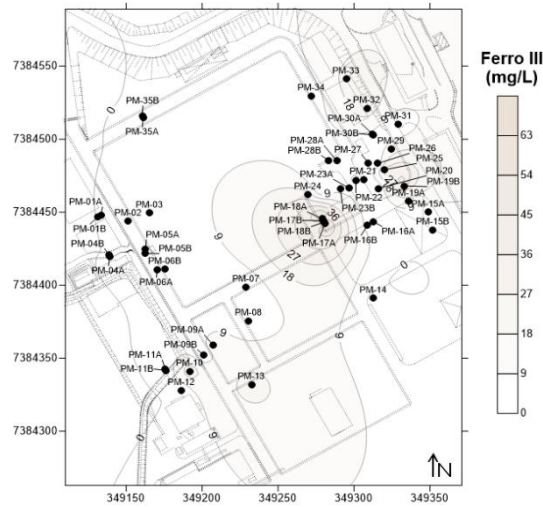
Já, nas 12ª e 13ª campanhas, houve ampliação gradual das áreas de concentração intermediária ( $50$  a  $150 \text{ mg L}^{-1}$ ), com destaque para PM-02, PM-04A/B e PM-06A no setor oeste, indicando uma redistribuição do ferro precipitado em zonas de fluxo preferencial.

Por fim, na 14ª campanha, os valores diminuíram a níveis baixos a moderados (até  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), refletindo uma redução progressiva do  $\text{Fe}^{+3}$  em resposta ao restabelecimento das condições redutoras após a estação chuvosa. Essa redução também coincidiu com o aumento de  $\text{Fe}^{+2}$ , metano e redução de sulfato, indicando um domínio redutor na área de estudo.

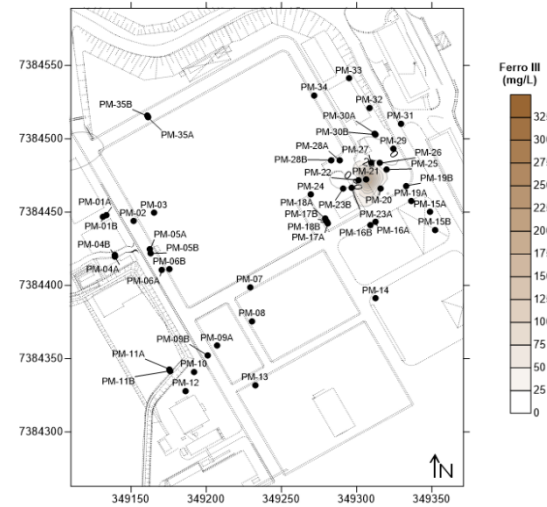
Figura 11 - Concentrações de ferro III em ( $\text{mg L}^{-1}$ ) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.



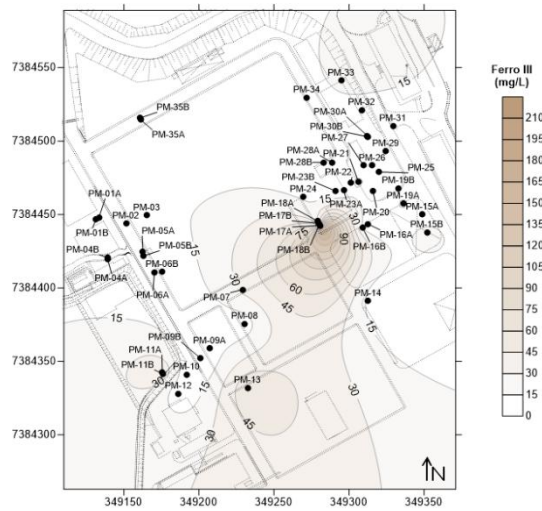
Ferro III - 7ª Camp (Dez/22)



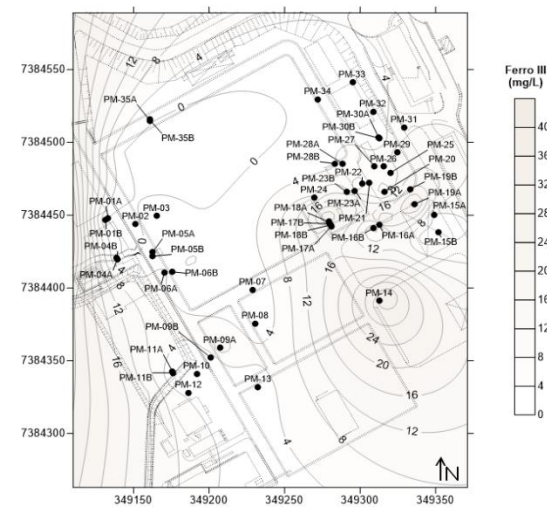
Ferro III - 8ª Camp (Maio/2023)



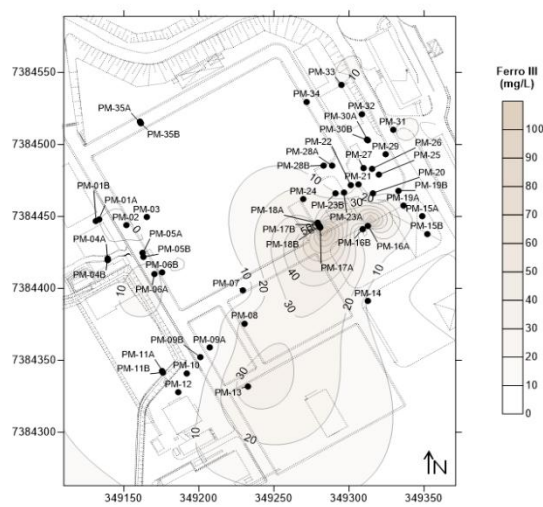
Ferro III - 9ª Camp (Agosto/2023)



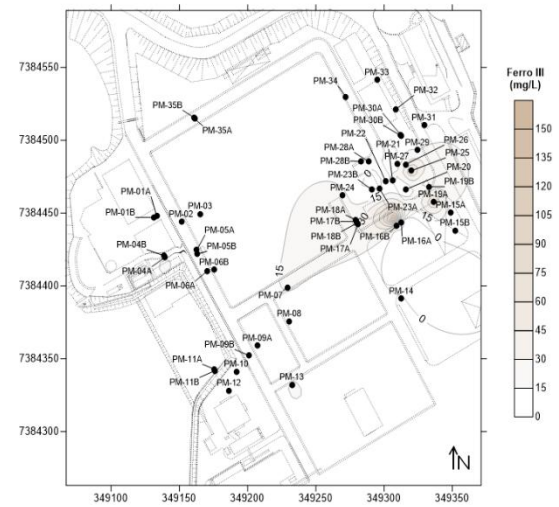
Ferro III - 10ª Campanha (Dezembro/2023)

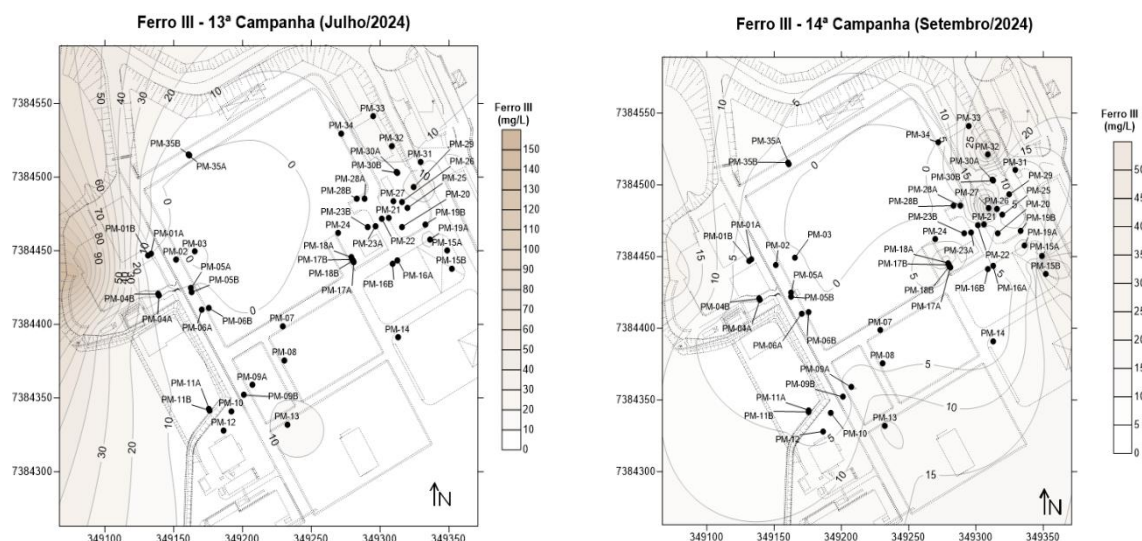


Ferro III - 11ª Campanha (Março/2024)



Ferro III - 12ª Campanha (Maio/2024)





Fonte: Adaptado de WALM (2024).

#### 5.1.3.8 Relação $Fe^{2+}/Fe^{3+}$

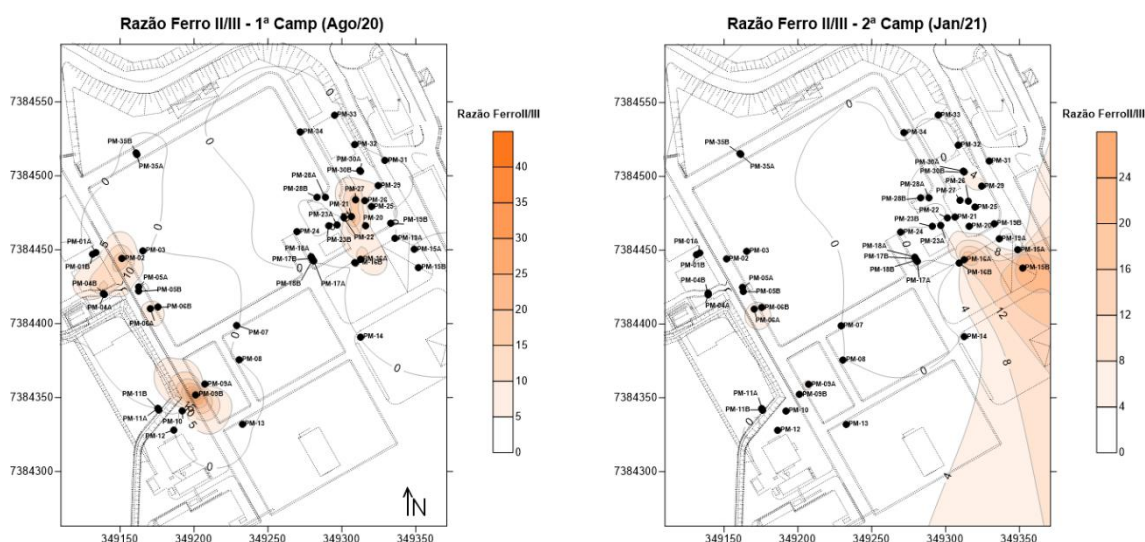
Nos primeiros monitoramentos, realizados entre agosto de 2020 e agosto de 2021 (1ª a 4ª campanha), as maiores razões  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  concentraram-se nas porções sudoeste e central da área, com destaque para os poços PM-09A/B, PM-06A/B e PM-21. Os valores, em alguns casos superiores a  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , indicaram ambientes com forte predominância de condições redutoras, resultantes da escassez de oxigênio dissolvido e do consumo sequencial de aceptores de elétrons, como o nitrato e o ferro. Essa condição sugeriu uma atuação intensa de biodegradação anaeróbica, em especial nas zonas próximas ao *hotspot* (região com maiores concentrações de benzeno). As figuras dessas campanhas mostram que, embora a magnitude da razão varie entre os períodos, houve persistência de núcleos redutores bem definidos nas imediações dos poços PM-09A/B e PM-21, indicando estabilidade local das reações de redução férrica.

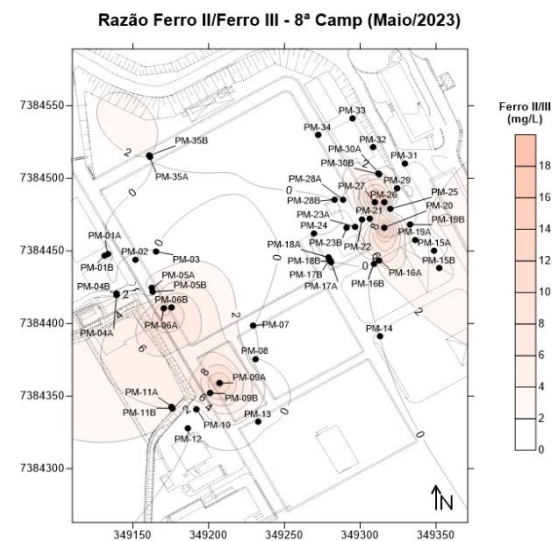
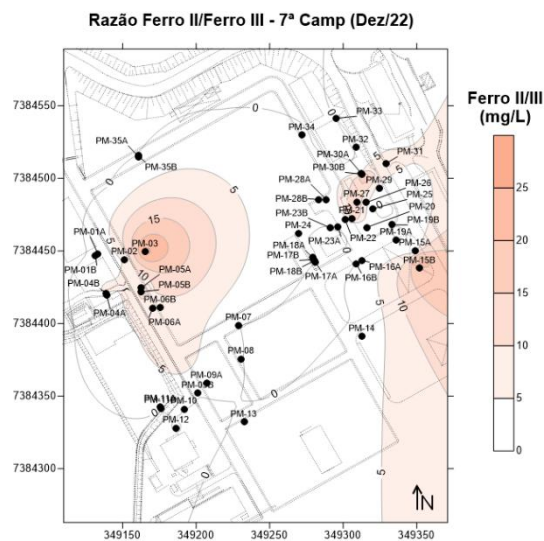
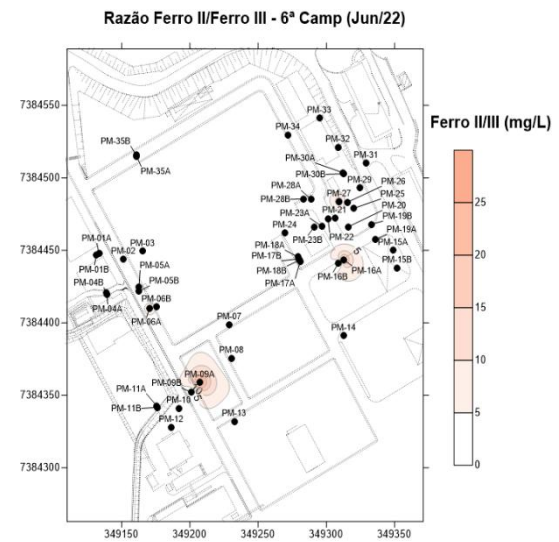
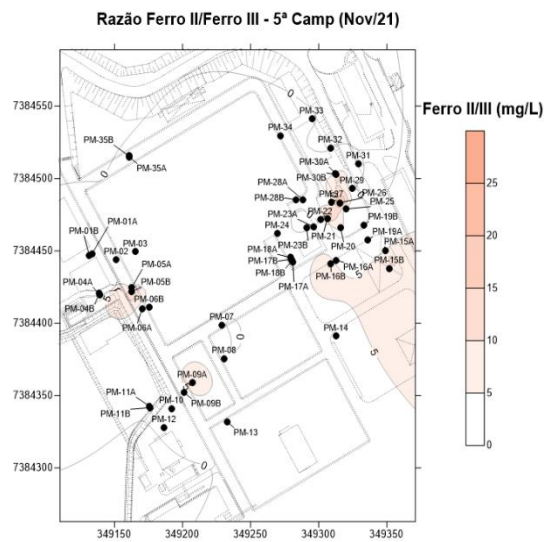
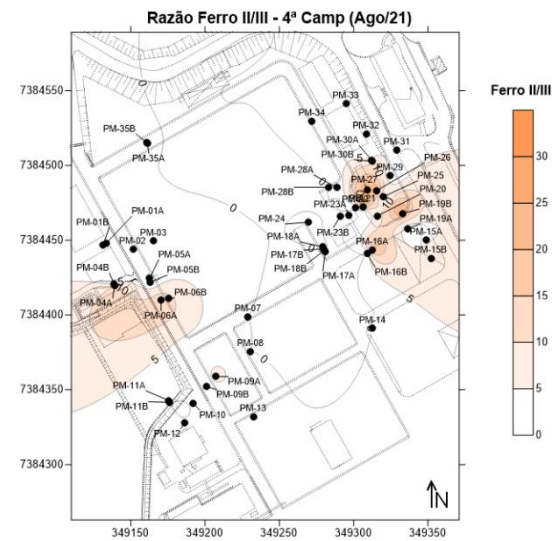
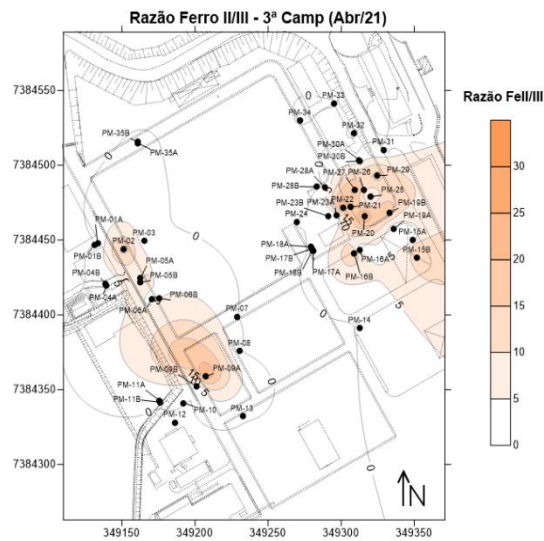
Entre as 5ª e 7ª campanhas, houve uma redução gradual na relação  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , principalmente na região central e no nordeste da área (PM-21, PM-27 e PM-29). Essa diminuição também foi compatível com uma fase de leve reoxigenação do sistema, possivelmente associada ao aumento do nível d'água e à difusão de oxigênio durante períodos de maior recarga. Apesar disso, as zonas redutoras persistiram nas porções sudoeste e centro-oeste (PM-03, PM-06A/B e PM-09A/B), refletindo a presença de regiões confinadas em que o potencial redox permaneceu baixo e o ferro reduzido tendeu a se acumular na fase dissolvida.

Nas campanhas seguintes (8ª a 10ª campanhas), observou-se uma retomada dos processos redutores e o aumento das razões  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  em diversas porções da área. Destacaram-se novamente os poços PM-09A/B, PM-10 e PM-21, que apresentaram valores elevados e uma expansão das zonas redutoras ao redor de PM-26, PM-27 e PM-30A/B.

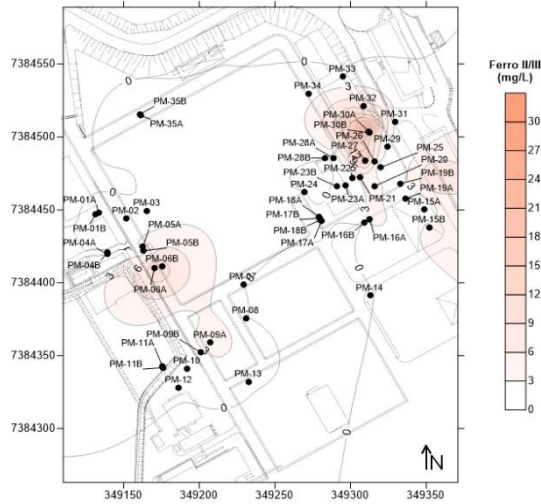
A partir de março de 2024 (11ª a 14ª campanha), notou-se uma reorganização espacial e uma progressiva estabilização das condições redox. As áreas com os maiores valores de  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ , que anteriormente se concentravam na região central (PM-21, PM-27 e PM-22), tornaram-se mais restritas e deslocaram-se parcialmente para o setor norte, com destaque para os poços PM-30A/B e PM-34. Essa redistribuição poderia refletir o deslocamento do gradiente redutor associado ao fluxo subterrâneo e à dispersão de produtos dissolvidos da biodegradação. No setor sudoeste, próximo a PM-09A/B e PM-10, a razão manteve valores moderadamente elevados (8 a 12  $\text{mg L}^{-1}$ ), caracterizando um ambiente ainda redutor, porém mais estável e regionalizado. Em contrapartida, os valores decrescentes observados em PM-21 sugeriram um processo de oxidação parcial, possivelmente decorrente da entrada de águas mais oxidadas também em resposta à oscilação do nível freático.

Figura 12 - Concentrações da relação  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  em ( $\text{mg L}^{-1}$ ) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.

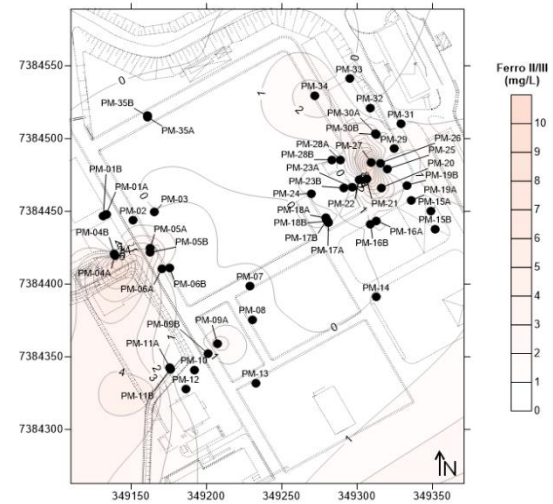




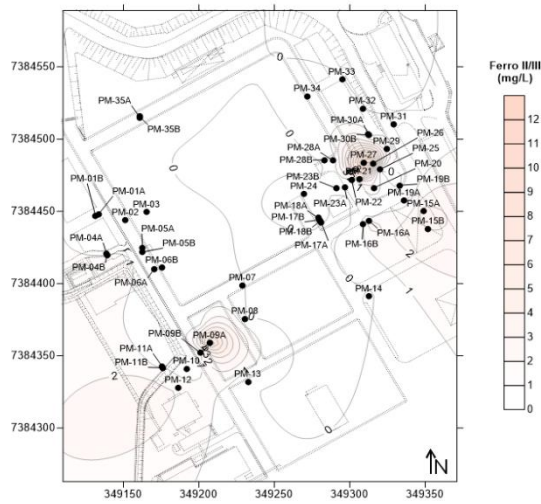
Razão Ferro II/Ferro III - 9ª Camp (Agosto/2023)



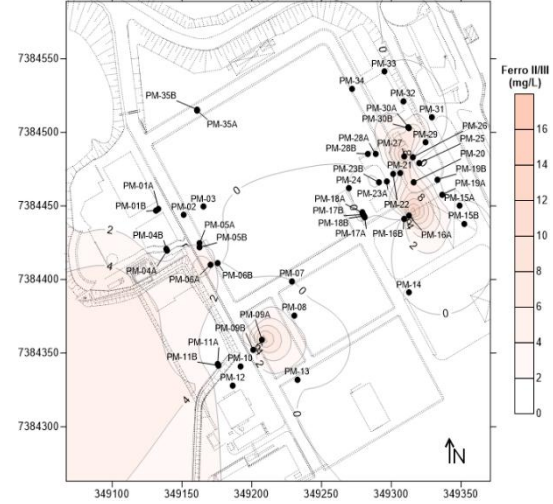
Razão Ferro II/Ferro III - 10ª Campanha (Dezembro/2023)



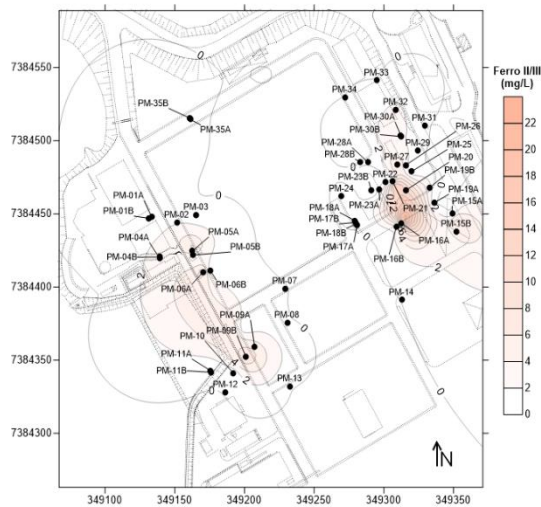
Razão Ferro II/Ferro III - 11ª Campanha (Março/2024)



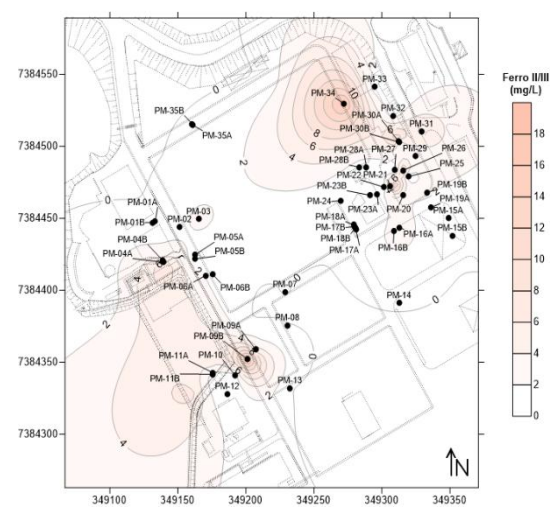
Razão Ferro II/Ferro III - 12ª Campanha (Maio/2024)



Razão Ferro II/Ferro III - 13ª Campanha (Julho/2024)



Razão Ferro II/Ferro III - 14ª Campanha (Setembro/2024)



Fonte: Adaptado de WALM (2024).

#### 5.1.3.9 Nitrato

A análise dos resultados de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) obtidos ao longo das 14 campanhas de monitoramento evidenciou um comportamento espacial e temporal marcadamente heterogêneo, com concentrações mais elevadas situadas na porção noroeste da área de estudo, principalmente nas imediações dos poços PM-01A, PM-01B e PM-02, e em menor magnitude na porção sudoeste, próxima aos poços PM-11A e PM-12.

Nas campanhas iniciais (1ª a 5ª campanhas), os teores de nitrato apresentavam-se majoritariamente baixos, geralmente inferiores a  $3 \text{ mg L}^{-1}$ , com exceções pontuais nos poços PM-10 e PM-11A, que atingiram valores de até  $9,4 \text{ mg L}^{-1}$  e  $6,9 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, nas 1ª e 2ª campanhas. Esse comportamento inicial indicou uma condição de baixo potencial oxidativo na maior parte da área, coerente com um meio redutor compatível com processos de degradação anaeróbia de compostos orgânicos.

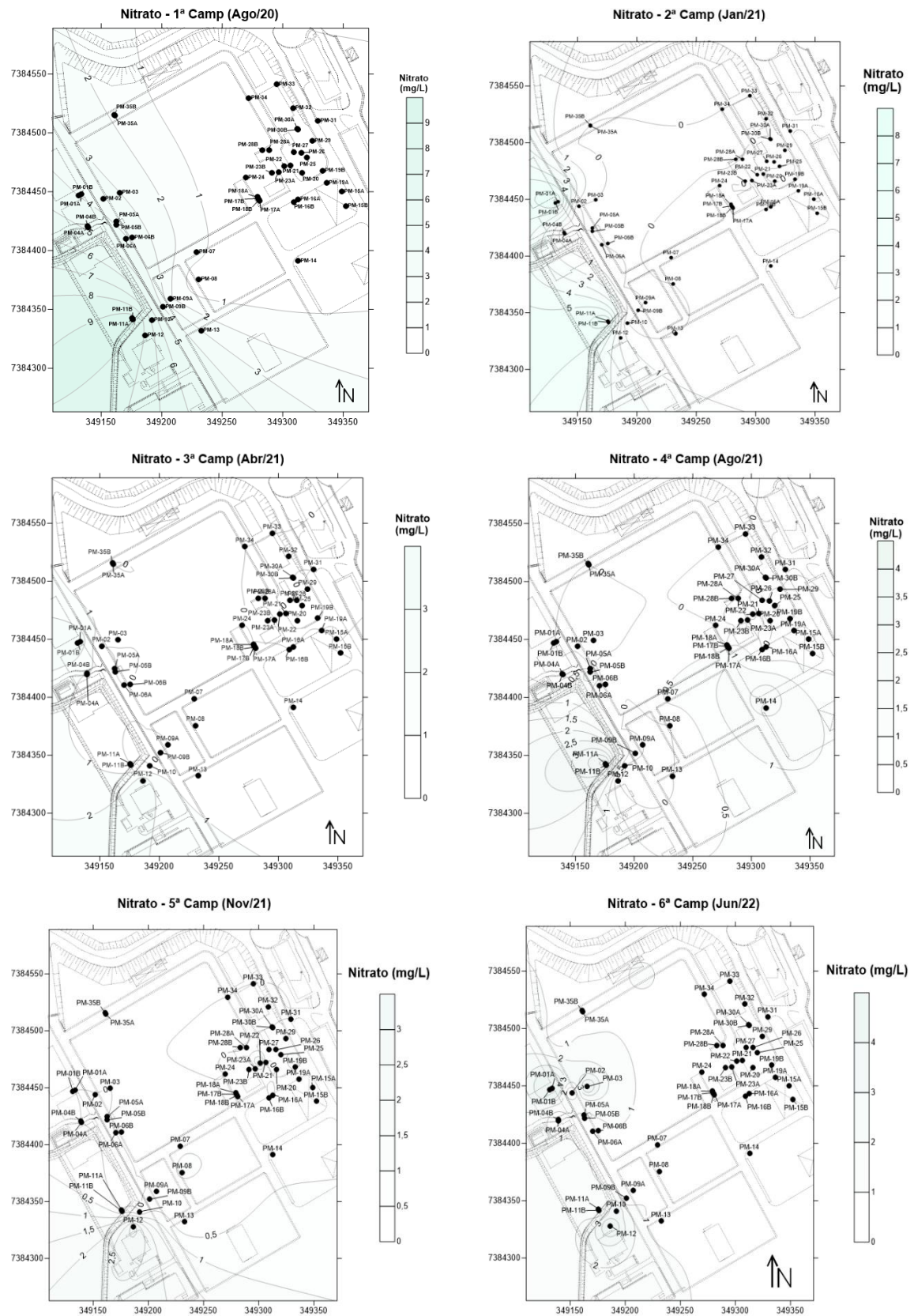
Entre a 6ª e a 8ª campanha, observou-se uma discreta elevação nos teores de nitrato na porção noroeste, principalmente nos poços PM-01A, PM-02 e PM-04B, com valores próximos de  $8,4 \text{ mg L}^{-1}$ , e na porção sudoeste (PM-11A e PM-12), com concentrações de até  $5,6 \text{ mg L}^{-1}$ .

Durante as 9ª e 10ª campanhas, houve um pico expressivo de nitrato no poço PM-01A, que atingiu  $52 \text{ mg L}^{-1}$ , acompanhado por valores elevados no PM-11A (de  $28 \text{ mg L}^{-1}$ ) e no PM-25 ( $4,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

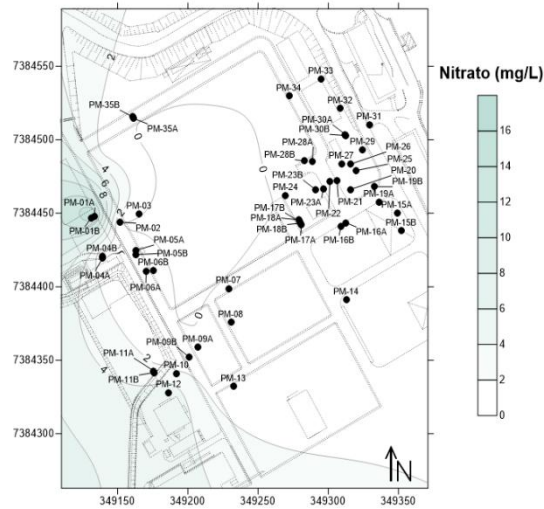
A partir da 11ª campanha, verificou-se uma redução generalizada nas concentrações, com o nitrato retornando a valores inferiores a  $3 \text{ mg L}^{-1}$  em quase todos os pontos, exceto novamente nas porções noroeste (PM-01A e PM-01B) e sudoeste (PM-08 e PM-12). No entanto, nas campanhas subsequentes (12ª a 14ª campanhas) o parâmetro voltou a se elevar significativamente, atingindo  $33 \text{ mg L}^{-1}$  em PM-01A,  $13 \text{ mg L}^{-1}$  em PM-01B e  $7,3 \text{ mg L}^{-1}$  em PM-11A, configurando um novo ciclo de oxidação.

Espacialmente, o comportamento do nitrato demonstrou um gradiente decrescente no sentido noroeste-sudeste, coerente com o fluxo subterrâneo predominante e indicando transporte limitado desse íon na zona saturada, o que poderia estar relacionado à sua natureza reativa e à ocorrência de redução de nitrato a nitrito em regiões de maior consumo de oxigênio (condições mais redutoras).

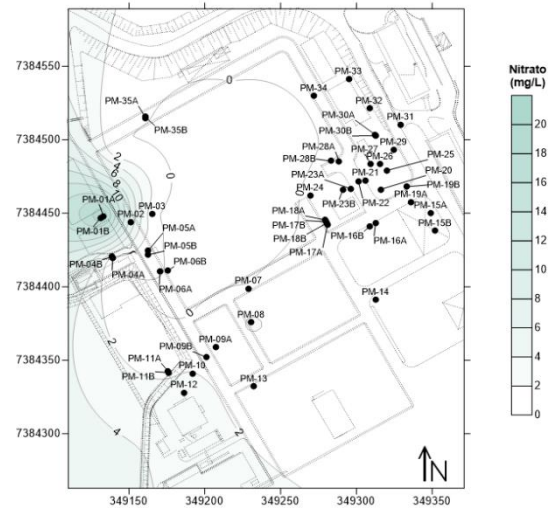
Figura 13 - Concentrações de nitrato em ( $\text{mg L}^{-1}$ ) verificadas em cada uma das campanhas de monitoramento.



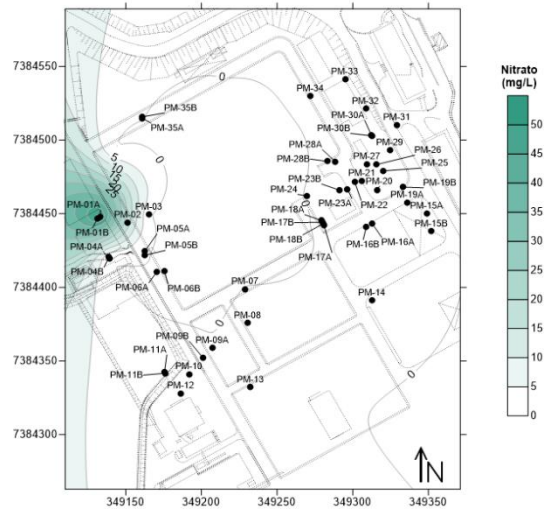
Nitrato - 7ª Camp (Dez/22)



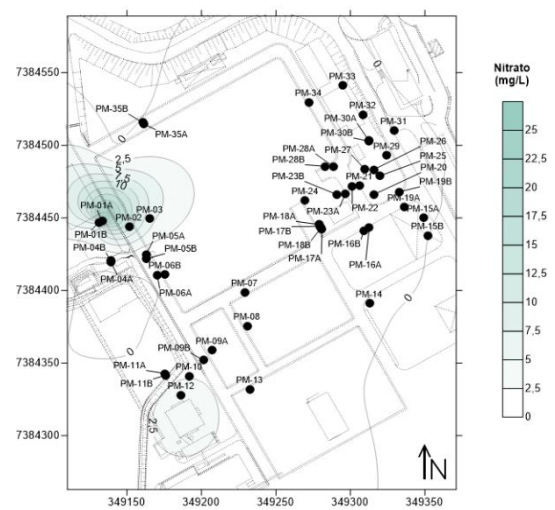
Nitrato - 8ª Camp (Maio/2023)



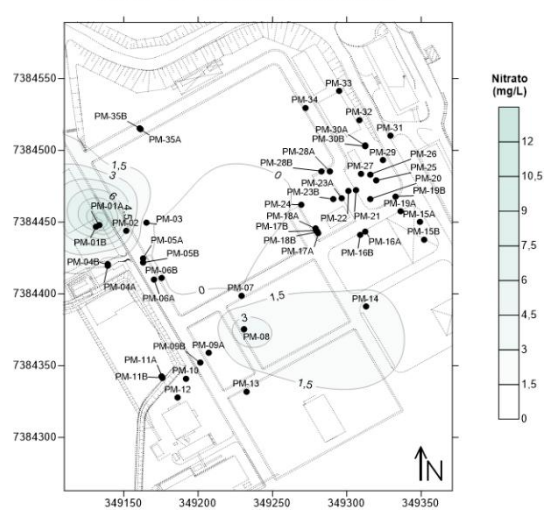
Nitrato - 9ª Camp (Agosto/2023)



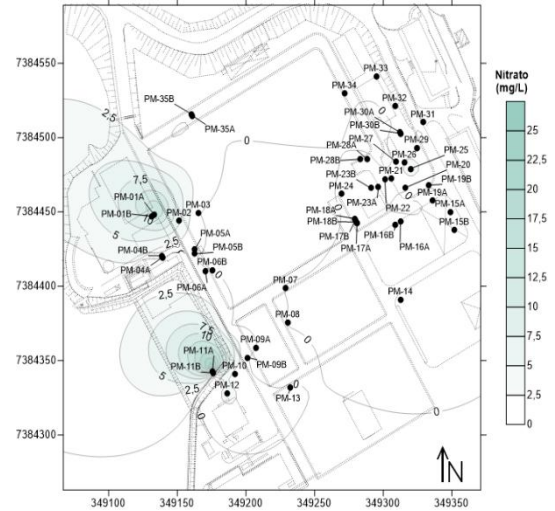
Nitrato - 10ª Campanha (Dezembro/2023)

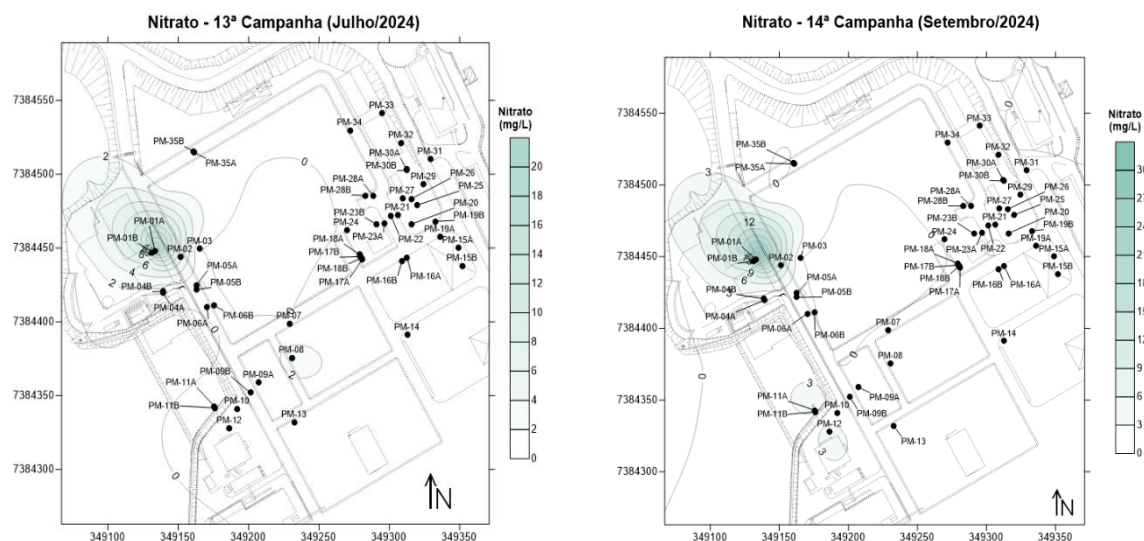


Nitrato - 11ª Campanha (Março/2024)



Nitrato - 12ª Campanha (Maio/2024)





Fonte: Adaptado de WALM (2024).

#### 5.1.4 Poços com maiores concentrações de benzeno

Ao longo das 14 campanhas de monitoramento, realizadas entre agosto de 2020 e setembro de 2024, foram observadas concentrações de benzeno superiores ao valor orientador de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , estabelecido pela Decisão de Diretoria nº 125/2021/E da CETESB (2021), especialmente nos poços PM-20, PM-26, PM-27 e PM-29. Esses pontos destacaram-se não apenas pelos valores máximos registrados, mas também pela recorrência de resultados acima do limite de referência, motivo pelo qual foram selecionados para detalhamento e discussão.

De acordo com os dados apresentados no Quadro 5.1.5, o poço PM-20 apresentou as maiores concentrações absolutas de benzeno durante todo o período monitorado, com valores variando de  $6,43 \text{ mg L}^{-1}$  (dezembro/2022) até  $5.919,8 \text{ mg L}^{-1}$  (abril/2021). O poço PM-27 também apresentou valores expressivos, atingindo  $5.719,8 \text{ mg L}^{-1}$  na 3ª campanha e mantendo-se com concentrações acima do valor orientador na maior parte das amostragens.

Já, o PM-29 registrou concentrações que oscilaram entre  $57,3 \text{ mg L}^{-1}$  e  $2.526,3 \text{ mg L}^{-1}$ , com predominância de valores acima do limite de referência nas campanhas intermediárias (4ª a 6ª campanha). Enquanto o PM-26 apresentou concentrações mais moderadas em relação aos demais, variando entre  $151,9 \text{ mg L}^{-1}$  e  $738,3 \text{ mg L}^{-1}$ , ainda assim excedendo o valor orientador em diversas campanhas.

De modo geral, observou-se que os quatro poços mantiveram valores elevados de benzeno ao longo de todo o período de monitoramento, com picos de concentração entre a 3ª e

a 5ª campanha (abril a novembro de 2021) e reduções graduais nas campanhas subsequentes. Apesar da diminuição observada nas últimas amostragens, as concentrações permaneceram acima de 200 mg L<sup>-1</sup> em PM-20, PM-26 e PM-27 até o final do período analisado, indicando a persistência de massa dissolvida em tais poços de monitoramento.

Tabela 4 - Concentrações de benzeno (em mg L<sup>-1</sup>) dos poços de monitoramento acima do valor orientador (5 mg L<sup>-1</sup>).

| Poço     | PM-20   | PM-26   | PM-27    | PM-29   |
|----------|---------|---------|----------|---------|
| Campanha |         |         |          |         |
| Ago/20   | 3888,40 | 371,62  | 2569,60  | 1339,20 |
| Jan/21   | 3941,60 | 168,04  | 3730,80  | 633,93  |
| Abr/21   | 5919,80 | 295,76  | 5719,800 | 1669,20 |
| Ago/21   | 1297,30 | 207,12  | 3373,10  | 1051,10 |
| Nov/21   | 4382,60 | 151,980 | 3039,30  | 2526,30 |
| Jun/22   | 274,75  | 195,41  | 1990,60  | 623,300 |
| Dez/22   | 6,43    | 250,06  | 4201,90  | 1377,35 |
| Mai/23   | 803,42  | 526,31  | < 1,00   | 824,21  |
| Ago/23   | 2112,10 | < 1,0   | 2560,50  | 763,80  |
| Dez/23   | 948,50  | < 1,000 | 378,55   | 713,56  |
| Mar/24   | 1445,10 | 738,27  | 3566,40  | 407,45  |
| Mai/24   | 545,37  | 668,40  | 2927,40  | 222,01  |
| Jul/24   | 1671,40 | 408,85  | 2686,90  | 57,31   |
| Set/24   | 1351,70 | 224,01  | 2171,40  | 354,16  |

Fonte: Adaptado de WALM (2024).

#### 5.1.5 Teste Mann-Kendall

Com o objetivo de avaliar o comportamento temporal das concentrações de benzeno e identificar possíveis tendências significativas de variação ao longo do período monitorado, foi aplicado o teste estatístico não paramétrico de Mann-Kendall, conforme metodologia proposta por Aziz et al. (2003) e incorporada ao software GSI Mann-Kendall Toolkit (GSI Environmental Inc.). O teste foi conduzido sobre as séries temporais de concentração obtidas

em 21 poços de monitoramento que apresentaram número de campanhas suficiente e resultados válidos para análise.

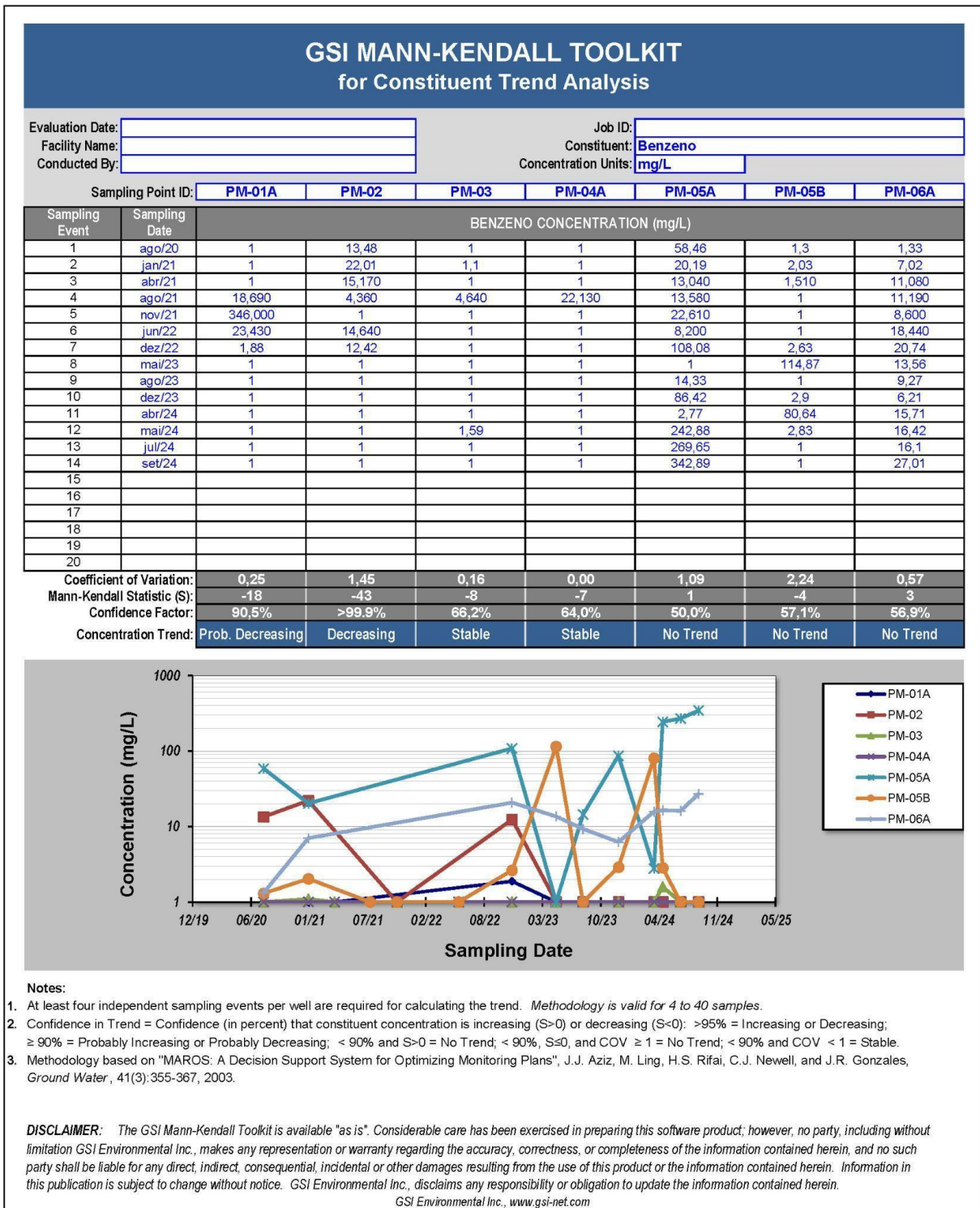
Os resultados obtidos indicaram tendências decrescentes ou estáveis nas concentrações de benzeno ao longo do período monitorado, o que sugere uma redução progressiva da massa dissolvida ou possível estabilização do contaminante. Dos 21 poços avaliados, 07 poços apresentaram tendência decrescente ou provavelmente decrescente, 06 poços foram classificados como estáveis e 07 não apresentaram tendência definida, conforme as Figuras 14 a 16, apresentadas a seguir.

Entre os poços que apresentaram tendência decrescente estatisticamente significativa, destacam-se PM-16A (confiança de 99,2%), PM-20 (100%), PM-26 (97,8%), PM-27 (>99,9%), PM-29 (100%) e PM-30B (97,5%). Esses resultados apontaram reduções consistentes das concentrações ao longo das 14 campanhas, com valores da estatística S negativos e coeficientes de variação inferiores a 1, demonstrando comportamento de declínio contínuo e baixa variância dos dados. Nos poços PM-22 e PM-09A observaram-se tendências “provavelmente decrescentes”, com fatores de confiança entre 84,5% e 94,2%, o que também indica decréscimo, embora com menor robustez estatística.

Por outro lado, poços como PM-01A, PM-04A, PM-05A e PM-05B apresentaram classificação “estável”, caracterizada por ausência de tendência significativa e variabilidade reduzida ( $COV < 1$ ), enquanto PM-02, PM-06A, PM-11A, PM-13, PM-16B e PM-25 foram classificados como sem tendência, devido à maior variabilidade ( $COV > 1$ ) e baixa correlação temporal das concentrações. Esse comportamento poderia estar relacionado a variações sazonais, heterogeneidade litológica ou oscilações induzidas por recarga, que influenciam as tendências de longo prazo, sendo assim, necessários mais monitoramentos para aumentar a taxa amostral do método.

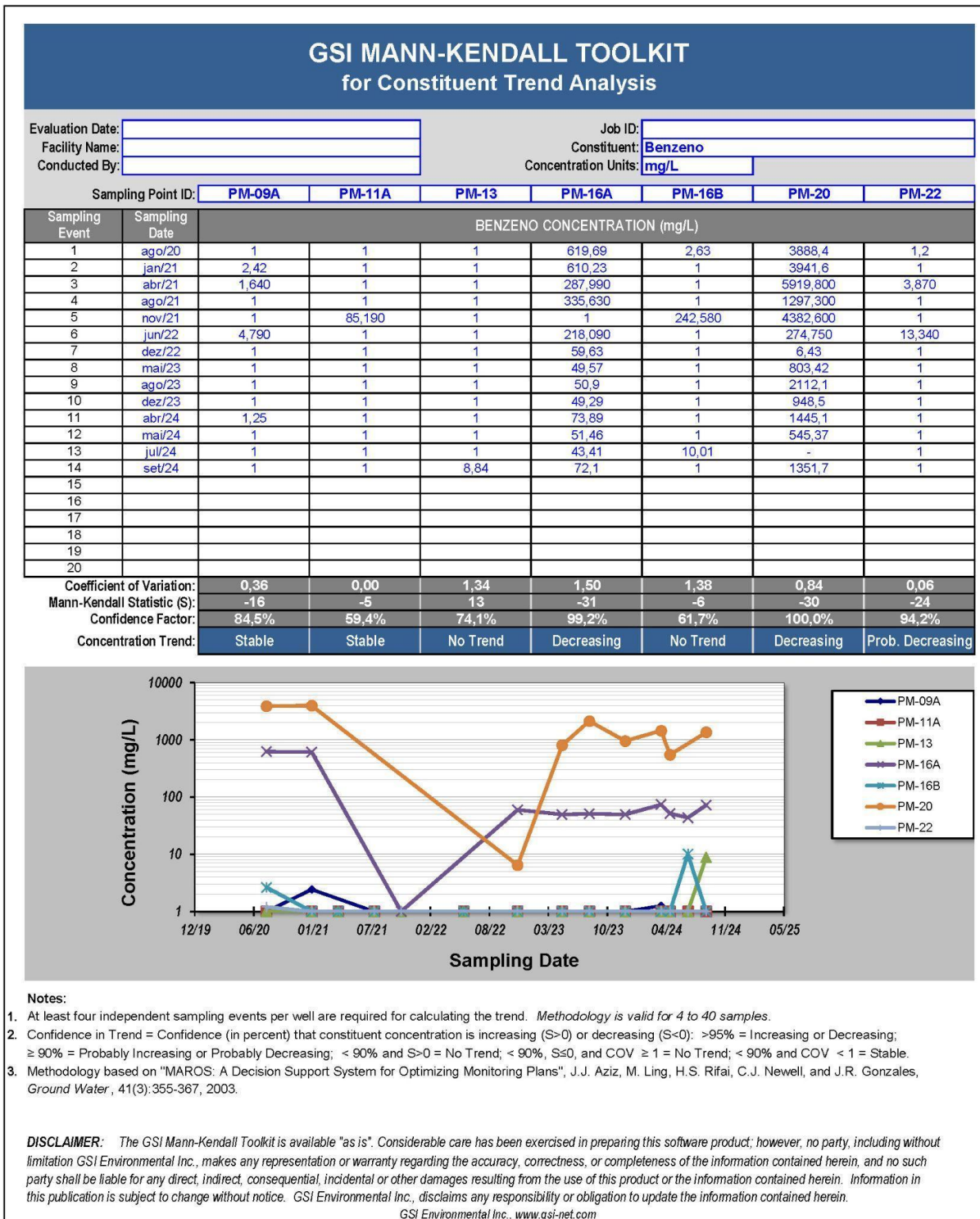
Ainda, a distribuição espacial das tendências demonstrou que os poços localizados no eixo central e na porção nordeste da área de estudo concentraram as maiores significâncias estatísticas de redução, coincidindo com os *hotspots* observados no início do monitoramento. Já nas porções marginais e jusante, predominam classificações estáveis ou sem tendência definida, sugerindo uma condição de equilíbrio local, com baixas concentrações e limitada disponibilidade de massa dissolvida.

Figura 14 - Dados utilizados na planilha do GSI Toolkit.



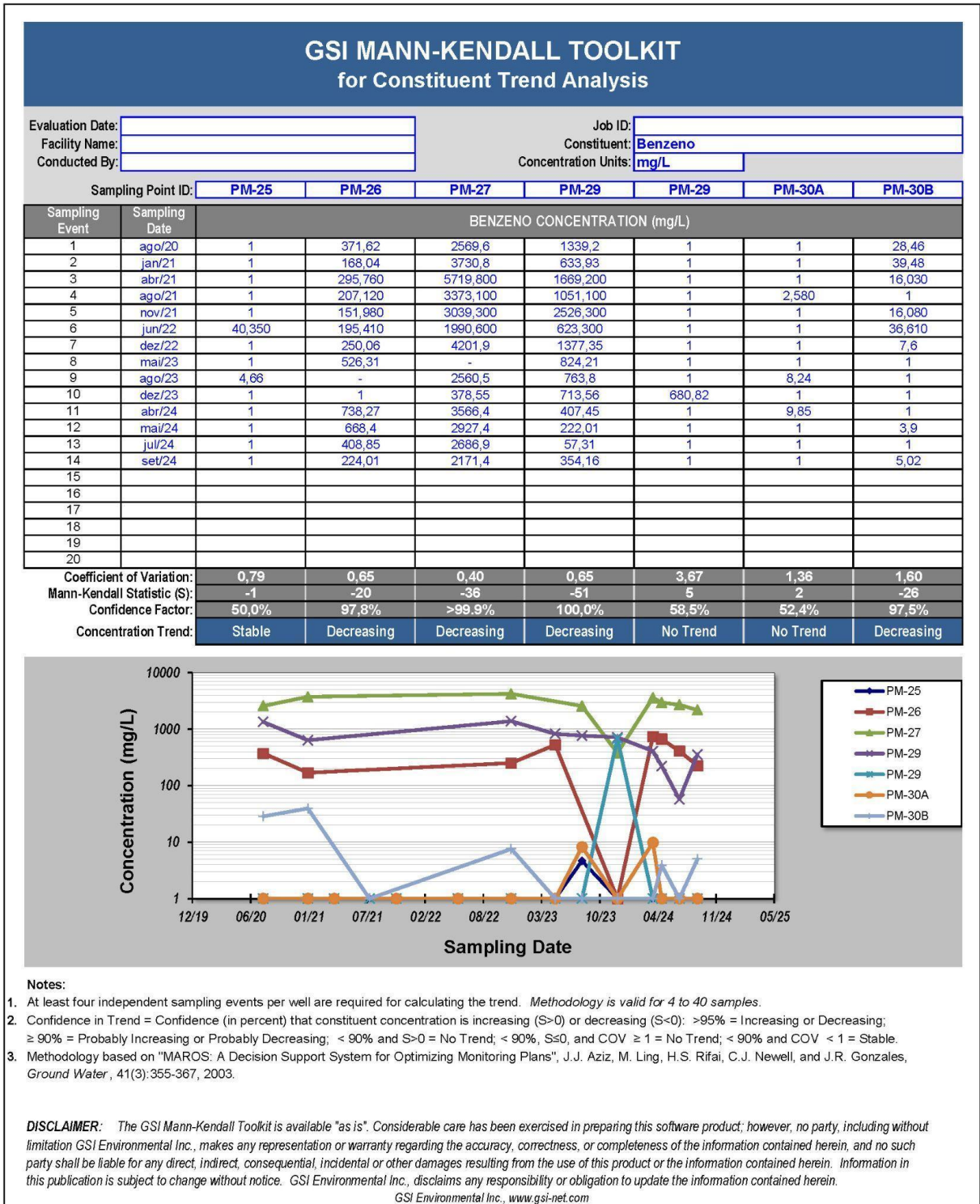
Fonte: Adaptado de GSI Toolkit (2025).

Figura 15 - Dados utilizados na planilha do GSI Toolkit.



Fonte: Adaptado de GSI Toolkit (2025).

Figura 16 - Dados utilizados na planilha do GSI Toolkit.



Fonte: Adaptado de GSI Toolkit (2025).

## 5.2 Discussão

A análise integrada dos resultados das concentrações de benzeno, junto aos dados de precipitação, hidrogeológicos e biogeoquímicos obtidos ao longo das 14 campanhas de monitoramento, realizadas entre agosto de 2020 e setembro de 2024, evidenciou uma evolução gradativa das condições do aquífero em direção a um equilíbrio redox mais estável, acompanhada da diminuição progressiva das concentrações de benzeno nos poços situados na área fonte e no eixo da pluma dissolvida. O comportamento dos indicadores biogeoquímicos, associado às tendências estatísticas obtidas pelo teste de Mann-Kendall, indicou que os processos de atenuação natural monitorada atuavam de forma efetiva na área, ainda que sob influência de oscilações sazonais relacionadas ao regime pluviométrico e à flutuação do nível d'água.

O regime de precipitação caracterizou-se por forte sazonalidade, com picos pluviométricos concentrados entre outubro e março, coincidindo com a estação chuvosa regional, e períodos de estiagem entre abril e setembro. Essa alternância refletiu-se na flutuação do nível freático, cuja elevação foi observada com defasagem de alguns meses após os eventos de maior precipitação. Também observou-se que as cargas hidráulicas médias mantiveram gradiente predominante de nordeste para sudoeste, sugerindo um fluxo subterrâneo preferencial nessa direção. Ademais, a similaridade entre as cargas de poços multiníveis (rasos e profundos) sugeriu um fluxo horizontal majoritariamente, indicando aparente continuidade hidráulica entre as porções mais rasas e mais profundas do aquífero.

No contexto geoquímico, os resultados dos indicadores redox demonstraram a transição de um meio predominantemente oxidante nos estágios iniciais do monitoramento para condições subóxicas e, posteriormente, anóxicas, compatíveis com a atuação de processos de degradação anaeróbia dos compostos orgânicos. A redução progressiva das concentrações de oxigênio dissolvido (OD), especialmente a partir da quarta campanha, e a estabilização de valores de potencial de oxirredução (ORP) negativos até meados de 2023 indicaram o consumo dos aceptores eletrônicos mais energéticos ( $O_2$  e  $NO_3^-$ ) e a progressão para um cenário redox. Esse padrão foi acompanhado pelo aumento das concentrações de ferro ferroso ( $Fe^{+2}$ ) e pela diminuição do sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), evidenciando o predomínio de processos de redução de ferro e sulfato, precursores da fase metanogênica. A presença expressiva de metano dissolvido nas campanhas intermediárias indicou uma maior ocorrência dos processos anaeróbios, enquanto o

posterior declínio de suas concentrações nas campanhas mais recentes coincidiu com a recuperação parcial do OD e o restabelecimento de regiões oxidantes, sobretudo nas porções marginais da pluma. Esse conjunto de transformações sugeriu que o sistema subterrâneo passou de uma condição redutora intensa para um estado de equilíbrio dinâmico, em que coexistem zonas oxidantes periféricas e *hotspots* anóxicos residuais no eixo da contaminação, quando comparado aos resultados das campanhas iniciais.

Em relação às concentrações de benzeno, no poço PM-20, as concentrações apresentaram declínio expressivo após 2021, embora ainda se verificaram valores acima do valor orientador em campanhas isoladas. Esse comportamento, associado à redução simultânea de ferro e sulfato e ao decréscimo do metano, indicou uma diminuição da massa local. No PM-26, a tendência observada também foi decrescente, com manutenção de valores mais baixos e menor variabilidade, sugerindo domínio de condições redutoras moderadas e também diminuição efetiva da massa dissolvida. Já o poço PM-27 apresentou os maiores valores iniciais e uma queda acentuada ao longo das campanhas, mas com persistência de concentrações elevadas, o que indicou uma possível existência de zonas de difusão lenta a partir de solo saturado ou LNAPL residual, atuando como fonte secundária. No PM-29, a tendência negativa é igualmente marcante, embora com oscilações associadas aos períodos de maior precipitação, indicando uma possível liberação de massa por variações de saturação do solo e pulsos de recarga.

Dessa forma, a correspondência entre as tendências de queda nas concentrações e o comportamento dos parâmetros geoquímicos evidenciou a ocorrência dos processos de atenuação natural no sistema aquífero. O aumento gradual do potencial redox e dos teores de oxigênio nas campanhas mais recentes, associado à diminuição das concentrações de ferro ferroso, metano e sulfeto, indicou o restabelecimento parcial de condições subóxicas, principalmente no entorno centro-leste da área. Essa evolução poderia ser compatível com um estágio avançado de atenuação, no qual a principal fonte de massa é controlada por difusão e a biodegradação residual ocorre de forma localizada e lenta, visto que o oxigênio é um fator limitante (USEPA, 2017).

As tendências estatísticas obtidas pelo teste Mann-Kendall reforçaram as interpretações geoquímicas e hidrodinâmicas discutidas acima. Entre os vinte e um poços avaliados, devido às concentrações de benzeno observadas ao longo do período, notou-se predominância de

tendências decrescentes ou estáveis nas concentrações do contaminante, indicando uma redução significativa da massa dissolvida ao longo do tempo.

Principalmente, nos poços situados no *hotspot* (PM-20, PM-26, PM-27 e PM-29), os resultados apontaram tendências decrescentes com elevada confiança estatística (CF entre 97,8% e 100%), o que demonstrou que a diminuição observada era consistente e não aleatória. Essas reduções associaram-se ao cenário geoquímico redutor observado, em que o consumo progressivo de aceptores de elétrons e a produção de metano evidenciaram a atuação simultânea de processos de ferro-redução, sulfato-redução e metanogênese na área. Mesmo com as oscilações associadas às variações sazonais de recarga, as curvas de tais poços mantiveram um comportamento decrescente, indicando a eficácia da atenuação natural, especialmente no *hotspot*, enquanto a recarga pluviométrica aparentou modular a intensidade e a frequência de tais oscilações. Assim, os resultados obtidos indicaram que a área apresenta condições adequadas para a ocorrência de atenuação natural, evidenciada pela redução progressiva das concentrações de benzeno, pelo comportamento dos parâmetros biogeoquímicos e pela resposta do sistema às variações de precipitação. Tais análises foram um indicativo de que há processos ativos de degradação e dissipação do contaminante, confirmando a efetividade da atenuação natural no local.

Quanto às limitações do estudo, destaca-se, inicialmente, a ausência de análises microbiológicas específicas, que poderiam aprofundar a identificação dos grupos microbianos responsáveis pela degradação do benzeno e permitir a diferenciação entre rotas metabólicas concorrentes, especialmente em ambientes subóxicos e anóxicos. A inexistência de um modelo hidrogeológico conceitual numérico e de simulações de fluxo e transporte também restringe a capacidade de prever a evolução espaço-temporal da pluma, bem como de quantificar o aporte de massa proveniente de zonas de baixa permeabilidade ou de possíveis fontes secundárias. Apesar dessas limitações, o conjunto de evidências hidrogeoquímicas e estatísticas apresentadas é suficiente para sustentar as interpretações desenvolvidas, embora reforcem a necessidade de estudos complementares que incorporem ferramentas microbiológicas e modelagem numérica avançada para aprimorar a compreensão dos processos de atenuação natural no longo prazo.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos ao longo das quatorze campanhas de monitoramento realizadas entre 2020 e 2024 permitiram avaliar, de forma integrada, a evolução hidrogeoquímica do aquífero e o comportamento da pluma de benzeno na área industrial estudada. A combinação das informações de precipitação, cargas hidráulicas, níveis d'água, concentrações de benzeno e indicadores biogeoquímicos evidenciou que o sistema subterrâneo apresenta resposta consistente aos mecanismos de atenuação natural monitorada, com redução progressiva da massa dissolvida e tendência de estabilização das condições geoquímicas.

Os dados hidrogeológicos confirmaram um gradiente predominante de nordeste para sudoeste e continuidade hidráulica entre as porções rasas e profundas do aquífero, configurando fluxo majoritariamente horizontal. Tal organização, associada à heterogeneidade litológica do meio poroso, influenciou a distribuição da massa dissolvida, bem como a resposta diferenciada entre os poços avaliados. As transformações geoquímicas, expressas pela diminuição do oxigênio dissolvido, estabilização de potenciais redox negativos, elevação das concentrações de ferro ferroso e consumo de sulfato, indicaram a atuação de processos anaeróbios, especialmente ferro-redução, sulfato-redução e metanogênese. A detecção de metano em campanhas intermediárias, seguida de seu declínio e de leve recuperação de condições subóxicas em campanhas finais, sugere que o sistema evoluiu de uma fase intensamente redutora para um estado de maior equilíbrio, com persistência de zonas anóxicas residuais no hotspot e áreas parcialmente reoxigenadas nas bordas da pluma.

A aplicação do teste de Mann-Kendall reforçou tais interpretações ao indicar predominância de tendências decrescentes ou estáveis em 21 poços monitorados, com elevada significância estatística — entre 97,8% e 100% — nos poços situados na região fonte. A consistência dessas tendências ao longo de quatro anos, mesmo sob influência de oscilações pluviométricas, confirma que a redução observada não é aleatória, mas reflete a ação contínua de processos naturais de degradação que contribuem para o controle da massa dissolvida de benzeno.

A análise das séries temporais permitiu distinguir comportamentos específicos entre os poços. O PM-26 e o PM-20 apresentaram declínio marcado e consistente nas concentrações, enquanto o PM-27, embora exibindo valores elevados em algumas campanhas, apresentou

tendência global decrescente, condição compatível com a presença de massas residuais retidas em zonas de menor permeabilidade ou remanescentes de LNAPL. O PM-29, por sua vez, mostrou maior sensibilidade às flutuações do nível freático, evidenciando a influência direta do regime de recarga na mobilização temporária de massa. Tais resultados apontam para um cenário de atenuação natural atuante e efetiva, porém influenciada por heterogeneidades hidrogeológicas e por fontes secundárias de liberação lenta.

Diante das múltiplas linhas de evidência avaliadas, conclui-se que a área apresenta condições favoráveis ao processo de atenuação natural, comprovadas pela redução da massa dissolvida de benzeno, pela evolução das condições redox e pela predominância de tendências estatisticamente significativas de queda. Contudo, a persistência de zonas com difusão lenta e a heterogeneidade de resposta entre poços demonstram que o processo ocorre em diferentes velocidades ao longo da pluma, demandando continuidade do monitoramento para consolidar a tendência observada.

A ausência de análises microbiológicas limita a identificação detalhada das comunidades degradadoras, enquanto a ausência de modelagem hidrogeológica e de transporte reduz a capacidade preditiva em escala espaço-temporal. Essas limitações, entretanto, não comprometem a robustez das evidências levantadas, mas indicam a necessidade de estudos complementares que aprofundem a compreensão dos mecanismos atuantes e subsidiem avaliações mais precisas da evolução de longo prazo da área.

## REFERÊNCIAS

AIR FORCE CENTER FOR ENVIRONMENTAL EXCELLENCE (AFCEE). **Principles and practices of enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents**. U.S. Department of Defense, 2004. Disponível em: <https://www.frtr.gov/matrix/documents/Enhanced-In-Situ-Reductive-Dechlorinated-for-Groundwater/2004-Principles-and-Practices-of-Enhanced-Anaerobic-Bioremediation-of-Chlorinated-Solvents.pdf>. Acesso em: 2 ago. 2025.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **16435: Controle da qualidade na amostragem para fins de investigação de áreas contaminadas - Procedimento**. Rio de Janeiro, 2015.

AYILARA M.S., ADELEKE B.S., ADEBAJO M.T., AKINOLA S.A., FAYOSE C.A., ADEYEMI U.T., GBADEGESIN L.A., OMOLE R.K., JOHNSON R.M., EDHEMUINO M., OGUNDOLIE F.A. & BABALOLA O.O.. **Remediation by enhanced natural attenuation; an environment-friendly remediation approach**. Front. Environ. Sci. Publicado em 31 de julho de 2023. doi: 10.3389/fenvs.2023.1182586. Acesso em: 21 jul. 2025.

BRASIL. **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/1980-1987/lei-6938-31-agosto-1981-366135-normaatualizada-pl.pdf>. Acesso em: 1 jul. 2025.

BRASIL. **Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998**. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/LEIS/L9605.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9605.htm). Acesso em: 1 jul. 2025.

BRASIL. **Lei nº 13.577, de 08 de julho de 2009**. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. Disponível em: <https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2009/lei-13577-08.07.2009.html>. Acesso em: 1 jul. 2025.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Ministério do Meio Ambiente. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, DF, dez/2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>.

BRASIL. **Programa Nacional de Recuperação de Áreas Contaminadas**. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/programa-projetos-acoes-obras-atividades/agendaambientalurbana/recuperacao-de-areas-contaminadas/ProgramaNacionaldeRecuperaodereasContaminadas.pdf>. Acesso em: 1 jul. 2025.

CANARIO, P. G. G., BETTINE, S.C.. **Gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil: uma análise crítica**. Revista Geociências. Publicado em 11 de junho de 2020. Disponível em:

<https://www.periodicos.rc.biblioteca.unesp.br/index.php/geociencias/article/view/13180>. Acesso em: 8 jul. 2025.

CETESB. **Avaliação de Benzeno; Tolueno; o-Xileno; m, p-Xileno e Etilbenzeno na Atmosfera da Estação de Monitoramento de Pinheiros - Município de São Paulo – SP 2013 - 2014**. Diretoria de Engenharia e Qualidade Ambiental. Publicado em Novembro de 2016. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2013/12/Relatorio-BTEX.pdf>. Acesso em: 9 jul. 2025.

CETESB. **DD-056/2024-E, de 22 de Julho de 2024**. Dispõe sobre o agrupamento em blocos das etapas do gerenciamento de áreas contaminadas e o procedimento de solicitação de Pareceres Técnicos para submissão à CETESB dos relatórios referentes à execução das etapas do “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas”, descritas no Anexo II da Decisão de Diretoria nº 038/2017/C, em consonância com a Lei Estadual nº 13.577/2009, seu Regulamento, aprovado por meio do Decreto nº 59.263/2013, o Decreto Estadual 62.973/2017 e dá outras providências. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2024/07/DD-056-2024-E-Agrupamento-em-blocos-etapas-gerenciamento-areas-contaminadas.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2025.

CETESB. **Procedimentos de Áreas Contaminadas**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/>. Acesso em: 1 jul. 2025.

CETESB. **Manual GAC – 3ª Edição**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2023/12/Manual-GAC-3a-Edicao.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2025.

CONAMA. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/>. Acesso em: 1 jul. 2025.

CONNOR, J. A.; FARHAT, S. K.; VANDERFORD, M. *GSI Mann-Kendall Toolkit for Constituent Trend Analysis – User’s Manual*. Version 1.0, Houston: GSI Environmental Inc., November 2012. Disponível em: Microsoft Word - GSI\_MannKendall\_UsersManual\_final. Acesso em 7 de setembro de 2025.

CORDEIRO, T. C.. **Contaminação de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) em subsuperfície: revisão bibliográfica sistemática**. 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (MBA) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/003216576>. Acesso em: 8 jul. 2025.

HAOHAO L., XUEFAN G., JING S., KUNLONG H., GANG C., WENBING T., HUI W., YU J., YING Y., **Effects of soil-groundwater environmental factors on BTEX transport and transformation: A review**, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 12, Issue 5, 2024, 113697, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113697>. Acesso em: 9 jul. 2025.

IPT. **Mapa Geológico da Região Metropolitana de São Paulo**. Disponível em: <https://mapas.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/portal/apps/MapJournal/index.html?appid=28e7bb2238a443819447a8ec3ae4abe5>. Acesso em: 1 jul. 2025.

LU G., CLEMENT, T.P., ZHENG C., WIRDEMEIER, T.H... **Natural attenuation of BTEX compounds: model development and field-scale application**. Publicado set-out0 de 1999. DOI: 10.1111/j.1745-6584.1999.tb01163.x. Acesso em: 9 jul. 2025.

NETTO, A. A., LIMA, L.S., VIEIRA, K. S., DELGADO, J. F., SOUZA, P. F., CORREA, T. R., NETO, J. A. B., GAYLARDE, C. C., & FONSECA, E. M.. **Potencial de mobilização de poluentes na baía de Santos/Brasil: subsídios para a gestão ambiental de um estuário altamente antropizado**. Brazilian Journal of Development, 8(12), 80834–80864. <https://doi.org/10.34117/bjdv8n12-266>. Acesso em: 8 jul. 2025.

NEW JERSEY DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION (NJDEP). **Monitored Natural Attenuation Guidance**. Contaminated Site Remediation and Redevelopment Program. New Jersey, 2022 Disponível em: [https://www.nj.gov/dep/srp/guidance/srra/mna\\_guidance.pdf?v\\_2](https://www.nj.gov/dep/srp/guidance/srra/mna_guidance.pdf?v_2). Acesso em: 2 ago. 2025.

OLIVEIRA, Katia Abdalla Barreto Abib. **Remoção de solo e sistema de bombeamento emergencial: um estudo de caso em terminal de combustíveis líquidos ativo impactado por biodiesel**. Trabalho de Conclusão de Curso (MBA) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020. Disponível em: <https://bdta.abcd.usp.br/item/003040952>. Acesso em: 30 jul. 2025.

PENNSER, G.C., & LIMA, M.P.. Atenuação natural monitorada de benzeno, oriundo de vazamento de gasolina, em água subterrânea, estudo de caso. Revista Águas Subterrâneas. Publicado em 19 de dezembro de 2013. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/27467>. Acesso em: 16 jul. 2025.

QUANWEI S., ZHENKUN X., HUIJUN W., YONG Z., TAOTAO L., XIANYUAN D., JIN Z., HONGKUN C., RUI Z., **The collaborative monitored natural attenuation (CMNA) of soil and groundwater pollution in large petrochemical enterprises: A case study**, Environmental Research, Volume 216, Part 4, 2023, 114816, ISSN 0013-9351, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114816>. Acesso em: 9 jul. 2025.

SALVIANO, M.F., GROppo, J.D., PELLEGRINO, G.Q.. **Análise de Tendências em Dados de Precipitação e Temperatura no Brasil**. Revista Brasileira de Meteorologia. Publicado em jan-mar de 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0102-778620150003>. Acesso em: 2 ago. 2025.

SÃO PAULO. **Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976**. Regulamenta a Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá providências correlatas Disponível em: <https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto-59263-05.06.2013.html>. Acesso em: 8 jul. 2025.

VALENTIM, L. S. O.. **Sobre a produção de bens e males nas cidades: estrutura urbana e cenários de risco à saúde em áreas contaminadas da região metropolitana de São Paulo**. 2010. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em:

<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/16/16139/tde-18062010-092455/>. Acesso em: 9 ago. 2025.