

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

VINÍCIUS RODRIGUES LOPES SANTOS

**Avaliação do Potencial da Atenuação Natural Monitorada em Água Subterrânea
Contaminada por Benzeno**

São Paulo

2024

VINICIUS RODRIGUES LOPES SANTOS

**Avaliação do Potencial da Atenuação Natural Monitorada em Água Subterrânea
Contaminada por Benzeno**

Versão Corrigida

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

Orientador: Prof. Dr. Fábio Netto Moreno

São Paulo

2024

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

Catalogação-na-publicação

Santos, Vinícius

Avaliação do Potencial da Atenuação Natural Monitorada em Água Subterrânea Contaminada por Benzeno / V. Santos -- São Paulo, 2024.
46 p.

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

1. Atenuação Natural Monitorada 2. Contaminação 3. Água Subterrânea
4. Remediação I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento
de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela minha vida. À minha família, pelo amor e apoio constantes. Aos professores, mentores e colegas de trabalho, meu reconhecimento pela inspiração e colaboração. A todos que contribuíram, minha profunda gratidão por tornar este momento possível.

RESUMO

SANTOS, Vinícius Rodrigues Lopes. Avaliação da atenuação natural monitorada em água subterrânea contaminada por benzeno. 2024. 46 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

Neste estudo, teve o intuito de aprofundar na técnica de atenuação natural monitorada (ANM) para lidar com a contaminação da água subterrânea pelo benzeno. Teve como objetivo principal entender como a ANM se sobressai em eficiência, sustentabilidade e economia na remediação em água subterrânea contaminada por benzeno. Vale destacar que é importante analisar os parâmetros biogeoquímicos para compreender como tratar os contaminantes no aquífero. Isso consegue mostras o quanto importante é seguir uma estratégia completa e eficaz para abordar os problemas na água subterrânea contaminadas pelo benzeno. Outro motivo para conduzir esse estudo foi buscar benefícios tanto para o meio ambiente quanto para o aspecto econômico ao verificar como a ANM se comporta em águas subterrâneas contaminadas por benzeno. A revisão bibliográfica que foi realizada traz evidências quanto é vital adotar uma abordagem completa para solucionar os problemas causados pela contaminação de benzeno na água subterrânea. O estudo de caso apresentou uma aplicação da ANM, apresentando alguns resultados sobre a aplicação em águas subterrâneas contaminadas com benzeno. Foi possível mostrar que, por conta desse método, a sua utilização está sendo eficaz tanto economicamente quanto ambientalmente, e como ele se adapta bem para remediar águas subterrâneas contaminadas, a pesquisa inclui a análise de parâmetros biogeoquímicos, comparação com remediações mais tradicionais, e ajuda a entender o potencial da atenuação natural. É destacado também o quanto é importante observar ao longo do tempo na área para entender como o contaminante está se degradando e mostrar que a remediação é eficaz. Em síntese, este estudo apresenta evidências consistentes sobre o quanto eficaz é a aplicação da atenuação natural monitorada (ANM) em comparação com métodos convencionais de remediação. Ressalta-se sua sustentabilidade, relação custo-benefício e interferência mínima no local de aplicação. A monografia busca estabelecer a relevância da ANM em águas subterrâneas contaminadas por benzeno, expondo sua eficácia e sustentabilidade de maneira abrangente.

Palavras-chave: Atenuação Natural Monitorada, Contaminação, Água Subterrânea, Remediação

ABSTRACT

SANTOS, Vinícius Rodrigues Lopes. Avaliação do potencial da atenuação natural monitorada em água subterrânea contaminada por benzeno. 2024. 46 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

In this study, the aim was to delve into the technique of Monitored Natural Attenuation (MNA) to address groundwater contamination by benzene. The main objective was to understand how MNA excels in efficiency, sustainability, and cost-effectiveness in remediating benzene-contaminated groundwater. It is worth highlighting the importance of analyzing biogeochemical parameters to comprehend how to treat contaminants in the aquifer. This demonstrates the significance of following a comprehensive and effective strategy to address problems in groundwater contaminated by benzene. Another reason for conducting this study was to seek benefits for both the environment and the economic aspect by examining how MNA performs in benzene-contaminated groundwater. The literature review conducted provides evidence of the vital importance of adopting a comprehensive approach to solving problems caused by benzene contamination in groundwater. The case study presented an application of MNA, providing some results on its application in benzene-contaminated groundwater. It was possible to demonstrate that, due to this method, its use is effective both economically and environmentally, and how it adapts well to remediate contaminated groundwater. The research includes the analysis of biogeochemical parameters, comparison with more traditional remediations, and helps to understand the potential of natural attenuation. It is also emphasized how important it is to observe over time in the area to understand how the contaminant is degrading and to show that the remediation is effective. In summary, this study presents consistent evidence of how effective the application of Monitored Natural Attenuation (MNA) is compared to conventional remediation methods. Its sustainability, cost-effectiveness, and minimal interference at the application site are highlighted. The monograph seeks to establish the relevance of MNA in benzene-contaminated groundwater, exposing its effectiveness and sustainability comprehensively.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Constatação técnica de remediação implantadas no estado de São Paulo – dezembro 2020	18
Figura 2: Etapas da Degradação de Compostos Orgânicos em Água Subterrânea	24
Figura 3: Evolução das concentrações de Benzeno.....	31
Figura 4: Histórico da Concentração de Benzeno	32
Figura 5: Apresenta o gráfico conforme dados apresentados na Tabela 03	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros biogeoquímicos relevantes na ANM, tendências de comportamento, valores indicativos de degradação e sua importância no processo de biodegradação.....	23
Tabela 2: Evolução da Contaminação Benzeno	29
Tabela 3: Evolução da Fase Livre	29
Tabela 4: Resultados processos de atenuação natural	35
Tabela 5: Parâmetros e fatores utilizados para cálculo da capacidade de assimilação.....	36

LISTA DE SIGLAS

- ANM: Atenuação Natural Monitorada
- CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- EPA: Agência de Proteção Ambiental
- TPH: Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
- LNAPL: Produto Petrolífero Leve Não Aquoso

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	11
2.	OBJETIVOS.....	12
3.	JUSTIFICATIVA.....	13
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
4.1.	BENZENO	14
4.1.1.	PROPRIEDADES.....	14
4.1.2.	FONTES DE CONTAMINAÇÃO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	15
4.1.3.	IMPACTOS AMBIENTAIS E SAÚDE HUMANA.....	16
4.2.	MÉTODOS CONVENCIONAIS DE REMEDIAÇÃO	17
4.3.	ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA COMO MÉTODO DE REMEDIAÇÃO	20
5.	ESTUDO DE CASO.....	26
5.1.	SELEÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO	26
5.2.	COLETA E ANÁLISE DE AMOSTRAS	27
5.3.	INSTRUMENTAÇÃO PARA MONITORAMENTO.....	32
5.4.	PARÂMETROS A SEREM AVALIADOS PARA ATENUAÇÃO NATURAL	33
5.5.	IDENTIFICAÇÃO DA OCORRÊNCIA DA ATENUAÇÃO NATURAL.....	34
5.6.	TENDÊNCIAS BIOGEOQUÍMICAS DOS PROCESSOS DE ATENUAÇÃO NATURAL	35
5.7.	VANTAGENS E DESVANTAGENS DA ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA	38
5.8.	LIMITAÇÕES DO ESTUDO E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	40
6.	CONCLUSÕES	41
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

INTRODUÇÃO

Desde que foi descoberto, o benzeno tem sido fundamental na indústria, tendo uma importante participação na revolução química orgânica em diferentes processos desde o século XIX, contribuindo de maneira significativa para a revolução química orgânica em diversos processos, por exemplo, o benzeno é fundamental na síntese de compostos como fenol, anilina, estireno e muitos outros, que são utilizados na produção de plásticos, produtos farmacêuticos, corantes, e uma variedade de produtos químicos essenciais para a indústria moderna. Ainda que sua ampla aplicação em processos industriais seja valiosa, é importante destacar que sua alta toxicidade e potencial carcinogênico, apresenta uma grande ameaça ao meio ambiente e seus ecossistemas. Essa situação é evidenciada quando se considera a possibilidade de contaminação da água subterrânea, apresentando dificuldades substanciais que exigem uma abordagem cuidadosa e responsável em sua utilização industrial (EPA, 2010).

Com risco potencial ao meio ambiente e seus ecossistemas, a contaminação da água subterrânea pelo benzeno é uma preocupação crescente que exige ações de investigação. As consequências negativas no ambiente e na saúde humana justificam essa preocupação crescente. Segundo estudos da EPA (2017), o benzeno representa um perigo significativo para a saúde pública quando ocorre exposição a ele. Essa substância carcinogênica pode causar uma série de problemas de saúde, incluindo danos ao sistema nervoso central, distúrbios sanguíneos e até mesmo o desenvolvimento de câncer.

A atenuação natural monitorada na contaminação de benzeno representa uma abordagem sustentável e eficaz para a remediação das águas subterrâneas. Ao aproveitar os processos naturais do meio ambiente, como a biodegradação microbiana, a adsorção em materiais do solo, volatilização, dispersão e diluição pela água subterrânea, visa reduzir os níveis desta substância na água sem intervenções invasivas. O monitoramento constante tem o objetivo de avaliar a eficácia da remediação, permitindo verificar a progressão dessa abordagem ao longo do tempo. Ao permitir que a natureza siga seu curso, é possível reduzir os níveis de benzeno na água sem perturbar o meio ambiente. O propósito desta monografia é destacar o potencial da remediação natural baseada em monitoramento para a redução dos níveis de benzeno nas águas subterrâneas.

1. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal uma revisão da técnica da atenuação natural monitorada como estratégia para a remediação de casos de contaminação da água subterrânea por benzeno. Para alcançar esse propósito, foram selecionados os seguintes objetivos específicos:

- a) Realizar uma revisão abrangente da literatura científica existente sobre atenuação natural monitorada e suas aplicações específicas na remediação de plumas do benzeno na água subterrânea;
- b) Informar as origens e fontes de contaminação pelo benzeno na água subterrânea;
- c) Comparar a utilização da atenuação natural com outras tecnologias de remediação do ponto de vista econômico e ambiental; e
- d) Apresentar um estudo de caso de atenuação natural monitorada em pluma de benzeno na água subterrânea.

2. JUSTIFICATIVA

A análise do potencial de atenuação natural monitorada em águas subterrâneas para o contaminante benzeno tem mostrado uma significativa importância, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico. A relevância para a realização desta monografia está associada a dois aspectos que serão descritos abaixo:

- a) Prejuízo da Contaminação por Benzeno: O benzeno é reconhecido como um contaminante ambiental com potencial carcinogênico e de elevada toxicidade, podendo ser vinculado a atividades industriais. Devido a sua solubilidade na água, este contaminante pode sofrer processos de lixiviação no solo e atingir os aquíferos, apresentando uma ameaça à qualidade da água subterrânea.
- b) Sustentabilidade e Eficiência Ambiental da ANM: Os processos de atenuação natural destacam-se como uma estratégia que harmoniza a eficácia na remediação com os princípios fundamentais da sustentabilidade ambiental.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BENZENO

3.1.1. PROPRIEDADES

O benzeno é uma mistura de átomos de hidrogênio e carbono. Tem cheiro semelhante à da gasolina, sendo um composto perigoso altamente inflamável. Classificado como hidrocarboneto pois sua composição contém hidrogênio e carbono na mistura. (PEREIRA FILHO, 2004).

O benzeno apresenta-se como composto líquido nas condições normais de temperatura, solidificando-se a 5,5 °C. Sua ebulição inicia-se acima de 80,1 °C. Notavelmente, apresenta uma elevada pressão de vapor, atingindo 95,2 mmHg a 25°C, tornando-o mais volátil que a água (PEREIRA FILHO, 2004).

A inflamabilidade do benzeno pode ser mostrada por seu baixo ponto de fulgor, -11,1°C, que pode entrar em combustão mesmo em temperaturas abaixo de zero. Isso contrasta com a temperatura normal de um freezer, que é de -4 °C, mostrando a suscetibilidade do benzeno à inflamação em condições comuns destacando o alto risco de incêndio pelo composto (PEREIRA FILHO, 2004).

Além disso, a explosividade do benzeno é notável entre as concentrações de 1,4% e 8% por volume de ar, em presença de faísca ou chama. Essa característica torna o benzeno um risco significativo, exigindo exigências específicas durante o seu alcance (PEREIRA FILHO, 2004).

O benzeno é composto por átomos que exercem forças variadas na atração de elétrons nas ligações químicas, resultando em uma molécula que aparentemente possui uma carga negativa em um átomo e carga positiva, sendo classificado como apolar. Essa característica decorre da igualdade na atração dos elétrons nas ligações CH e carbono e hidrogênio. Por ser apolar, o benzeno é solúvel em gordura, permitindo sua absorção pela pele e consequentemente entrada no organismo. Tal propriedade pode acarretar danos ao sistema nervoso central e à medula óssea (REVISTA BRASILEIRA DE SAÚDE OCUPACIONAL, 2017).

O benzeno, apresenta solubilidade relativamente alta (1790 mg/L) quando comparado com a solubilidade do etilbenzeno (20 mg/L), dos xilenos (106 mg/L) e do tolueno (526 mg/L). Por apresentar menor densidade a água, o benzeno tem comportamento sobrenadante na superfície do lençol freático.

3.1.2. FONTES DE CONTAMINAÇÃO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA

O benzeno, que está naturalmente presente no petróleo bruto, aparece como um componente persistente, podendo ser introduzido no meio ambiente, pela gama de atividades que utilizam esse composto, como extração de petróleo, fabricação industrial, queima de carvão, motores de automóveis, fumaça de cigarro, refinarias de combustíveis, monitoramento de tanques ou matérias-primas, descargas industriais que excedem os padrões legais, áreas de instalações de armazenamento de petróleo, campos de petróleo mal projetados. Sua persistência no meio ambiente varia de algumas horas a dias, dependendo do ambiente e do clima e da quantidade de outros poluentes (AMARAL, 2017).

Entre as fontes mencionadas, destaca-se a estocagem de combustíveis. Conforme dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2022), o Brasil conta com aproximadamente 1644 instalações, totalizando uma capacidade de armazenamento de 11,7 bilhões de litros de petróleo em todo o território nacional. Além disso, o país possui 18 refinarias que, somente em 2022, produziram 45,529 milhões de metros cúbicos de diesel e 28,628 milhões de metros cúbicos de gasolina, distribuídos por todo o território. Uma preocupação adicional com essas fontes também está relacionada à adição de etanol à gasolina, prática comum no Brasil, levantando preocupações ambientais. Esta adição não só aumenta a solubilidade do benzeno, mas também aumenta a sua migração para as águas subterrâneas, tornando este cenário provável para esta fonte de poluição (FREITAS et al., 2020)

O armazenamento de combustíveis derivados de petróleo também são fontes com grande significado de contaminação das águas subterrâneas com composto benzeno (FREITAS et al., 2020). Quando ocorre vazamento de gasolina dos tanques de armazenamento, essa substância, inicialmente vai para a zona insaturada sob as formas adsorvida e de vapor. Ao entrar em contato com a água subterrânea, dissolve-se parcialmente resultando na contaminação das águas subterrâneas. Esses derramamentos apresentam uma série de desafios e impactos substanciais. Além da iminente ameaça à qualidade da água, os efeitos a longo prazo incluem a propagação da contaminação para camadas mais profundas do solo, criando uma situação ambientalmente crítica (FREITAS et al., 2020).

A contaminação por benzeno também deixa sua marca no solo. Apesar de sua volatilidade, parte da substância é adsorvida nos grãos do solo, tornando a remoção difícil e possibilitando a migração da fase gasosa para a superfície. Mesmo em ambientes internos, fissuras e rachaduras

nos pisos e ralos podem facilitar essa migração, evidenciando os desafios enfrentados na gestão e mitigação dos impactos do benzeno no meio ambiente (AMARAL et al., 2017).

A facilidade proporcionada por essa migração além de intensificar os desafios da remediação também evidência por conta da sua migração que a contaminação no solo por benzeno se torna um problema quando referimos a água subterrânea, sendo assim a contaminação no solo pode ser caracterizada como umas das fontes principais para o aporte de benzeno na água subterrânea (AMARAL et al, 2017).

3.1.3. IMPACTOS AMBIENTAIS E SAÚDE HUMANA

O impacto da presença do benzeno na água subterrâneas vem trazendo implicações severas para o meio ambiente e a saúde humana. As pesquisas apresentadas ao longo deste texto destacam alguns dos riscos associados à contaminação por este composto.

Conforme mencionado nos itens anteriores, essa substância pode ser encontrada tanto em diversos processos industriais quanto em produtos derivados do petróleo, podendo assim contaminar o meio e como consequência causar risco à saúde humana e impacto no meio ambiente. O benzeno apresenta uma alta toxicidade sendo reconhecido como potencialmente carcinogênico demonstrando como essa substância causa na saúde humana um impacto de forma irreversível e danos severos ao meio ambiente (VALENTE et al., 2017).

Além disso, trabalhadores que tem contato frequente com essa substância, como em postos de combustíveis, correm o risco de intoxicação devido à exposição ao benzeno (VALENTE et al., 2017). Outras implicações podem agravar os impactos principalmente ao meio ambiente como na ausência de regulamentação e monitoramento ambiental específicos para o benzeno sendo uma preocupação urgente, são evidenciados efeitos adversos à saúde mesmo em níveis baixos de concentração desse composto, ressaltando, portanto, a urgência de atualização legislativa para a vigilância ambiental, mesmo diante de baixas concentrações de benzeno.

Adicionalmente, a contaminação por benzeno também pode resultar em riscos genotóxicos, que podem induzir alterações no material genético humano (VALENTE et al., 2017). Outras mudanças adversas na saúde, como alterações hematológicas, inflamatórias e mielodisplasias, foram observadas em estudo realizado em pacientes que foram cronicamente expostos ao benzeno, indicando os impactos negativos na saúde (VALENTE et al., 2017).

Além desses impactos, a presença do benzeno na água subterrânea também causa implicações significativas para o meio ambiente. Essa contaminação representa uma ameaça direta para os recursos hídricos, afetando não apenas a qualidade da água, mas também os ecossistemas aquáticos e a biodiversidade associada (FREITAS et al., 2020).

A contaminação por benzeno pode causar danos à biodiversidade, afetando a saúde e a reprodução de plantas e animais. Isso pode levar à diminuição da diversidade de espécies em ecossistemas afetados (FREITAS et al., 2020).

Diante do exposto, há a necessidade de esforços para regular, monitorar, detectar e remediar comportamentos ambientais contaminados pelo benzeno, visando reduzir ou eliminar os riscos dessa substância ao meio ambiente e à saúde humana.

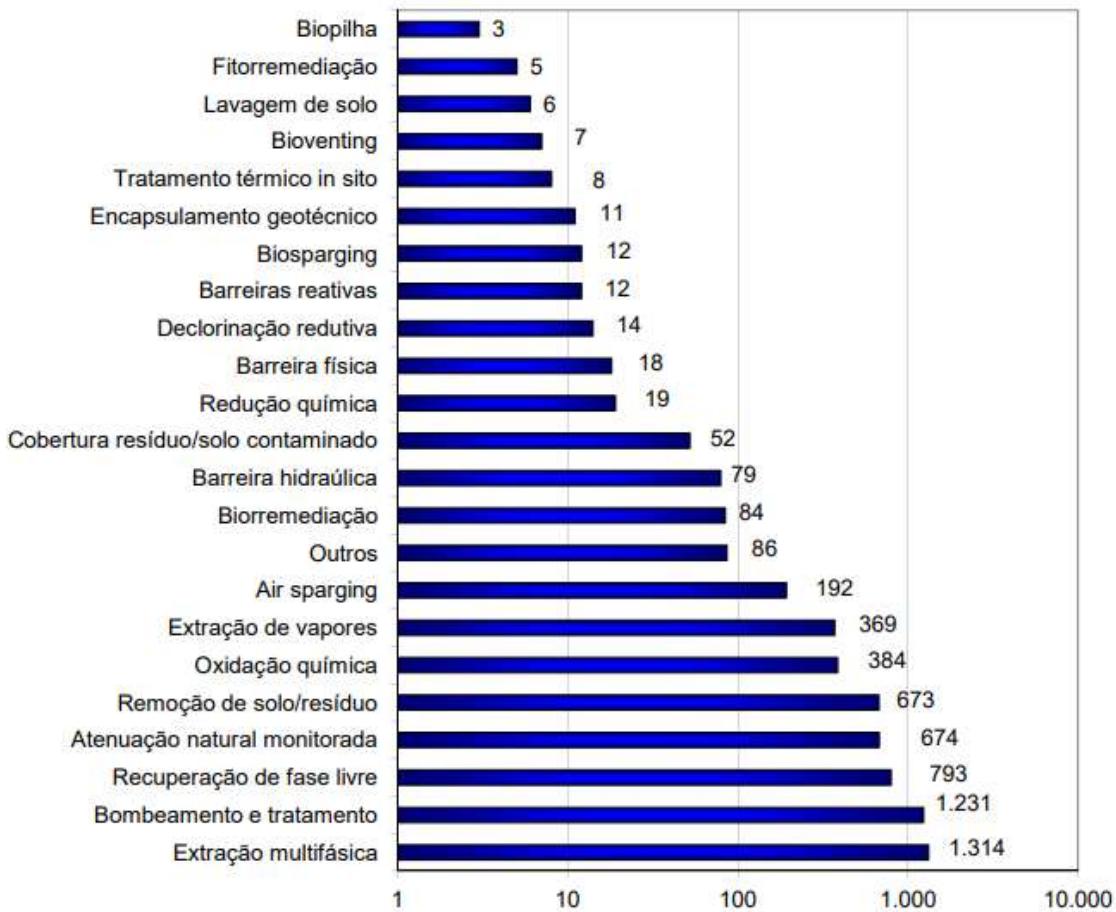
3.2. MÉTODOS CONVENCIONAIS DE REMEDIAÇÃO

Os métodos convencionais de remediação em águas subterrâneas contaminadas por benzeno *in situ* geralmente incluem bombeamento e tratamento (Pump and Treat), extração multifásica (MPE), injeção de ar e extração de vapor do solo (Air Sparging), oxidação química e processos térmicos (Thermal Enhanced). Essas abordagens *in situ* direcionam a trajetória de remediação para a recuperação de áreas contaminadas no próprio local.

Segundo informações da CETESB (2020) agência responsável pelo controle, monitoramento e fiscalização ambiental do estado de São Paulo as cinco técnicas mais utilizadas para remediação das áreas contaminadas são as seguintes recuperação de fase livre, bombeamento e tratamento, extração multifásica, remoção de solo e resíduo, e atenuação natural monitorada, vale ressaltar que foi considerado para o estado de São Paulo e a prevalência dos métodos de remediação para diferentes tipos de contaminação.

A Figura 01 apresenta as demais técnicas incluindo as cinco mais utilizadas mencionadas acima.

Figura 1: Constatação técnica de remediação implantadas no estado de São Paulo – dezembro 2020



Fonte: CETESB, dezembro 2020.

Quando se aborda a remediação de águas subterrâneas contaminadas, o método de bombeamento e tratamento destaca-se como uma opção proeminente, especialmente à luz dos dados apresentados pela CETESB. Este método é extensivamente empregado para tratar casos de contaminação, notadamente quando relacionados à presença de benzeno. Contudo, alguns estudos de Pires et al (2003) e Santos et al (2004) indicam que esta não é uma das melhores técnicas a ser utilizada. Fundamentalmente, tais pesquisas sugerem que, apesar de sua prevalência, o referido método não evidencia níveis satisfatórios de eficiência, eficácia ou sustentabilidade para a remediação de águas subterrâneas.

Ao lidar com poluentes que resistem à remoção eficiente pelo processo de bombeamento, especialmente a remediação de compostos orgânicos persistentes, a complexidade inerente ao desafio em questão fica claramente expressa. Adicionalmente, o procedimento em questão pode revelar-se moroso e dispendioso, sobretudo quando a área contaminada abrange extensões consideráveis. Em determinadas circunstâncias, o bombeamento pode induzir a formação de

zonas de aeração, as quais, por sua vez, atraem contaminantes para regiões previamente isentas de impacto. Isso culmina na propagação da contaminação para além dos limites originais, exacerbando a situação em vez de promover sua melhoria. (ISLER et al., 2018)

Outro método de remediação utilizado é o Air Sparging sendo essa técnica considerada desvantajosa por alguns autores para remediação de águas contaminadas por benzeno (TRINE et al., 2019). O benzeno é altamente volátil, o que significa que tende a evaporar facilmente. A aplicação da técnica de Air Sparging tem o potencial de incrementar o processo de volatilização do benzeno, liberando-o no ar em vez de tirá-lo completamente da água subterrânea. Apesar de eficiente em transformar contaminantes voláteis do estado líquido para o gasoso no solo, a sua eficácia na transição para a água subterrânea pode ser limitada, especialmente no caso de parcela expressiva do benzeno sorvida aos materiais do aquífero. Além disso, liberar vapores durante o Air Sparging pode piorar a qualidade do ar no entorno da área sob remediação, complicando ainda mais a situação, especialmente em lugares onde a exposição aos vapores de benzeno pode representar riscos para a saúde humana (GAO et al., 2012).

Dessa forma, o Air Sparging pode não ser suficiente quando se trata de resolver totalmente a contaminação por benzeno, cuja persistência e resistência à remediação completa pode ser um desafio (SHANE et al., 2000), sendo necessário avaliar outros métodos para lidar com esse contaminante.

Dito isso, a atenuação natural monitorada vem apresentando um crescimento ao longo dos anos, em aplicação para remediação de áreas contaminadas. As informações apresentadas pela CETESB em 2007 mostram que a atenuação natural monitorada não figurava entre as cinco metodologias mais empregadas na remediação. No entanto, a avaliação mais recente, com dados atualizados a partir de 2020 mostram um aumento na adoção dessa técnica e na sua empregabilidade entre as quatro metodologias mais utilizadas em sites contaminados, refletindo sua crescente acessibilidade e eficácia na prática de remediação (CETESB, 2024).

Segundo estudo de Freitas (2020) que aborda o papel do etanol na atenuação natural das águas subterrâneas impactadas pela gasolina, informa que essa técnica como, método de remediação, vem demonstrando eficiência e eficácia na redução de compostos BTEX em águas subterrâneas.

Em resumo, muitos estudos demonstram que a atenuação natural monitorada pode ser um tratamento eficaz, financeiramente realista e sustentável para remediação das águas

subterrâneas contaminadas. O potencial da atenuação natural juntamente com o monitoramento constante e a compreensão dos gradientes biogeoquímicos são cruciais na remediação de águas subterrâneas contaminadas pelo benzeno.

3.3. ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA COMO MÉTODO DE REMEDIAÇÃO

Segundo a USEPA (1999), as técnicas de atenuação natural operam através de vários processos físicos, químicos ou biológicos, em condições que contribuem para remediação, ocorrendo sem intervenção humana. Essa técnica tem sido reconhecida como uma remediação de tratamento sustentável e economicamente viável, utilizando processos naturais como biodegradação, degradação abiótica e outros mecanismos que não interferem no meio e ainda contribuem para remover contaminantes.

Conforme definido pela EPA (1999), os processos de atenuação natural objetivam atingir metas de remediação numa escala de tempo razoável quando comparada com outras tecnologias de remediação. A ANM inclui uma variedade de processos físicos, químicos ou biológicos que, sob condições favoráveis, reduzem a massa, toxicidade, mobilidade, volume ou concentração no solo e na água subterrânea sem a intervenção humana. Esses processos envolvem biodegradação, dispersão, diluição, sorção, volatilização e estabilização química ou biológica, transformação ou destruição de contaminantes.

Sendo assim, cada processo tem sua relevância e impacto na remediação pela atenuação natural. porém enfrenta desafios, especialmente no caso do benzeno, um poluente orgânico persistente. A complexidade da degradação do benzeno se deve à diversidade de estirpes microbianas, enzimas e vias metabólicas envolvidas nesse processo (Ngara et al, 2022). A dispersão dos contaminantes via águas subterrâneas pode ampliar sua nocividade. A diluição reduz a concentração ao misturar com água limpa. A sorção fixa contaminantes nos sólidos, controlando sua disseminação. O vapor de água converte poluentes em gases liberados na atmosfera (OLIVEIRA, 2020).

Ao confiar nos processos de atenuação natural para remediação do local, a EPA (1999) prefere aqueles que degradam ou destroem contaminantes. Além disso, a EPA (1999) geralmente espera que a atenuação natural monitorada seja apropriada apenas para locais com baixo potencial de migração de contaminantes.

Estudos também mostram a importância de verificar os diversos receptores de elétrons que estão diretamente relacionados ao potencial redox como oxigênio dissolvido (OD), nitrato, sulfato, ferro (III) e de outros parâmetros geoquímicos como metano, alcalinidade, pH, cloreto e potencial de oxidação-redução (ORP) (USEPA, 2000b e USEPA, 2004).

A análise detalhada dos processos biogeoquímicos pode revelar mecanismos de degradação de contaminantes. Essas informações guiam estratégias de remediação e monitoramento, adaptadas ao ambiente. A coleta frequente de amostras ao longo do tempo fornece informações sobre a eficácia do processo de ANM. Em ambientes anaeróbicos, onde a presença de oxigênio é escassa, a disponibilidade de receptores de elétrons influencia notáveis processos biogeoquímicos na biodegradação de contaminantes, conforme mostrado a seguir:

- a) Oxigênio Dissolvido (OD): o primeiro composto utilizado como acceptor de elétrons pelos microrganismos nas reações de degradação aeróbias de hidrocarbonetos é o Oxigênio. Quando presente em água subterrânea em concentrações acima de 0,5 mg/L, sabe-se que a biodegradação aeróbia é o processo predominante;
- b) pH: a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo tende a ocorrer em ambientes com pH 5 a 9;
- c) Nitrato (NO_3^-): em locais onde o oxigênio é escasso, microrganismos utilizam o nitrato (NO_3^-) como acceptor de elétrons. Esse composto desempenha uma função crucial como mediador facilitando a transferência de elétrons que vem do benzeno. O desfecho dessa complexa interação resulta na redução do nitrato, culminando na formação de gás nitrogênio (N) ou subprodutos específicos, dependendo das condições ambientais.
- d) Ferro (Fe^{3+}): é utilizado como acceptor de elétrons na ausência de nitrato, para conduzir elétrons no seu processo metabólico. Esta prática resulta na redução dos íons de ferro, concomitante à extração de elétrons dos materiais, engendrando modificações nestes compostos. Em certas situações, os microrganismos podem considerar sulfato (SO_4^{2-}) como uma opção de reserva.
- e) Sulfato (SO_4^{2-}): quando nitrato e ferro estão em falta, alguns microrganismos utilizam o sulfato (SO_4^{2-}) durante a respiração anaeróbica. A redução do sulfato gera sulfeto de hidrogênio e conduz a alterações na matéria orgânica, além da formação de subprodutos distintos. É como se esses microrganismos improvisassem, usando os receptores disponíveis para continuar o processo metabólico, mesmo quando as opções estão escassas.

- f) Metano (CH₄): Nos ambientes anaeróbicos, onde a ausência de oxigênio prevalece, assim como dos demais receptores de elétrons, os microrganismos metanogênicos se destacam, atuando na transformação do dióxido de carbono (CO₂) em metano (CH₄).

A Tabela 1 mostra os parâmetros biogeoquímicos de importância na ANM, suas tendências de comportamento, valores que indicam a degradação e, também destaca em qual processo de biodegradação esses parâmetros desempenham um papel significativo.

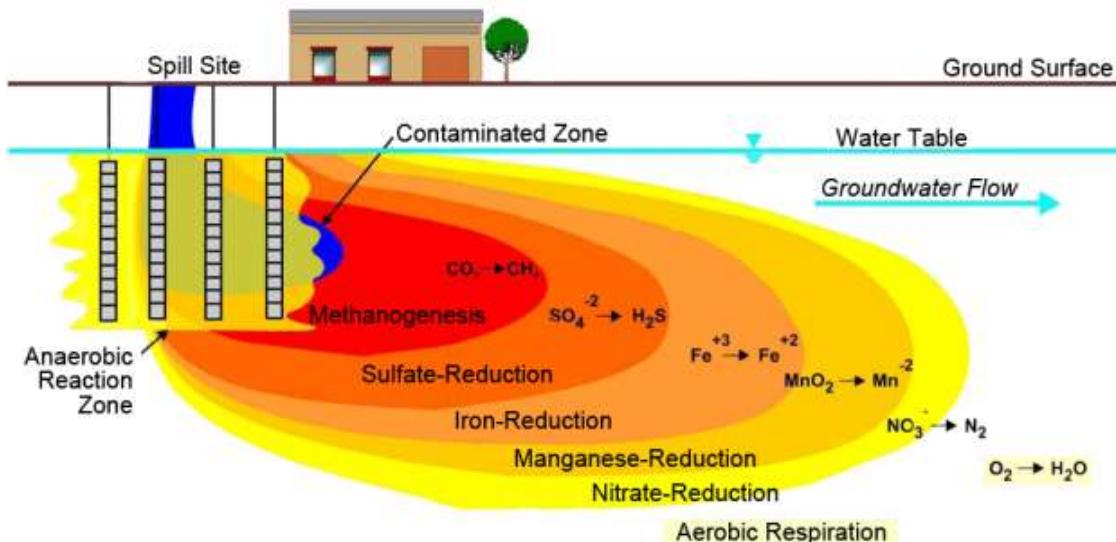
Tabela 1: Parâmetros biogeoquímicos relevantes na ANM, tendências de comportamento, valores indicativos de degradação e sua importância no processo de biodegradação

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 mg/L são usualmente indicativas de processos anaeróbios.	Diminuição	< 0,5 mg/L	Respiração Aeróbia
pH	Processos aeróbios e anaeróbios são sensíveis ao pH	-	Entre 5 a 9	-
Potencial de Oxirredução (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 mV	Respiração Aeróbia, Desnitrificação, Redução de Fe ³⁺ e Sulfato, Metanogênese
Metano	A presença de metano sugere a degradação de carbono orgânico por metanogênese	Aumento	> 0,5 mg/L	Metanogênese
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	Receptor de elétrons para respiração microbiana anaeróbia	Diminuição	< 20 mg/L	Redução do Sulfato
Fe ²⁺	Indicação da redução do Fe ³⁺ durante a degradação microbiana de compostos orgânicos na ausência de oxigênio, nitrito e manganês	Aumento	g/L	Redução do Fe ³⁺
Nitrito	Aceptor de elétron para respiração microbiana na ausência de oxigênio.	Diminuição	< 1mg/L	Desnitrificação
Alcalinidade	Possui correlação positiva com o aumento de atividades microbianas. O aumento da alcalinidade é resultado da dissolução de rochas reflexo da produção de dióxido de carbono pelo metabolismo dos microrganismos. A alcalinidade também é importante para a manutenção do equilíbrio do pH no meio subterrâneo, contrabalanceando os ácidos gerados pelos processos de biodegradação.	Aumento	> 2 vezes o background	Respiração Aeróbia, Desnitrificação, Redução de Fe ³⁺ e Sulfato, Metanogênese

Fonte: Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water (USEPA, 1998) / Monitored Natural Attenuation Technical Guidance (New Jersey Department of Environmental Protection, 2012)

Adicionalmente, a Figura 2 ilustra as etapas mencionadas no texto referentes à disponibilidade de receptores de elétrons em ambientes redutores para a degradação de compostos orgânicos em águas subterrâneas.

Figura 2: Etapas da Degradação de Compostos Orgânicos em Água Subterrânea



Fonte: EPA CLU-In, 2021.

Sendo atenuação natural monitorada, em substituição a técnicas mais invasivas e intensivas, confia nos processos naturais do ambiente para degradar ou reduzir a concentração de contaminantes. Isso inclui processos biogeoquímicos, como a atividade microbiana, que podem naturalmente quebrar os poluentes (BENTO et al., 2005).

Em comparação com alguns métodos potencialmente mais prejudiciais ao meio ambiente, a atenuação natural reduz o impacto ambiental, aumentando a resiliência dos ecossistemas locais, permitindo que processos naturais funcionem dentro do próprio ambiente. Os processos de diluição natural são geralmente adaptados às condições específicas do local contaminado (CORSEUIL et al., 2007).

O monitoramento da atenuação natural requer coleta contínua de dados para avaliar a eficácia da remediação que está sendo aplicada ao longo do tempo. Isto permite flexibilidade nos procedimentos necessários, garantindo uma abordagem flexível e eficaz. O monitoramento contínuo também permite examinar com maior precisão a eficácia dos processos naturais na redução ou eliminação de poluentes. Isto é importante para garantir que os processos que ocorrem naturalmente progridam conforme planejado e de acordo com as metas que foram estipuladas, ajudando a detectar quaisquer alterações nas condições ambientais e também nos níveis da contaminação no local. Isso é importante para entender como a ANM está operando

e fazer correções se necessário. O monitoramento contínuo também ajuda a prevenir efeitos negativos indesejados e inesperados. Por exemplo, se houver evidência de que a contaminação migra para além da área de tratamento, podem ser tomadas medidas para evitar a expansão (CORSEUIL et al., 2007).

Assim, pode-se constatar que o uso do monitoramento da atenuação natural como método de remediação de águas subterrâneas contaminadas com benzeno é bem respaldado por estudos. Esta abordagem é reconhecida como sustentável e rentável, e destaca-se como uma opção viável para conservar a qualidade das águas subterrâneas a longo prazo. Além disso, a utilização de microrganismos presentes no local está associada a intervenções mínimas em áreas contaminadas, eliminando a necessidade de extensas modificações no local e criando vantagens econômicas alternativas em comparação com métodos de manutenção mais recentes. Esta qualidade confere-lhe uma posição privilegiada na indústria focada na sustentabilidade (CORSEUIL et al., 2007).

A combinação de ideias inovadoras, conhecimentos avançados sobre o solo e a participação da comunidade mostra como é importante encarar os desafios ambientais de uma maneira completa.

4. ESTUDO DE CASO

Este estudo de caso aborda um processo de remediação por atenuação natural monitorada, em uma área industrial, centrando-se na Estação de Tratamento de Efluentes Industriais. Ao analisar dados, contexto e resultados obtidos de abril de 2020 a agosto de 2021, pretende-se não só revelar os desafios enfrentados, mas também determinar a sustentabilidade desta abordagem permanente e economicamente viável dependendo dos métodos utilizados. O foco principal do estudo é a degradação do composto benzeno na água subterrânea pelos processos da atenuação natural. Este estudo oferece uma oportunidade para compreendermos as dinâmicas envolvidas nesse processo e extrair lições que possam informar práticas futuras e contribuir para o corpo crescente de conhecimento na área de interesse.

4.1. SELEÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO

Por questões de confidencialidade, os empreendimentos não são identificados neste trabalho. Igualmente, os laboratórios encarregados pelas análises químicas e empresas de consultoria responsáveis pelos processos de remediação também são mantidos anônimos, ressaltando-se que a área está sujeita às leis vigentes para gerenciamento de áreas contaminadas do estado de São Paulo.

O local escolhido para realização do estudo de caso se baseia nos resultados do Monitoramento de Atenuação Natural, que foi realizado no período de abril de 2020 a agosto de 2021, focando na área da Estação de Tratamento de Efluentes Industriais.

O objetivo deste estudo foi monitorar a qualidade ambiental das águas subterrâneas na área, além de avaliar os indicadores da ocorrência de processos de atenuação natural.

A área de estudo, está majoritariamente inserida na unidade do Aquífero B do Cristalino. Observa-se a presença da unidade do Aquífero Resende na porção noroeste, enquanto na região sudoeste destaca-se a unidade sedimentar, Aquífero Quaternário. O Aquífero B é composto por rochas metassedimentares, como quartzitos, micaxistas, anfibolitos e rochas carbonáticas, integrando o sistema de aquífero cristalino. Este sistema apresenta aquíferos livres, com as melhores vazões associadas às falhas e fraturas nas rochas, caracterizando-se por baixa produtividade.

A Unidade Geológica Complexo Embu (PCex) predomina na área de interesse, com algumas porções a noroeste e sudoeste pertencentes à Formação Resende e ao Depósito

Cenozóico Aluvial, respectivamente. O Complexo Embu é composto por uma diversidade litológica, incluindo xistos, filitos, migmatitos, gnaisses migmatizados e corpos lenticulares de quartzitos, anfibolitos e rochas calciosilicáticas. Destaca-se a alta potencialidade de ocorrências de escorregamentos devido às litologias xistosas. A Formação Resende, por sua vez, é caracterizada por leques aluviais próximos e distantes, compreendendo conglomerados, arenitos e lamitos arenosos. Esta formação possui baixa potencialidade para escorregamentos, representando colinas de vertentes suaves.

A análise da área revela que o uso predominante é industrial, além da extensa área industrial, há notáveis áreas de vegetação arbórea. As represas são pontos significativos, com as principais localizadas na porção noroeste da área. Além disso, a bacia de captação construída às margens do Rio encontra-se na parte sul da área de interesse.

4.2. COLETA E ANÁLISE DE AMOSTRAS

Essa área abriga mais de 80 poços de monitoramento existentes, os quais desempenham um papel crucial na coleta de amostras de água subterrânea para análises laboratoriais. Esse estudo será focado em 09 poços que apresentaram as maiores concentrações de benzeno e que estão ao redor dos *hot spots*. Levando em consideração o histórico de contaminações e suas fontes associadas, foram determinadas as concentrações de Benzeno, além de parâmetros físico-químicos que indicam a presença de processos naturais de atenuação no período de novembro de 2019 a agosto de 2021.

Para avaliar o processo de degradação biológica, foram considerados os parâmetros Alcalinidade, Sulfeto, Sulfato, Metano, Ferro II, Ferro III, Nitrogênio Total, Nitrogênio Amoniacal, Nitrito e Nitrato. Essas análises ajudam uma compreensão da dinâmica dos processos de ANM que estariam ocorrendo na área.

Devido a incidência de fase livre, foi acompanhado a sua evolução na área pois a mesma tem impacto significativo na propagação dos poluentes afetando os processos da atenuação natural monitorada. Assim, ao longo das primeiras campanhas ocorreu variação nas espessuras de fase livre, tendo de forma geral aumentado a sua ocorrência nos poços da área. Nos dois monitoramentos anteriores foi verificada uma redução das espessuras e também a ocorrência, de forma que apenas 4 poços apresentaram fase livre em janeiro de 2021 e em abril a ocorrência foi reduzida para 2 poços. Com base nos dados do último monitoramento de agosto de 2021,

apesar de apresentar estabilização nas espessuras de fase livre, apresentou retorno de película de 0,1 cm em 3 poços.

Para o composto benzeno, que é o foco deste estudo, é apresentado no Quadro 01 a concentração de benzeno durante as sete campanhas de monitoramento, enquanto a Figura 03 ilustra sua evolução ao longo do tempo. Os dados apontam que a presença de contaminação por benzeno já era evidente desde a primeira campanha de atenuação natural, realizada em novembro de 2019. Nas três campanhas iniciais, observamos que em seis poços as concentrações ultrapassaram o valor de intervenção determinado pela CETESB (5 µg/L, Decisão de Diretoria no 125/2021/E, de 09/12/2021). As médias registradas foram de 23,93 µg/L, em novembro de 2019; 16,31 µg/L, em abril de 2020; e 20,14 µg/L, em junho de 2020.

Na 4^a Campanha (agosto de 2020), constatou-se 7 poços com concentrações superiores ao valor de intervenção, registrando uma média de 17,28 µg/L. Na campanha seguinte, em janeiro de 2021, o número de poços acima do VI aumentou para 8, com concentração média de benzeno de 20,09 µg/L. No entanto, é possível verificar que a partir da campanha de janeiro de 2021, houve uma tendência de redução da concentração de benzeno, principalmente no PM-01, PM-02 e PM-09.

Na campanha de abril de 2021, foram registrados 7 poços acima do VI, que pode ser devido à expansão da amostragem, ainda com a presença anterior de fase livre impactando diretamente no aumento dos poços com concentração de benzeno. Como resultado, houve um aumento em algumas das concentrações. Já na última campanha (ago/21), o número de poços acima do VI diminuiu para 4, apresentando um valor médio de 8,87 µg/L. Isso reflete o cenário mais favorável ao longo do histórico de monitoramento.

A Tabela 2 abaixo apresenta a evolução das concentrações em µg/L ao longo do monitoramento.

Tabela 2: Evolução da Contaminação Benzeno

Poço de Monitoramento	1º Monitoramento nov/19	2º Monitoramento abr/20	3º Monitoramento jun/20	4º Monitoramento ago/20	5º Monitoramento jan/21	6º Monitoramento abr/21	7º Monitoramento ago/21
PM-01	14,806	6,610	16,130	20,430	22,410	12,150	16
PM-02	2,447	6,590	6,710	<1,0	7,840	10,050	<1,0
PM-03	<1,0	<1,0	2,380	2,100	10,580	1,860	<1,0
PM-04	6,612	8,610	26,990	9,510	8,920	14,240	10,06
PM-05	7,099	2,710	16,210	12,550	13,760	13,490	9,61
PM-06	<1,0	<1,0	<1,0	8,440	<1,0	<1,0	<1,0
PM-07	2,675	15,270	28,990	5,400	18,600	11,280	4,62
PM-08	6,785	14,990	SECO	18,810	24,070	10,350	3,58
PM-09	32,147	45,840	25,860	45,850	54,510	44,690	17,33
Valor Orientador	5,000						

Fonte: Monitoramento de Atenuação Natural para a Área

Em relação à fase livre encontrada no local, com o objetivo de compreender se o aumento ou diminuição das concentrações tem relação direta com a movimentação da pluma, foi realizada uma análise temporal das espessuras ao longo das campanhas de monitoramento. A Tabela 3 apresenta a evolução das espessuras em centímetros, na qual é observado que, na campanha atual, houve estabilização nos poços PM-10 e PM-11. Por outro lado, registrou-se o retorno da fase livre nos poços PM-13, PM-14 e PM-15.

É importante destacar que apenas o poço PM-14 está posicionado a montante da área onde são registradas concentrações de benzeno, bem como onde estão localizados os poços direcionados para este estudo. Todos os demais poços com histórico de fase livre (PM-10, PM-11, PM-12, PM-13 e PM-15) estão situados a jusante dessa área.

Tabela 3: Evolução da Fase Livre

Poço de Monitoramento	Avaliação de Risco	Poço de Monitoramento						
		1º Monitoramento nov/18	2º Monitoramento nov/19	3º Monitoramento abr/20	4º Monitoramento jun/20	5º Monitoramento ago/20	6º Monitoramento jan/21	7º Monitoramento abr/21
PM-10	2	1	10	0,5	10	1	10	10
PM-11	4	1	40	15	20	10	30	30
PM-12	0	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0	0
PM-13	0	0	0,1	0,1	0,1	0	0	0,1
PM-14	0	0	0,1	0,1	0,5	0	0	0,1
PM-15	-	-	2,5	5	0,1	0,1	0	0,1

Fonte: Monitoramento de Atenuação Natural para a Área

Ao longo das campanhas, foi observado um aumento no número de poços com fase livre, na 1^a campanha, foram encontrados dois poços, na 2^a, três poços, e em seis poços nas três campanhas seguintes. Na 5^a e 6^a campanhas, foi constatada uma redução para quatro e dois poços com fase livre, respectivamente. No ultimo monitoramento apresentado a ocorrência de fase livre aumentou de dois para cinco poços de monitoramento, indicando que, apesar do aumento da incidência de fase livre no local.

Esse dado sugere que, apesar do aumento na incidência de fase livre, ainda podemos verificar a possível ocorrência da atenuação natural no local. É interessante notar que apenas o resultado de fase livre do PM-14 apresenta relação direta com as concentrações de benzeno apresentadas nos poços PM-01 a PM-09, já nos demais que apresentaram fase livre pode não estar diretamente ligada a essa atenuação, pois os poços utilizados para comparar a concentração de benzeno estão localizados a montante.

Quanto à direção e ao sentido do fluxo na área, esta está situada em uma depressão em relação às áreas circundantes, formando um vale. Consequentemente, o fluxo subterrâneo segue esse caminho natural, onde as partes mais elevadas (a montante) coincidem com a região nordeste, enquanto as áreas mais baixas (a jusante) correspondem à direção sudoeste. Em outras palavras, o fluxo subterrâneo na área da ETDI segue predominantemente de nordeste para sudoeste, em direção ao córrego afluente.

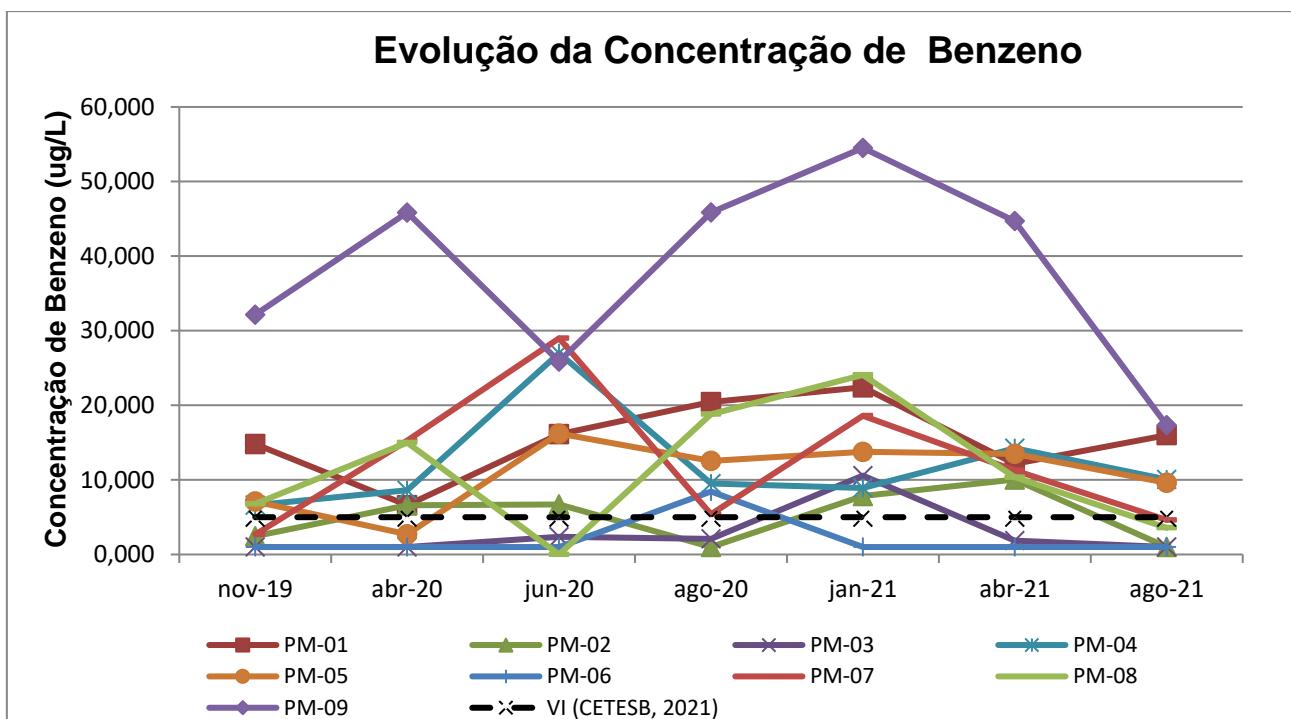
Ao considerarmos os poços selecionados para este estudo, o fluxo segue do PM-08 para o PM-09, continuando para os poços PM-07 e PM-06, que estão próximos entre si em termos de distância. Por último, temos o PM-01, o mais distante, porém o mais próximo dos poços onde há histórico de pluma de fase livre. Sendo assim o PM-08 está mais próximo da pluma de fase livre do PM-14 e o PM-01 está mais próximo da outra pluma de fase livre dos poços PM-10, PM-11, PM-12, PM-13 e PM-15.

Na área, uma avaliação de risco à saúde humana foi conduzida, determinando a Concentração Máxima Aceitável (CMA) para Benzeno em 46,1 µg/L, assumido apenas para via de ingestão de água. Esse valor foi estabelecido considerando um cenário hipotético de captação e ingestão de água subterrânea por trabalhadores comerciais/industriais e também por aqueles envolvidos em obras civis e escavações, mesmo que as atividades mencionadas não sejam realizadas na área. A meta de remediação, tem como objetivo manter os níveis abaixo da CMA.

Em relação aos monitoramentos realizados na área, o valor excedeu a CMA em um poço, contudo, não houve recorrência de contaminação por benzeno nos monitoramentos 6º e 7º. Nos monitoramentos 4º e 5º, o PM-09 ultrapassou a CMA, mas essa situação não se repetiu no último monitoramento, na qual nenhum dos poços amostrados ultrapassou o valor estipulado.

Na maioria dos poços, no entanto, os resultados ainda se mantiveram acima do VI; contudo, é perceptível que, a partir de janeiro de 2021, uma tendência de queda foi observada em todos os poços.

Figura 3: Evolução das concentrações de Benzeno



Fonte: Monitoramento de Atenuação Natural para a Área

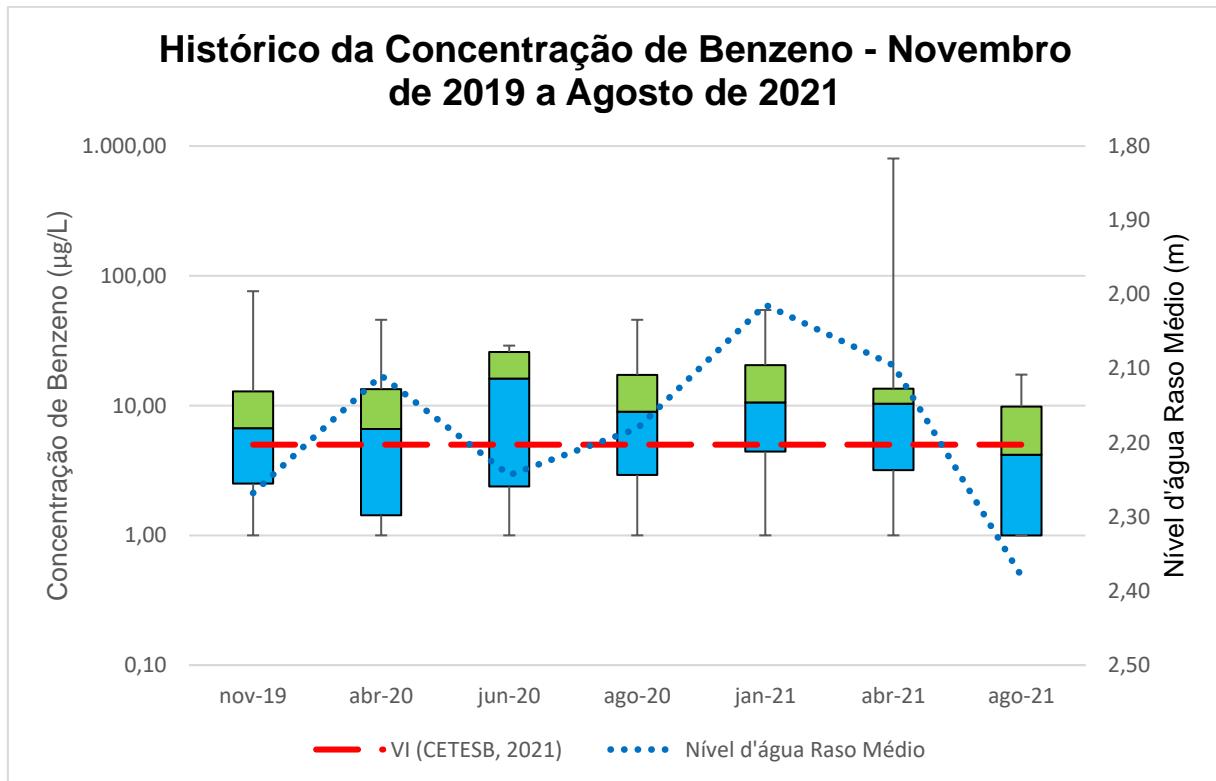
Na Figura 03, é possível identificar que os poços PM-02, PM-03, PM-06, PM-07 e PM-08 ficaram abaixo do valor de intervenção da CETESB (2021), com exceção do PM-01, PM-04, PM-05 e PM-09, que demonstraram uma tendência de estabilização na faixa de 8 a 16 ug/L, sugerindo a possibilidade de ocorrência de atenuação natural nas concentrações de benzeno na área.

É importante ressaltar que essa redução pode ser atribuída tanto à atenuação natural quanto à diminuição da pluma de fase livre no PM-14. Nos monitoramentos de janeiro e abril de 2021, não foi constatada a presença de fase livre, o que contribuiu para a redução da concentração de

benzeno na área. Mesmo com o reaparecimento da pluma de fase livre em agosto de 2021, as concentrações ainda indicaram redução, corroborando a influência da atenuação natural na área.

Já na Figura 04, é apresentado o histórico da concentração de Benzeno em relação ao nível da água na área, na última campanha a mediana da concentração de benzeno ficou abaixo do VI, também indicando possível ocorrência de processo de atenuação natural na área.

Figura 4: Histórico da Concentração de Benzeno



Fonte: Monitoramento de Atenuação Natural para a Área

4.3. INSTRUMENTAÇÃO PARA MONITORAMENTO

A instrumentação para monitoramento da remediação de atenuação natural em uma pluma de benzeno desempenha um papel importante na avaliação da eficácia deste processo ambiental. No site foi implementado um sistema de monitoramento por meio de amostragem de água com frequência trimestral, utilizando método de baixa vazão, que tem como objetivo a purga de poços com mínimo de turbulência, fazendo com que a coleta dessas amostras seja representativa das condições hidrogeológicas naturais.

As principais etapas realizadas neste tipo de amostragem são descritas a seguir:

- a) A avaliação do nível d'água envolveu a medição tanto do nível estático da água subterrânea quanto da profundidade do poço;
- b) Procedimento de instalação da bomba: a bomba foi descendo cuidadosamente até atingir uma profundidade pré-determinada, variando conforme a condição de afogamento do poço
- c) Purga do poço: o bombeamento sempre foi realizado a vazão mínima, medida por meio de uma proveta graduada, nunca ultrapassando 250 mL/min;
- d) Controle de vazão: com o objetivo de atingir uma vazão estável resultando em um pico de vazão estável, este teste foi realizado a cada 3 minutos para medir o NA do poço;
- e) Monitoramento de parâmetros indicadores: temperatura, pH, Oxigênio Dissolvido (OD), Condutividade Elétrica e potencial redox (ORP) foram registrados a cada 3 minutos por meio de leitura da saída d'água do poço.
- f) Turbidez: parâmetro foi medido na primeira e última leitura utilizando um turbidímetro. Além disso, também foi considerado a característica visual da água, que variou entre límpida ou turva;
- g) O poço foi considerado em condição estável e pronto para amostragem quando o indicador apresentou três leituras idênticas consecutivas, ocorridas dentro dos seguintes intervalos diferenciais: $\pm 0,2$ para pH; $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ para temperatura, 5% para Condutividade Elétrica (CE); 20 mV para Potencial Redox (ORP); $\pm 0,2 \text{ mg/L}$ ou 10% para Oxigênio Dissolvido (OD);
- h) A partir do atingimento da estabilidade dos parâmetros, a célula de fluxo foi desconectada da mangueira de saída de água do poço, e colocada nos frascos;
- i) As amostras foram coletadas com uma vazão máxima de 250 mL/min, fazendo com que os frascos fossem preenchidos de maneira a fim de evitar qualquer turbulência;
- j) Após a coleta, as amostras foram colocadas em frascos apropriados e de imediato armazenadas em um ambiente refrigerado para sua preservação.

Os demais materiais utilizados (mangueiras, cabos e bexigas da bomba) foram descartados depois de cada amostragem.

4.4. PARÂMETROS A SEREM AVALIADOS PARA ATENUAÇÃO NATURAL

Conforme citados nos itens anteriores para avaliar a ocorrência e eficácia do processo da atenuação natural foram analisados os indicadores biogeoquímicos Oxigênio Dissolvido, pH, Metano, Nitrato, Ferro e Sulfato.

Um desses indicadores importantes é o Oxigênio Dissolvido (OD) que reflete a existência de condições aeróbicas necessárias para a atividade dos microrganismos aeróbios que são envolvidas na degradação do benzeno. Níveis muito baixos de OD ou nulos indicam condições anaeróbicas, potencialmente associadas à redução do CO₂ levando a produção de metano e outros produtos.

O pH do ambiente é outro indicador importante, pois influencia na solubilidade e mobilidade dos contaminantes, bem como a atividade das populações microbianas.

4.5. IDENTIFICAÇÃO DA OCORRÊNCIA DA ATENUAÇÃO NATURAL

Com base na Tabela 2, que é apresentada no capítulo anterior e nos resultados obtidos da última campanha, torna-se viável a identificação e análise dos processos de atenuação natural que se desdobram na área em questão. Conforme mencionado no item anterior foram analisados os parâmetros biogeoquímicos que seus resultados são discutidos abaixo:

- a) Oxigênio Dissolvido (OD): os poços pertencentes à pluma de Benzeno ocorreram nas regiões com as menores concentrações de oxigênio, indicando a ocorrência do processo de degradação anaeróbica.
- b) pH: o pH dos aquíferos apresentou-se ácido. O valor mínimo registrado foi 5,19, enquanto o valor máximo atingiu 6,78. Considerando que os principais valores de pH dos poços na última campanha ficaram entre 5 e 7, é possível concluir que o pH no aquífero foi favorável à atividade microbiana.
- c) Nitrato: dentre os poços amostrados, poucos poços apresentaram concentrações de Nitrato. Além disso, não foi encontrada concentrações de Nitrito na área indicando que não está ocorrendo o processo de desnitrificação.
- d) Ferro: a concentração de Ferro (III) mostrou-se menor em comparação do que de Ferro (II). Essa diferença sugere a possível redução do Ferro (III) a Ferro (II), indicando ser o principal processo de degradação biológica ocorrendo na área.
- e) Sulfato: notou-se que o Sulfeto voltou a mostrar concentrações, sugerindo utilização desse composto no processo de biodegradação.
- f) Metano: as concentrações de metano indicam que o processo de metanogênese também está acontecendo no local, associado à última fase do processo de biodegradação.

A Tabela 04 apresenta os resultados dos parâmetros mencionados acima referente última campanha do monitoramento (agosto, 2021).

Tabela 4: Resultados processos de atenuação natural

Parâmetro	Unidade	CAS	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06	PM-07	PM-08	PM-09
Ferro II	mg/L	7439-89-6	20,00	28,00	60,00	55,00	26,00	3,3	62,00	12,00	15,00
Ferro III	mg/L	7439-89-6	5,77	< 1,00	6,63	< 5,00	9,84	40,00	36,00	13,00	27,00
Metano	mg/L	74-82-8	5,04	1,87	5,37	4,37	3,31	1,98	0,97	0,57	0,65
Sulfeto de Hidrogênio	mg/L	9073-75-0	0,716	0,899	0,046	< 0,200	0,837	1,26	2,15	0,36	0,491
Sulfeto	mg/L	18496-25-8	0,73	0,91	0,067	< 0,500	0,85	1,31	3,15	< 0,500	0,593
Nitrato como N	mg/L	14797-55-8	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,55	< 0,11	< 0,55	< 0,11	0,13	0,27
Nitrito como N	mg/L	14797-65-0	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,030	< 0,006	< 0,030	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Sulfato	mg/L	14808-79-8	1,10	3,10	1,90	< 2,50	1,70	15,00	0,99	2,30	1,20
Oxigênio Dissolvido	mg/L	-	0,48	0,58	< 0,10	< 0,10	0,47	< 0,10	< 0,10	0,79	0,48
pH	-	-	5,41	5,19	6,76	6,78	5,29	5,71	6,78	5,86	6,43

4.6. TENDÊNCIAS BIOGEOQUÍMICAS DOS PROCESSOS DE ATENUAÇÃO NATURAL

Para avaliar a capacidade que o aquífero local possui para degradar os contaminantes existentes nesse meio foi adotada a capacidade de assimilação, conforme descrito na literatura (EPA, 1998). O fator de assimilação é o parâmetro determinado pela EPA para cada tipo de processo com a finalidade de calcular a capacidade de assimilação. Sendo assim através da avaliação dos processos existentes no meio, é possível estimar a capacidade que o aquífero possui para degradar os contaminantes existentes. O método envolve o cálculo da variação da concentração de um indicador de processo geoquímico entre o centro de massa da área contaminada identificada e uma área considerada de referência (background) multiplicado pelo Fator de Assimilação de cada parâmetro, conforme determinado por EPA, 1998. A nomenclatura do poço utilizado como background será o PM-00, localizado em uma área distante e no meio da vegetação. Basicamente é um cálculo de representatividade, sendo descrito pela seguinte equação:

$$\text{Cap. Assimilação} = (\text{Conc. no poço Background} - \text{Conc. no Poço de interesse}) \times \text{Fator de Assimilação}$$

A Tabela 5 mostra os dados utilizados para calcular a capacidade de assimilação, bem como os resultados da amostragem no poço utilizado como centro de massa e o do poço background. O valor de cada parâmetro foi obtido dos resultados da amostragem de cada poço PM-00 e PM-

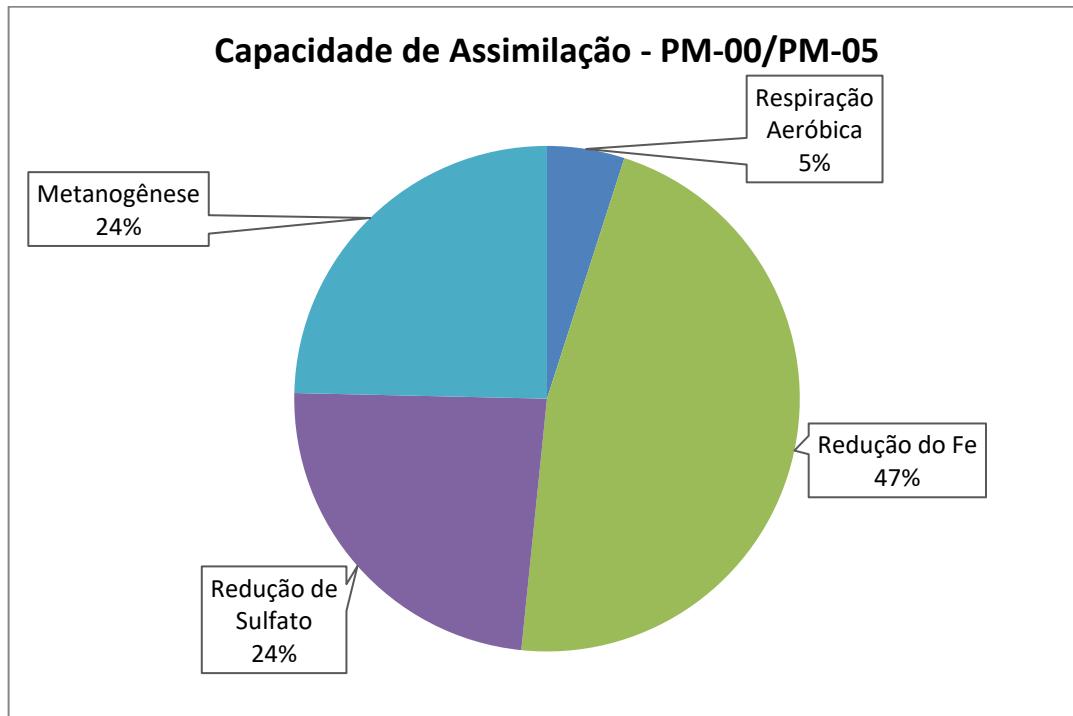
05 que está localizado mais próximo do poço considerado como background (dados de agosto de 2021).

Tabela 5: Parâmetros e fatores utilizados para cálculo da capacidade de assimilação

Parâmetros	Processo	PM-00	PM-05	Fator de Assimilação*	Capacidade de Assimilação	%
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	Respiração Aeróbica	0,10	0,47	0,32	0,1184	4,956%
Nitrito (mg/L)	Desnitrificação	0,11	0,11	0,21	0	0,000%
Ferro (II) (mg/L)	Redução do Fe	3,70	26,00	0,05	1,115	46,668%
Sulfato (mg/L)	Redução de Sulfato	4,40	1,7	0,21	0,567	23,732%
Metano (mg/L)	Metanogênese	0,79	0,33	1,28	0,5888	24,644%

Fonte: Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water – EPA, September 1998

Figura 5: Apresenta o gráfico conforme dados apresentados na Tabela 03



Conforme os resultados obtidos no poços PM-05 e PM-00 e as orientações preconizadas na Tabela 2, com a análise de assimilação, a partir dos poços de monitoramento identificados como o centro de massa das plumas de contaminação, foram evidenciados três processos de eliminação anaeróbica de compostos orgânicos: redução do sulfato, metanogênese e a redução de ferro.

Em ambientes redutores, o sulfato e o Fe³⁺ atuam como receptores de elétrons, sendo reduzidos a sulfetos e Ferro²⁺. Valores inferiores a 20 mg/L de sulfato, especialmente em *hot spots*, indicam ação de microrganismos anaeróbios. Já a metanogênese é a última processo de biodegradação a ocorrer, pois sua ocorrência é menos favorecida termodinamicamente em ambientes anaeróbios, por conta das quantidades relativamente baixas de energia livre produzida.

O indicativo do processo de metanogênese são os valores de ORP (Potencial de Oxirredução). O ORP na área varia predominantemente com o receptor de elétrons, sendo a metanogênese ocorrendo em condições mais redutoras.

A degradação na área ocorre principalmente devido à redução do ferro, passando de Fe³⁺ para Fe²⁺. Os resultados obtidos, especialmente em relação ao Fe²⁺, indicam como principal degradação que está ocorrendo no local, corroborando com os resultados apresentados na capacidade de assimilação, mostrando eficácia notável na redução da concentração de benzeno.

Respaldado pelos resultados obtidos nos poços de monitoramento para o comportamento do benzeno na área, pela isoconcentração de parâmetros biogeocíquicos e pelos cálculos da capacidade de assimilação, é possível inferir que o processo de biodegradação ocorreu na área de estudo. Essa biodegradação teria sido responsável pela redução da pluma de contaminação do benzeno, evidenciando a diminuição das concentrações em alguns poços.

Por outro lado, diante da possível ocorrência de fase livre, é imperativo continuar os monitoramentos para avaliar a eficácia da atenuação natural. Segundo os dados apresentados e considerando o potencial de assimilação, é sugerido um potencial significativo para redução de ferro.

Diante dos dados obtidos, é possível concluir que o processo de biodegradação anaeróbica, por meio da redução de ferro esteja ocorrendo na área de estudo, conforme evidenciado por parâmetros biogeocíquicos e cálculos de assimilação.

Além disso, é possível estabelecer uma visualização entre estas características e a diminuição da pluma contaminante de Benzeno, que é observada pela concentração em um poço. Portanto, uma análise revela que a área de estudo está passando por um processo significativo de biodegradação anaeróbica de compostos orgânicos, com a redução de ferro sendo o processo dominante. A redução da pluma de fase dissolvida do benzeno é um indicativo claro da ocorrência desse processo. No entanto, a possível ocorrência de fase livre indica a

necessidade de continuar os monitoramentos para avaliar o seu comportamento e a eficácia da atenuação natural em nível temporal.

4.7. VANTAGENS E DESVANTAGENS DA ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA

O estudo de caso em questão monstra possível ocorrência da atenuação natural monitorada no local, apresentando indícios da sua eficácia ambiental. Uma análise revela que esta técnica se destaca como um método de remediação dinâmico e adaptável para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com benzeno.

A sua capacidade de se ajustar às condições do local e aproveitar os processos microbianos naturais torna-o uma escolha promissora para enfrentar desafios ambientais complexos. Não só se destaca na remediação de águas subterrâneas contaminadas com benzeno, mas também é reconhecida como uma abordagem sustentável e rentável (CORSEUIL, 2007)

A facilidade com que as amostras podem ser coletadas para avaliação de remediação aumenta suas vantagens. A sua dependência de métodos microbianos naturais não só reduz o impacto ambiental, promovendo a sustentabilidade a longo prazo, mas também torna a técnica como uma escolha economicamente viável para projetos (CORSEUIL, 2007).

Em comparação aos métodos convencionais, como por exemplo bombeamento e tratamento (Pump and Treat), extração multifásica (MPE), injeção de ar e extração de vapor do solo (Air Sparging), oxidação química, processos térmicos (Thermal Enhanced), a ANM oferece benefícios como interferência mínima em áreas que estão impactadas pelo contaminante, evitando impactos adicionais no local e também custos mais baixos (OLIVEIRA, 2017). O método utilizado também se destaca como mais sustentável e financeiramente realista para a remediação de águas subterrâneas contaminadas, refletindo a sua crescente acessibilidade e eficácia na prática de remediação conforme já descritos nos itens anteriores, pois é possível verificar que durante o período apresentado da aplicação da atenuação natural monitorada na área, não houve a necessidade de adição de insumos e de energia, apenas monitoramento. Por outro lado, aproveita mecanismos naturais de mitigação, eliminando a necessidade de intervenção ativa e reduzindo custos operacionais.

Para além das considerações econômicas, é notável que a atenuação natural proporciona uma perspectiva de longo prazo sobre os esforços de remediação. Este método minimiza a geração de resíduos, os quais consistem apenas dos materiais descartados na amostragem. Além

disso, ao utilizar microrganismos naturais para degradar poluentes, reduz a perturbação ambiental e melhora a restauração ecológica. Ressalta-se ainda a capacidade que esse método tem de adaptação às condições locais, permitindo uma abordagem mais adequada e eficaz em comparação com os métodos convencionais que muitas vezes requerem diversas etapas e manutenção contínua.

A relação custo-eficácia do método reflete-se no fato de não necessitar de equipamentos com utilização intensiva de energia, uma vez que o método de manutenção centra-se nomeadamente nos princípios da manutenção sustentável do ambiente regular, porque podemos constatar que intervenções humanas e mecânicas não foram necessárias no local, apenas a coleta de amostras de água de poços de monitoramento, que são necessários para vários métodos de remediação.

Com relação das desvantagens desse método uma das principais preocupações é a necessidade de monitoramento constante para verificar a eficácia dos processos de manipulação na área contaminada (CHISTENSEN et al., 2004). Isso implica custos adicionais e demanda recursos contínuos para garantir que a ANM esteja produzindo os resultados desejados.

Além disso, a presença de etanol pode afetar a atenuação natural do benzeno, tornando o processo de remediação mais desafiador (Freitas et al., 2020). A dependência da adaptação natural dos microrganismos locais à presença do contaminante também é uma preocupação, pois pode não ser eficaz em larga escala e está sujeita à reversão da virulência, dependendo da natureza da atenuação (ALEXANDER et al., 2015).

Outra desvantagem significativa é a não uniformidade na eficiência de remediação da ANM, o que pode resultar em resultados variáveis em diferentes locais contaminados (ALEXANDER et al., 2015). Ademais, o período necessário para atingir níveis aceitáveis de contaminação pode ser prolongado, limitando a rapidez da remediação (ALEXANDER et al., 2015).

Um desafio adicional é a potencial ineficiência dos mecanismos de atenuação natural, que nem sempre conduzem aos níveis desejados de redução de contaminantes (CHISTENSEN et al., 2004). Em situações onde é crucial demonstrar a remoção real do contaminante, a ANM só pode ser considerada uma opção viável se estiver apoiada por um programa de monitoramento aprovado (CHISTENSEN et al., 2004).

Embora a ANM possa ser eficaz em cenários específicos, como na remediação de solo e água subterrânea de refinaria contaminada com petróleo bruto, sua eficácia pode variar dependendo dos contaminantes específicos e das condições do local (ADAMSON et al., 2015). Monitoramento inadequado também representa um desafio para a implementação bem-sucedida da ANM, especialmente em locais onde a contaminação residual persiste no subsolo (DENHAM et al., 2020). Para contornar esses problemas, estratégias eficazes de monitoramento a longo prazo são essenciais para garantir o sucesso de projetos de ANM.

4.8. LIMITAÇÕES DO ESTUDO E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Embora a atenuação natural monitorada tem aumentando sua empregabilidade como método de remediação em áreas contaminadas por benzeno, esta apresenta algumas limitações que devem ser consideradas. Uma das limitações é a falta de dados pretéritos para alguns poços de monitoramento que estão presentes na área o que, como consequência, pode afetar a visualização completa dos dados e a compreensão do comportamento do contaminante ao longo do tempo bem como o entendimento dos processos da atenuação natural.

A ausência de informações sobre histórico da área pode dificultar a avaliação da efetividade da ANM e a tomada de decisões que devem ser apoiadas por evidências sólidas. Outro ponto importante, que também pode ser observado no estudo de caso, é que a presença de fase livre em alguns poços e o aumento das concentrações de certos compostos indicam a necessidade de continuidade dos monitoramentos para avaliar a efetividade da atenuação natural. A presença de fase livre pode limitar a eficácia da ANM, uma vez que a mobilidade do contaminante pode dificultar a atuação das bactérias para remediação pelos processos naturais (PEREIRA et al., 2008)

Com base nas informações que foram coletadas durante o estudo é possível sugerir que para pesquisas futuras, é importante considerar a realização do detalhamento da fonte secundária do LNAPL (*Light Non Aqueous Phase Liquid* - Produto Leve Não Aquoso de Fase Líquida) e dos pontos de contaminação do TPH (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo), para ajudar a identificar as fontes primárias que estão dando origem as fontes secundárias no local. Entender a origem e a distribuição dos contaminantes é muito importante para o entendimento da atenuação natural e também para desenvolver algumas estratégias eficazes de remediação no local. Além disso, como a fase livre pode impactar diretamente no processo da atenuação natural o melhor a ser feito é o esgotamento dos poços com a finalidade de diminuir a incidência de fase livre ou, no melhor dos casos, entrar com a atenuação natural somente após a retirada de toda fase livre do

local, com o objetivo de tornar mais efetivo o monitoramento da evolução da contaminação e a avaliação da eficácia da ANM (KULKAMP, 2003).

A avaliação da implantação de outras técnicas de remediação, caso a atenuação natural não demonstre melhorias, também é uma consideração importante para garantir a proteção da qualidade da água subterrânea. Assim como visto no estudo de caso, é possível melhorar ainda mais a eficiência da atenuação natural, utilizando em conjunto outra técnica para eliminar a fase livre do local. Também é importante considerar a análise da capacidade do aquífero de degradar contaminantes e o comportamento das plumas de contaminação ao longo do tempo. (ISLER et al., 2018)

Portanto, a abordagem de atenuação natural depara-se com algumas limitações que merecem atenção em futuras pesquisas, visando aprimorar a eficácia da ANM na remediação de águas subterrâneas contaminadas por benzeno, assim como por outros contaminantes, sendo importante considerar métodos de avaliação abrangentes, buscando atingir metas de remediação e simultaneamente minimizar os riscos ao ambiente e a saúde pública nas áreas afetadas pela contaminação.

Por exemplo, Corseuil et al (2011) em um experimento de derramamento controlado de gasolina misturada com etanol na Fazenda Ressacada (Florianópolis, SC) visando compreender os mecanismos da atenuação natural do BTEX e do etanol na água subterrânea. Os resultados fundamentais do estudo indicaram que o recuo da pluma de benzeno estava correlacionado com o decaimento do etanol e do acetato. Essa descoberta é crucial, pois sugere que, ao avaliar o processo de atenuação natural dos BTEX após um derramamento de gasolina misturada com etanol, é essencial monitorar também as concentrações de acetato.

O acetato, neste contexto, revela-se como um indicador pois teve um efeito inibitório da degradação dos contaminantes e pode fornecer informações importantes para compreender e entender eficácia da atenuação natural. Considerando os resultados deste estudo, uma sugestão pertinente seria aplicar uma abordagem semelhante ao monitorar as plumas de BTEX em locais contaminados no estado de São Paulo.

5. CONCLUSÕES

Este estudo buscou ampliar o conhecimento sobre a atenuação natural monitorada como estratégia para a remediação de águas subterrâneas contaminadas por benzeno. A ANM pode ser considerada uma abordagem sustentável e economicamente eficiente, aproveitando

processos naturais, os quais podem reduzir a concentração ou massa de contaminantes sem recorrer a intervenções humanas, a exemplo da adição de insumos ou de energia e que possam gerar resíduos na área.

Entender a eficácia e eficiência da remediação é como observar de perto um processo em constante evolução. É necessário o acompanhando e o monitorando dos resultados que indicam como os processos naturais estão atuando para remediar o local. No entanto, esses processos podem ser afetados por muitas situações diferentes, o que pode limitar a sua eficácia. As condições ambientais locais, como a geologia e a hidrogeologia, desempenham um papel crucial nisso tudo. Além disso, a atenuação natural pode ser mais lenta que outras tecnologias de remediação, o que significa um tempo maior para o atendimento das metas de remediação. Por isso, é importante continuar monitorando para garantir que os processos estejam ocorrendo como esperado.

A ANM alguns benefícios ao usar recursos naturais e diminuir os impactos negativos das técnicas de remediação tradicionais. Além de ser uma técnica de remediação econômica, é importante destacar que também oferece vantagens ambientais significativas. Ao evitar a necessidade de manutenção em sistemas de remediação, reduzir o consumo de energia associado à remediação e minimizar a intervenção em processos caros, a ANM se destaca como uma opção sustentável para remediar áreas contaminadas.

O estudo de caso apresentou a utilização da Atenuação Natural Monitorada (MNA) na remediação de águas subterrâneas contaminadas por benzeno, trazendo dados e informações da atuação da técnica e como pode estar contribuindo para redução das concentrações do contaminante na área. Isso segue a linha da literatura que já aponta a ANM como uma estratégia de menor custo e de longo prazo para lidar com águas subterrâneas poluídas. O estudo de caso pode demonstrar, a na prática, que o monitoramento dos processos da ANM, redução do Ferro e do Sulfato e metanogênese foram os principais responsáveis pela diminuição das concentrações de benzeno na água subterrânea do site, corroborando com outros estudos citados nesse trabalho e sugerindo que a ANM é uma estratégia rentável e de longo prazo para lidar com águas subterrâneas contaminadas.

Em resumo, este estudo destaca a eficácia da Atenuação Natural Monitorada (ANM) na remediação de águas subterrâneas contaminadas por benzeno, ressaltando sua sustentabilidade, eficiência econômica e impacto positivo no ambiente. A ANM vem se apresentando como uma

técnica de remediação promissora para lidar com áreas contaminadas, com grande potencial para reduzir as concentrações de contaminantes ao longo do tempo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Amaral et al **Avaliação ambiental de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) e biomarcadores de genotoxicidade em trabalhadores de postos de combustíveis.** Revista Brasileira De Saúde Ocupacional, 2017.

Adamson, D. T., Anderson, R., Mahendra, S., & Newell, C. J. **Evidências de atenuação de 1,4-dioxano em locais de águas subterrâneas contaminadas com solventes clorados e 1,4-dioxano.** Ciência e Tecnologia Ambiental. 49(11), 6510-6518, 2015. Disponível em <<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00964>> Acessado em 19 abr 2024.

Belo et al. Santos **Biosurfactantes: potenciais agentes biorremediadores** Cadernos de prospecção 2022 doi: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/56260/41336>. Acessado em 29 nov 2023.

Bento et al. **Biorremediação comparativa de solos contaminados com óleo diesel por atenuação natural, bioestimulação e bioaumento.** tecnologia de recursos biológicos, 96(9), 1049-1055 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.09.008>>. Acessado em : 05 dez 2023.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Novos Procedimentos para o Licenciamento de Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis – **Decisão de Diretoria Nº 010/2006/C**, de 26 de janeiro de 2006.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas.** São Paulo, 2021.

CORSEUIL, Henry Xavier. et al. **BTEX Plume Dynamics Following na Ethanol Blend Release.** 2011. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es104055q>>. Acesso em: 22 dez. 2023.

Christensen, O., Cassiani, G., Diggle, P., Ribeiro, P. J., & Andreotti, G. **Estimativa estatística da eficiência relativa dos mecanismos de atenuação natural em aquíferos contaminados.** Pesquisa Estocástica Ambiental e Avaliação de Riscos., 18(5), 339-350. 2004. Disponível em <<https://doi.org/10.1007/s00477-004-0200->> Acessado em 17 abr 2024

Denham, M., Amidon, M., Wainwright, H. M., Dafflon, B., Ajo-Franklin, J., & Eddy-Dilek, C. A. **Aprimorando o monitoramento de longo prazo das águas subterrâneas contaminadas em locais onde são implementados remédios baseados na atenuação.** Gestão Ambiental, 66(6), 1142-1161, 2020. Disponível em <<https://doi.org/10.1007/s00267-020-01376-4>> Acessado em 17 abr 2024.

EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. **Benzeno (CASRN 71-43-2).** Sistema Integrado de Informação de Risco (IRIS), 2010. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0276_summary.pdf> Acessado em 11 nov 2023.

EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. **Ficha técnica – benzeno. EPA 505-F-17-001,** 2017. Disponivel em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-03/documents/benzene.pdf>>. Acessado em 15 nov 2023.

Freitas, J. G. et al. **Avaliação das características e impactos do etanol nas contaminações por combustíveis no Estado de São Paulo.** Águas Subterrâneas, 34(3), 296–309 2020 Disponível em: <<https://doi.org/10.14295/ras.v34i3.29925>> Acessado em: 17 dez 2023

Gao et al. **Simulação de fluxo bifásico dinâmico durante pulverização de ar em várias etapas. transporte em meios porosos,** 96(1), 173-192 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11242-012-0081-2>> Acessado em 16 nov 2023.

Kulkamp et al. **Atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com derramamento simultâneo de óleo diesel e etanol.** 134 p. 2003 Disponível em: <https://www.oasisbr.ibict.br/vufind/Record/UFSC_241eeb8efa042745e936e70d5c0bcde2> Acessado em 01 fev 2024.

Martins et al **Solubilidade das substâncias orgânicas.** química nova, 36(8), 1248-1255. 2013 Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0100-40422013000800026>> Acessado em 08 dez 2023.

Mitre et al. **Monitoramento e remediação de águas subterrâneas** 2011 Disponível em: <<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2011GMRed..31c..69S/abstract>> Acessado em 18 dez 2023.

McAlexander, BL e Tuggle, KV **Estimativa de emissões de remediação e respiração contaminante para comparações de alternativas em locais de derramamento de petróleo.** Diário de Remediação, 25(3), 53-67. (2015). Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/rem.21432>> Acessado em 13 abr 2024.

Nunes e Corseuil "Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina" **Engenharia sanitária e ambiental** 2007 Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/esa/a/VZZpRySQG9DtyNVbH88D3bG/?lang=pt>> Acessado em 20 dez 2023.

Ngara, TR, Zeng, P. e Zhang, H. **Mibpopdb: um banco de dados online para biodegradação microbiana de poluentes orgânicos persistentes.** iMeta, 1(4) (2022). Disponível em : <<https://doi.org/10.1002/imt2.45>> Acessado em: 07 abr 2024.

Oliveira **Avaliação da interação entre o persulfato de potássio com solos brasileiros para a utilização da tecnologia de remediação por oxidação química in situ.** 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.11606/D.3.2016.tde-07072016-113012>> Acessado em 04 dez 2023.

Oliveira, LC d. **Avaliação da capacidade de biodegradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno por bactérias isoladas de área contaminada.** 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.11606/t.42.2018.tde-02022018-160943>> Acessado em: 10 fev 2024.

Oliveira, B. A. **Transporte e Atenuação Natural dos BTEX na Água Subterrânea: Revisão de Literatura e Apresentação de Estudo de Caso.** Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) 2020. Disponível em: <<https://bdta.abcd.usp.br/directbitstream/9dd40888-face-42d9-ace3-5a1bb9d6793b/BERTHA%20DE%20ARRUDA%20MOTA%20MON...>> Acessado em: 03 dez 2023.

OMS - Organização Mundial da Saúde. **Diretrizes para a qualidade da água potável. 4ª edição.** Genebra: Organização Mundial da Saúde, 2010. Disponível em: <https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf> Acessado em: 07 dez 2023.

Pires, R. et al. "Fitoremedeiação de solos contaminados com herbicidas." Planta Daninha 2003. Disponível em : < <https://www.scielo.br/j/pd/a/D8whJrnpZkZp3pSY3zML8PS/abstract/?lang=pt&format=html&stop=next> > Acessado em: 19 dez 2023.

Pereira Filho, A.. Propriedades físico-químicas e riscos do benzeno. Revista Brasileira de Química, 21(3), 345-358 2004.

Pereira et al. "Atenuação Natural Monitorada de Solo Contaminado com Óleo Cru: Avaliação da Toxicidade e Degradação do Óleo Cru. 2008.

Silva, DPSD, Carriço, C., Barbosa, JV, Caetano, RL, Beck, L., & Pinto, ZT. Contaminação de águas superficiais e subterrâneas pelo derramamento de combustíveis e suas possíveis remediações / contaminação de águas superficiais e subterrâneas por derramamentos de combustível e sua possível remediação. Revista Brasileira de Desenvolvimento, 8(2), 8557-8572 (2022). Disponível em: <<https://doi.org/10.34117/bjdv8n2-010>> Acessa em: 07 abr 2024.

Santos, A. et al. "Fitoremedeiação do herbicida trifloxsulfuron sódico." Planta Daninha 2004. Disponível em: < <https://www.scielo.br/j/pd/a/X5G3p5YL3PHpCrJG8X4zkTg/> > Acessa em: 08 nov 2023.

Santo et al. Solo tratado com cimento para classificação de pb²⁺, cd²⁺, cr³⁺ e as⁵⁺ em barreiras reativas permeáveis. engenharia sanitária e ambiental, 25(3), 509-519. 2020 Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s1413-41522020183498>> Acessa em: 16 dez 2023.

Shane et al. Influência do meio poroso, da taxa de fluxo de ar e do espaçamento dos canais de ar na remoção de napl de benzeno durante a pulverização de ar. ciência e tecnologia ambiental, 34(5), 764-770. 2000. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/es9901112> > Acessado em: 05 dez 2024.

Trine et al. Formação de derivados de pah e aumento da toxicidade de desenvolvimento durante a remediação por extração aprimorada com vapor de solo superfundido contaminado com creosoto. ciência e tecnologia ambiental, 53(8), 4460-4469. 2019 Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07231>> Acessado em: 28 dez 2023.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Low Stress (low flow) purging and sampling procedure for the collection of groundwater samples from monitoring wells. Region I, 1998.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Regional Screening Levels Summary Table – Region 9. Maio, 2020.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. Setembro de 1998.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. Abril de 1999

Valente, D., Costa-Amaral, IC, Carvalho, LVB d., Santos, MVC d., Castro, VS d., Rodrigues, e Larentis, AL. Utilização de biomarcadores de genotoxicidade e expressão gênica na avaliação de trabalhadores de postos de combustíveis expostos a vapores de gasolina. Revista Brasileira De Saúde Ocupacional, 42(suppl 1) 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/2317-6369000124415>> Acessado em 22 dez 2023.