



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

EVLA VÍVIA COSTA DE FREITAS

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA POR BTEX
EM POÇOS NO MUNICÍPIO DE FORTALEZA - CE, RESULTANTE DE
VAZAMENTO DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

FORTALEZA

2016

EVLA VÍVIA COSTA DE FREITAS

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA POR BTEX EM
POÇOS NO MUNICÍPIO DE FORTALEZA - CE, RESULTANTE DE VAZAMENTO
DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fco. Maurício de Sá Barreto

FORTALEZA

2016

Catálogo na fonte: Biblioteca Waldyr Diogo de Siqueira

F862a Freitas, Evla Vívica Costa de

Avaliação da contaminação da água subterrânea por BTEX em poços no município de Fortaleza – CE, resultante de vazamento de postos de combustíveis / Evla Vívica Costa de Freitas - Fortaleza: IFCE, 2016. 119f.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental).

Orientador: Prof. Dr. Francisco Maurício de Sá Barreto

1. GESTÃO AMBIENTAL – DISSERTAÇÃO. 2. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. 3. COVs. 4. POÇOS DE ÁGUA - CONTAMINAÇÃO (FORTALEZA - CE). 5. NITRATO. I.Título.

CDD 628.5

EVLA VÍVIA COSTA DE FREITAS

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA POR BTEX EM
POÇOS NO MUNICÍPIO DE FORTALEZA - CE, RESULTANTE DE VAZAMENTO DE
POSTOS DE COMBUSTÍVEIS**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de
Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental
do Instituto Federal do Ceará como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Tecnologia e
Gestão Ambiental.

Aprovada em 16/05/2016

BANCA EXAMINADORA

Francisco Maurício de Sá Barreto

Presidente Prof. Dr. Francisco Maurício de Sá Barreto - Instituto Federal do Ceará

Mariano da Franca Alencar Neto

Membro Prof. Dr. Mariano da Franca Alencar Neto - Instituto Federal do Ceará

Rivelino Martins Cavalcante

Membro Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante - Universidade Federal do Ceará

À Deus.

Aos meus pais, irmãos, sobrinhos e noivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, pelas graças e bênçãos alcançadas, por ser meu refúgio e minha fortaleza diante das dificuldades, e dar-me fé, confiança e serenidade para superá-las. Senhor, “ainda que eu atravessasse o vale escuro, nada temerei, pois estais comigo” (Salmo 22 [23], 4).

Aos meus pais José Duarte e Jucilene pelo amor incondicional, por não terem medido esforços para garantir a minha educação, por serem exemplo de dedicação, responsabilidade, caráter e fé, e sempre estarem presentes na minha vida.

Aos meus irmãos Everton e Elton pela amizade, incentivo e pelos bons momentos em família.

Ao meu noivo Fernando pela compreensão, paciência, amor e cuidado.

Aos meus primos Elder e Eder pela força, apoio e ajuda com a instalação e utilização de alguns programas necessários para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Maurício de Sá Barreto pela excelente orientação, pela confiança, pelo apoio, pela paciência, amizade e por acreditar no meu potencial. Prof. Maurício tenho grande estima e respeito pelo senhor! Muito obrigada.

Ao professor Dr. Mariano da Franca pelo apoio, ensinamentos, amizade e ajuda para o desenvolvimento desta pesquisa. Prof. Mariano, muito obrigada.

Ao professor Dr. Rivelino Cavalcante pela colaboração e apoio para realizar esta pesquisa e ajudas técnicas com o cromatógrafo.

Aos meus amigos e bolsista do Laboratório de Saneamento (LSA) Camila Siebra, Emanuel Marcel e Kelyson pela dedicação, pelo comprometimento, pela ajuda indispensável nas análises e nas coletas de águas subterrâneas.

Aos colegas do curso de pós-graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental pelos bons momentos compartilhados, em especial a minha amiga Tícia (Tica Maria) pela amizade, pelo apoio, pelos diversos momentos divertidos e por estar sempre disposta a ajudar.

Aos professores do programa de pós-graduação pelo conhecimento transmitido, e em especial à prof^a Dr. Nájila Cabral pela ajuda em obter o apoio da SEMACE (Superintendência Estadual de Meio Ambiente do Ceará) para realização desta pesquisa.

Ao professor Eldenir e bolsistas do seu laboratório pela gentileza de ceder um equipamento importante para realização das coletas de águas subterrânea.

A rede de pesquisa HIDRONTEC (redes de novas tecnologias em hidrologia) em especial ao professor Dr. Marco Aurélio (Universidade Federal do Ceará) pela oportunidade e ao professor Dr. René Peter Schneider (Universidade de São Paulo) e sua orientanda de doutorado Luciana Oliveira pelo apoio técnico e sua gentil atenção sempre que precisávamos.

Ao Instituto Federal por disponibilizar o carro para realização das coletas.

A Capes pela concessão da bolsa e a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para realização deste trabalho.

“O homem é parte da natureza e sua guerra contra a natureza é inevitavelmente uma guerra contra si mesmo... Temos pela frente um desafio como nunca a humanidade teve, de provar nossa maturidade e nosso domínio, não da natureza, mas de nós mesmos...”.

(Rachel Carson)

RESUMO

A contaminação das águas subterrâneas por derivados do petróleo, como a gasolina é um dos principais impactos causados pela atividade comercial varejista de revenda de combustíveis automotivos. Um dos métodos para detectar esse tipo de impacto é realizar um estudo da qualidade das águas subterrâneas próximo a esses locais quanto à presença de hidrocarbonetos monoaromáticos, como: benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno, os quais são mais conhecidos pelo acrônimo BTEX. Este trabalho teve como objetivo avaliar a contaminação da água subterrânea por BTEX nas águas de poços na região norte do município de Fortaleza – CE, resultante de vazamento de postos de combustíveis. Para isso, foi implantada e validada a metodologia analítica de detecção dos BTEX por cromatografia gasosa. A amostragem da água subterrânea foi realizada pelo método de baixa-vazão, com o auxílio de um sistema de amostragem automatizado - *Low-Flow Sampling*, em 11 poços de monitoramento. A análise da existência de biodegradação dos compostos BTEX foi realizada por meio da avaliação dos aceptores de elétrons oxigênio dissolvido, nitrato, ferro ferroso e sulfato, além dos parâmetros pH e potencial de oxirredução. A variação do nível da água subterrânea foi monitorada através das medidas do nível estático, com frequência mensal. O método analítico mostrou-se bastante seletivo, repetitivo, linear, apresentou boa recuperação (70 a 110%) e baixos limites de detecção (0,01 a 0,08 µg/L) e limite de quantificação (0,04 a 0,32 µg/L). Os compostos BTEX foram detectados em todos os poços monitorados, entretanto as concentrações medidas ficaram abaixo dos valores máximos estabelecidos pela Resolução CONAMA 396/2008, que foram de < LDM – 0,22 (benzeno), < LDM – 2,63 (tolueno), < LDM - 4,48 (etilbenzeno) e 0,02 – 2,00 (Xilenos). O comportamento da variação do nível da água na região é influenciado por fatores climáticos e atividades de ação antrópica. Os processos de atenuação natural dos BTEX na região estudada tendem a ser por via aeróbia e nitrato redução. Em 73% dos poços monitorados foram detectadas concentrações de nitrato acima do VMP estabelecido no CONAMA 396/2008 e na Portaria 2914/2011 – Ministério da Saúde. Assim, o nitrato passou a ser um parâmetro importante neste estudo, em função das altas concentrações deste íon que foram detectadas nas amostras de água dos poços monitorados, as quais variaram de 82,0 mg/L (PT18BF) a 0,78 mg/L (PT06DM).

Palavras-chave: Águas Subterrâneas. COVs. Atenuação natural. Nitrato.

ABSTRACT

The groundwater contamination by petroleum products, such as gasoline is one of the main impacts caused by the retail trade activity of resale automotive fuels. One of the methods to detect this kind of impact is conducting a study about groundwater quality near these sites as for the presence of monoaromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers, which are known by the acronym BTEX . This study aimed to evaluate the contamination of groundwater by BTEX, resulting in leakage of gas stations, in well water in the north of Fortaleza city - CE. For this, the analytical methodology for the detection of BTEX by gas chromatography was implemented and validated. The groundwater sampling was performed by low-flow method, with the aid of automated sampling system - *Low-Flow Sampling*- in 11 monitoring wells. The analysis of BTEX compounds biodegradation existence was performed by evaluating the dissolved electron acceptor oxygen, nitrate, sulfate and ferrous iron, in addition to the parameters pH and redox potential. The variation of groundwater level was monitored by the measures the static level, with monthly frequency. The analytical method was very selective, repetitive and linear, showed a good recovery (70 to 110%) and low limits of detection (0.01 to 0.08 g / L) and quantitation (0.04 to 0, 32 µg/L). BTEX compounds were detected in all monitored wells, however the concentrations measures were below the maximum levels established by Resolution CONAMA 396/2008, which were <LDM - 0.22 (benzene) <LDM - 2.63 (toluene) <LDM - 4.48 (ethylbenzene) and 0.02 to 2.00 (xylenes). The behavior of the water variation level in the region is influenced by climatic factors and human activities. The natural attenuation of BTEX in the region studied tend to be vi aerobic and nitrate reduction. In 73% of the monitored wells were detected nitrate concentrations above the VMP established in CONAMA 396/2008 and Ordinance 2914/2011 - Ministry of Health. Thus, the nitrate has become an important parameter in this study, due to the high concentrations of this ion were detected in the samples of monitored wells which varied from 82.0 mg/L (PT18BF) to 0.78 mg/L (PT06DM).

Keywords: Groundwater. COVs. Natural Attenuation. Nitrate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistemas aquíferos quanto a sua porosidade.	19
Figura 2 - Estrutura molecular dos compostos BTEX.	23
Figura 3 - Sistema utilizado para extração de voláteis por <i>headspace</i> estático.	27
Figura 4 - Sistema automatizado de amostragem de água de baixa vazão.	35
Figura 5 - Localização do município de Fortaleza.	41
Figura 6 - Localização do centro de Fortaleza e seus bairros limítrofes.	42
Figura 7 – Mapa das unidades Geoambientais do Município de Fortaleza (CE) e Região Metropolitana.	44
Figura 8 - Mapa de localização dos poços de monitoramento.	48
Figura 9 - Sistema automatizado de amostragem de água subterrânea <i>Low-Flow Sampling</i> , montado no poço PT04AP.	50
Figura 10 – Material utilizado para a coleta das amostras ambientais.	51
Figura 11 – Representação esquemática das diluições do padrão BTEX, soluções estoques e padrões de calibração.	53
Figura 12 – Cromatógrafo Gasoso utilizado nas determinações de BTEX em amostra ambientais de água subterrânea.	54
Figura 13 - Cromatograma GC-PID para matriz isenta de BTEX (amostra do poço NPT11DB).	58
Figura 14 - Cromatograma GC-PID para matriz dopada com 4µg/L de BTEX (amostra do poço NPT11DB).	59
Figura 15 – Média da precipitação histórica mensal de 26 anos e precipitação mensal 2015 para o Município de Fortaleza-CE.	79
Figura 17 - Variação do NE da água subterrânea dos poços NPT11TRE, PT06DM e PT15LM em relação à precipitação mensal do Município de Fortaleza – CE.	82
Figura 18 - Variação do NE da água subterrânea dos poços PT12SF e PT13MP em relação à precipitação mensal do Município de Fortaleza – CE.	83
Figura 19 – Mapas potenciométricos da área de estudo ao longo do período de monitoramento <i>(continua)</i>	84
Figura 19 – Mapas potenciométricos da área de estudo ao longo do período de monitoramento <i>(continuação)</i>	85

Figura 19 – Mapas potenciométricos da área de estudo ao longo do período de monitoramento <i>(conclusão)</i>	86
Figura 20 – Variação da carga do aquífero em relação à precipitação semanal de cada mês, registrada para o Município de Fortaleza 2015.	88
Figura 21 – Variação da concentração de nitrato em relação a precipitação mensal para o Município de Fortaleza – CE, pontos PT04AP, PT06DM e PT15LM.	91
Figura 22 – Variação da concentração de nitrato em relação a precipitação mensal para o Município de Fortaleza – CE, pontos NPT14CM e PT01SP.	92
Figura 23 – Variação da concentração de nitrato em relação a precipitação mensal para o Município de Fortaleza – CE, pontos NPT10FM e NPT07DB.	93
Figura 24 – Mapas de isoteores para concentração do íon nitrato registradas na área de estudo ao longo do período de monitoramento <i>(continua)</i>	94
Figura 24 – Mapas de isoteores para concentração do íon nitrato registradas na área de estudo ao longo do período de monitoramento <i>(continuação)</i>	95
Figura 24 – Mapas de isoteores para concentração do íon nitrato registradas na área de estudo ao longo do período de monitoramento <i>(conclusão)</i>	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físico-químicas dos compostos BTEX.....	24
Tabela 2 - Faixas de variação para a estabilização dos parâmetros indicativos da qualidade da água de coleta.....	33
Tabela 3 - Descrição e localização dos poços de monitoramento.	47
Tabela 4 – Programação de temperatura do forno do cromatógrafo gasoso <i>Trace GC Ultra</i>	55
Tabela 5 – Descrição das condições utilizadas para os detectores PID e FID.	55
Tabela 6 – Parâmetros avaliados no estudo da linearidade do método.....	59
Tabela 7 – Valores dos parâmetros limite de quantificação e limite de detecção.....	60
Tabela 8 – Parâmetros de validação dos BTEX precisão e recuperação.	61
Tabela 9 – Concentrações médias, mínimas e máximas e desvio padrão dos compostos BTEX para cada poço de monitoramento.	63
Tabela 10 – Valores de BTEX obtidos, comparados com a literatura e a legislação vigente..	65
Tabela 11 – Concentração dos parâmetros indicadores de atenuação natural e hidrocarbonetos (BTEX), ao longo do período de monitoramento, pontos PT12SF, PT13MP e PT18BF.	68
Tabela 11 – Concentração dos parâmetros indicadores de atenuação natural e hidrocarbonetos (BTEX), ao longo do período de monitoramento, pontos PT12SF, PT13MP e PT18BF.	69
Tabela 12 – Concentração dos parâmetros indicadores de atenuação natural e hidrocarbonetos (BTEX), ao longo do período de monitoramento, pontos PT01SP, PT04AP, PT06DM, NPT07DB, NPT10FC, NPT11TRE, NPT14CM e PT15LM_(<i>continua</i>)	73
Tabela 12 – Concentração dos parâmetros indicadores de atenuação natural e hidrocarbonetos (BTEX), ao longo do período de monitoramento, pontos PT01SP, PT04AP, PT06DM, NPT07DB, NPT10FC, NPT11TRE, NPT14CM e PT15LM_(<i>continuação</i>).....	74
Tabela 12 – Concentração dos parâmetros indicadores de atenuação natural e hidrocarbonetos (BTEX), ao longo do período de monitoramento, pontos PT01SP, PT04AP, PT06DM, NPT07DB, NPT10FC, NPT11TRE, NPT14CM e PT15LM_(<i>continuação</i>).....	75

Tabela 12 – Concentração dos parâmetros indicadores de atenuação natural e hidrocarbonetos (BTEX), ao longo do período de monitoramento, pontos PT01SP, PT04AP, PT06DM, NPT07DB, NPT10FC, NPT11TRE, NPT14CM e PT15LM <i>(conclusão)</i>	76
Tabela 13 - Medida dos Níveis Estáticos nos poços de monitoramento.....	78
Tabela 14 – Média pluviométrica histórica mensal de 26 anos, precipitação mensal e total anual histórico para o ano de 2015, Município de Fortaleza - CE.	80
Tabela 15 – Concentração de nitrato nos poços estudados ao longo do período de monitoramento.....	90
Tabela 16 - Coeficiente de correlação (r) do nitrato com a precipitação e carga do aquífero.	98

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3 REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 Águas Subterrâneas	18
3.2 Contaminação das águas subterrâneas por BTEX	21
3.2.1 Hidrocarbonetos monoaromáticos - BTEX	23
3.3 Cromatografia gasosa e extração por <i>Headspace</i>	25
3.4 Validação de método cromatográfico	28
3.4.1 Seletividade	28
3.4.2 Linearidade	29
3.4.3 Precisão	29
3.4.4 Exatidão	29
3.4.5 Limite de detecção	30
3.4.6 Limite de quantificação	30
3.5 Amostragem da água subterrânea para análise de BTEX	31
3.5.1 Purga de baixa-vazão	32
3.5.2 Equipamento de amostragem – método de baixa vazão	34
3.6 Atenuação natural	36
3.6.1 Desnitrificação	37
3.6.2 Ferro redução	38
3.6.3 Sulfato redução	39
4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	41
4.1 Localização	41
4.2 Aspectos físicos e geológicos	43
4.3 Aspectos hidrogeológicos	45
5. MATERIAL E MÉTODOS	47
5.1 Poços de monitoramento	47

5.2 Coleta das amostras ambientais	49
5.3 Validação do método cromatográfico para determinação de BTEX em amostras ambientais	51
5.4 Análise quantitativa dos BTEX	52
5.4.1 Reagentes e padrões BTEX.....	52
5.4.2 Determinação dos compostos BTEX.....	53
5.5 Medição do nível estático e construção dos mapas potenciométricos	55
5.5.1 Dados pluviométricos.....	56
5.6 Estimativa do efeito da atenuação natural dos BTEX	57
5.6.1 Análise quantitativa dos aceptores de elétrons	57
5.7 Nitrato - NO₃⁻	57
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
6.1 Validação do método cromatográfico para determinação de BTEX em amostras ambientais	58
6.2 Concentração de BTEX nas águas subterrâneas	61
6.3 Atenuação natural.....	67
6.3.1 Perfil dos parâmetros indicadores de biodegradação.....	67
6.4 Análise da variação do nível estático (NE) e mapas potenciométricos.....	77
6.5 Contaminação da águas subterrânea por nitrato	89
7. CONCLUSÕES.....	99
REFERÊNCIAS.....	102
APÊNDICE.....	113
ANEXO.....	115

1 INTRODUÇÃO

A água subterrânea representa cerca de 97% da fonte de água doce existente no globo terrestre, excluindo a água estocada nas geleiras polares. Dessa forma, elas representam uma importante reserva de água doce para atender demandas como o abastecimento humano, dessedentação animal, irrigação, indústria e lazer. Com isso, os diversos usos das águas estão condicionados ao atendimento de padrões de qualidade, principalmente, quando utilizadas para o consumo humano. Deste modo, a possível contaminação deste tipo de água gera grandes preocupações relacionadas à saúde pública e a conservação ambiental (MAUS, 2011).

Considerando a preservação da qualidade da água subterrânea o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), no ano de 2008, publicou a Resolução nº 396, a qual dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento, prevenção e controle da poluição das águas subterrâneas. Nessa Resolução, estão estabelecidos os valores máximos permitidos para os parâmetros de qualidade da água com maior probabilidade de ocorrência para cada um dos seus usos considerados preponderantes (MAUS, 2011).

O grupo BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e os Xilenos) contém alguns dos parâmetros que possuem seus valores máximos permitidos previstos na Legislação. Esses compostos estão relacionados a problemas graves de contaminação da água subterrânea, quando causada por derramamento de combustíveis derivados do petróleo, como a gasolina. Esse tipo de contaminação está diretamente ligada a atividades de transporte e revenda de combustíveis automotivos.

Os BTEX são hidrocarbonetos monoaromáticos, de caráter volátil e com elevada solubilidade em águas, são classificados como poluentes prioritários pela Agência Americana de Proteção Ambiental, EPA (CARNEIRO, 2012). Considerado como um dos principais contaminantes da água e do solo, ele pode acarretar danos à saúde humana causando desde irritação de olhos, mucosa e pele, passando por enfraquecimento do sistema nervoso central, depressão da medula óssea, até o desenvolvimento de câncer, como no caso do benzeno classificado como carcinogênico pela Organização Mundial da Saúde.

Com isso, é extremamente importante monitorar e identificar qualquer tipo de vazamentos em postos de revenda de combustíveis automotivos, principalmente, próximos a áreas onde as águas subterrâneas são usadas para abastecimento humano.

O monitoramento é realizado por meio de coleta e análise química das amostras de águas dos poços de interesse, com isso é possível identificar as áreas contaminadas e quantificar os possíveis agentes químicos responsáveis pela contaminação.

Em ambientes subsuperficiais contaminados por BTEX, em muitos casos ocorre a diminuição das concentrações destes contaminantes por biodegradação, que pode ser realizada por microrganismos autóctones. Neste processo de degradação biológica ocorrem reações de oxidação-redução em que os compostos orgânicos (doador de elétrons) são oxidados, perdendo elétrons para um aceptor de elétrons (oxigênio, nitrato, sulfato ou Fe (III)). Este processo poder ser comprovado através dos parâmetros geoquímicos dos subprodutos gerados, como Fe (II), H₂S, CH₄, ou por diminuição ou exaustão dos próprios receptores de elétrons e das mudanças de pH, alcalinidade, acidez e potencial redox (FERNANDES; CORSEUIL, 2015).

O município de Fortaleza, capital do Estado do Ceará, está dividido em 119 bairros, estando os bairros mais antigos e com maior densidade populacional localizados na região norte da cidade, área de estudo desta pesquisa. Dentre os bairros da região norte está o centro de Fortaleza, região mais antiga da cidade, além de ser um local onde concentra as mais diversas atividades de ação antrópica e de elevada exposição aos agentes e fontes de contaminações, as quais acabam se estendendo para os bairros adjacentes. Segundo informações levantadas junto a JUCEC (Junta Comercial do Estado do Ceará), o município de Fortaleza possuía, até agosto de 2015, 580 postos de combustíveis cadastrados.

Considerando a relevância social e econômica da região é de extrema importância avaliar o comprometimento do aquífero que é utilizado pela população nesta região. Com isso, é possível preencher uma lacuna referente à falta de informações básicas e essenciais quanto ao aspecto qualitativo e riscos de contaminação destes ambientes subsuperficiais. Esta pesquisa se justifica pela falta de informações científicas a respeito do nível de contaminação por BTEX na água subterrânea da região a ser estudada, tendo em vista que a atividade de revenda de postos de combustíveis é bastante impactante e, quanto mais antigo é o estabelecimento comercial, existe uma maior probabilidade de vazamento nos tanques de combustível subterrâneos, os quais possuem uma vida útil de 25 anos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a contaminação por BTEX nas águas de poços na região norte do município de Fortaleza – CE, resultante de vazamento de postos de combustíveis.

2.2 Objetivos específicos

- Validar método cromatográfico para análise de compostos orgânicos voláteis (BTEX);
- Determinar as concentrações de BTEX em poços de monitoramento localizados em postos de combustíveis;
- Realizar medições do nível estático dos poços de monitoramento e construir mapa potenciométrico;
- Estimar o efeito da atenuação natural dos BTEX, através da determinação das concentrações dos aceptores de elétrons (oxigênio dissolvido, nitrato e sulfato), subproduto metabólico (ferro II), além do pH e potencial de oxirredução.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Águas Subterrâneas

Á água é um elemento fundamental para manutenção de todas as formas de vida em nosso planeta, pois dela depende a maioria dos processos físicos, químicos e biológicos nos ecossistemas. O planeta Terra possui dois terços da sua superfície coberta por água, sendo desse total 97,5% de água salgada (mares e oceanos) e apenas uma pequena fração é constituída de água doce (2,5%). Dessa pequena porção de água doce disponível, 98% é proveniente de água subterrânea (FARIAS, 2011; HIRATA et al., 2010).

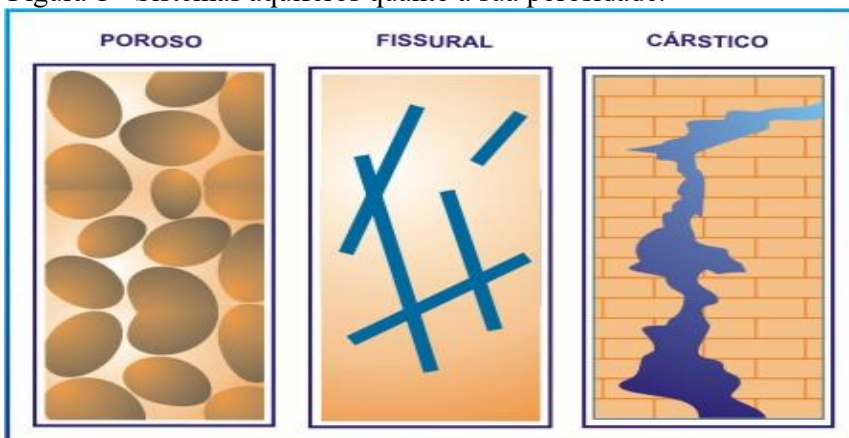
Segundo a Resolução N° 396/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), águas subterrâneas são águas que ocorrem naturalmente ou artificialmente no subsolo. A água subterrânea pode ser definida, ainda, como

toda água que ocorre abaixo da superfície da Terra, preenchendo os poros ou vazios intergranulares das rochas sedimentares, ou as fraturas, falhas e fissuras das rochas compactas, e que sendo submetida a duas forças (adesão e de gravidade) desempenha um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e brejos (BORGHETTI et al., apud SILVA, 2011, p. 16).

As águas subterrâneas estão armazenadas, na subsuperfície, em reservatórios denominados de Aquíferos, os quais, segundo a Resolução n° 15/2001 do Conselho Nacional de Recursos Hídricos, são corpos hidrogeológicos com capacidade de acumular e transmitir água através dos seus poros, fissuras ou espaços resultantes da dissolução e carreamento de materiais rochosos.

As zonas fraturadas do embasamento cristalino e os depósitos sedimentares constituem um dos diferentes tipos de reservatórios das águas subterrâneas (Figura 1). A diversificação desses tipos de reservatórios resulta em sistemas aquíferos que, pelo seu comportamento, podem ser reunidos em sistemas porosos (rochas sedimentares), sistemas fissurados (rochas cristalinas) e sistemas cársticos (rochas carbonáticas) (LEAL, 2000).

Figura 1 - Sistemas aquíferos quanto a sua porosidade.



Fonte: BORGHETTI et al., 2004.

Os sistemas porosos constitui um dos mais importantes aquíferos, devido a sua capacidade de armazenar grandes volumes de água e ocorrer em grandes áreas; são formados por rochas sedimentares consolidadas, sedimentos inconsolidados ou solos arenosos, onde a água fica armazenada em espaços vazios (poros) criados durante a formação da rocha (MEIRA, 2014; MMA, 2007). “Sua porosidade é quase sempre distribuída de forma homogênea, permitindo que a água flua para qualquer direção, em função tão somente dos diferenciais de pressão hidrostática, propriedade conhecida como isotropia.” (MEIRA, 2014, p. 14).

Os sistemas fissurados ocorrem no embasamento cristalino e sua água circula pelas fissuras, fendas ou falhas resultantes do fraturamento das rochas relativamente impermeável (ígneas ou metamórficas), que ocorrem preferencialmente devido ao movimento tectônico. Segundo Borghetti et al. (2004) a capacidade de acúmulo de água nesse tipo de aquífero depende diretamente da quantidade de fraturas existentes, aberturas e intercomunicações que permitem a infiltração e o acúmulo de água. O fluxo da água tende a ter orientações preferenciais, devido o mesmo só ocorrer em locais onde tem fraturas, com isso esses aquíferos são ditos anisotrópicos.

Os sistemas aquíferos cársticos constitui um tipo peculiar de aquífero fraturado e é formado em rochas calcárias ou carbonáticas (calcários, dolomitos e mármore). As fraturas do aquífero cárstico ocorrem devido a dissolução do carbonato pela água (MMA, 2007). São aquíferos heterogêneos, descontínuos, com águas duras e com fluxo em canais.

No que concerne as características hidrodinâmica os aquíferos podem ser classificados, ainda, em não confinados (livres) e confinados:

- **Não Confinados (livres):** São aquíferos que se localizam na zona saturada, próximo à superfície terrestre, onde estão em equilíbrio com a pressão atmosférica; é constituído de uma formação geológica permeável e superficial, totalmente aflorante, em que é limitado na base por uma camada impermeável (BORGHETTI et. al., 2004). Esses aquíferos são os mais comuns e explorados pela população, além de serem os mais susceptíveis à poluições.
- **Confinados:** são aquíferos formados por uma camada permeável (material arenoso) limitado por outras camadas impermeáveis ou semipermeáveis (material argiloso) que submete as águas a uma pressão superior à atmosférica. Nesses casos, os poços tubulares podem apresentar artesianismo, ou seja, a água jorra do poço sem a necessidade de equipamento de bombeamento (MMA, 2007). Esses aquíferos localizam-se em locais onde ocorrem bacias sedimentares.

O principal fenômeno que contribui para o armazenamento da água na subsuperfície é o ciclo hidrológico, que consiste no movimento da água presente nos oceanos, continentes e atmosfera. Esse processo de armazenamento ocorre através da infiltração da água precipitada no solo ou nas rochas, por meio de poros, fissuras ou fraturas até atingir a zona saturada, onde contribui para o aumento do volume de água acumulada abaixo da superfície terrestre (CARVALHO; SILVA, 2015).

A água de precipitação atmosférica atinge duas zonas principais do solo quando infiltra e percola por suas camadas, são elas a zona insaturada e a zona saturada. A zona insaturada, também conhecida como área de aeração ou vadosa, possui poros ou espaços vazios preenchidos por água e ar (ou vapor de água), sendo a mesma limitada pela superfície do terreno e pela linha de saturação (nível de água) (LOPES, 2011). Já na zona saturada os espaços vazios são totalmente preenchido por água, sendo a mesma limitada pela linha de saturação e por uma barreira impermeável (LOPES, 2011).

As águas subterrâneas, geralmente, apresentam características compatíveis com os padrões de potabilidade exigido na legislação, tornando o seu uso mais vantajoso em relação às águas superficiais. Isso ocorre devido às baixas velocidades de percolação e aos processos bio-físico-geoquímicos que se desenvolvem na região não saturada do solo (LOPES, 2011).

Entretanto, a qualidade da água desses corpos hídricos subterrâneos está diminuindo com o passar do tempo, devido às ações antrópicas que exercem forte pressão sobre esses recursos hídricos, como: má conservação dos depósitos de resíduos sólidos industriais e

domésticos, além da sua disposição inadequada; utilização descontrolada de agrotóxicos; manutenção deficiente de redes de esgotos e de fossas individuais; vazamentos ou derramamento de produtos químicos no solo, como os derivados do petróleo (gasolina). Essa última vem despertando preocupações, uma vez que seu potencial de contaminação é alto e podem causar sérios danos à saúde em baixas concentrações, como é o caso dos BTEX.

3.2 Contaminação das águas subterrâneas por BTEX

A contaminação da água ocorre devido à introdução de substâncias químicas ou organismos vivos em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atuais ou pretendidos, definidas com base na avaliação de risco à saúde humana (BRASIL, 2009).

Os principais agentes químicos capazes de contaminar a água subterrânea em casos de derramamentos ou vazamentos de combustíveis são os hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - os BTEX). Estes são alguns dos compostos orgânicos voláteis encontrados nos derivados do petróleo, como a gasolina. Uma das principais formas de entrada deles no meio ambiente ocorre através do vazamento de tanques de armazenamento de combustíveis em postos de revenda, resultando em contaminação do solo e da água subterrânea.

Em caso de derramamento e/ou vazamento de combustíveis derivados do petróleo ocorrem diversas fases de contaminação, com transição entre as fases, e a sua permanência em cada fase depende diretamente das propriedades físico-química do contaminante e das condições ambientais (BEZERRA, 2011).

Os chamados *LNAPL (Light Non-Aqueous Phase Liquids)* são líquidos não solúveis em água constituídos por *COH (Hydrophobic Organic Compounds)*, os quais são compostos orgânicos hidrofóbicos menos densos do que a água e formam, portanto, uma pluma de contaminação na subsuperfície do lençol freático. Todos os hidrocarbonetos que têm uma massa molar pequena ou média pertencem a esse grupo inclusive a fração BTEX da gasolina e outros derivados do petróleo (DONAIRE, 2007).

Os LNAPL, mesmo possuindo baixa solubilidade em água, solubilizam-se gradualmente com o tempo, tornando-se um suprimento contínuo de contaminantes para as águas subterrâneas, onde plumas de contaminação vão se formando na direção do fluxo da água, comprometendo assim todo o volume do aquífero (DONAIRE, 2007).

A gasolina vendida no Brasil possui um adicional obrigatório de 25% de álcool etílico anidro combustível, tornando-se um agravante, uma vez que a presença do etanol altera

o comportamento dos compostos BTEX em relação à solubilidade, mobilidade e degradação. O aumento da solubilidade ocorre através do fenômeno de cossolvência com o etanol, aumentando sua mobilidade, o que dificulta sua biodegradação, com consequente aumento da persistência desses compostos nos aquíferos (CORSEUIL; ALVAREZ, 1996; SILVA, 2002; BEZERRA, 2011).

O etanol por ser mais solúvel em água estará em maiores concentrações do que os BTEX no ambiente subsuperficial, de modo que o etanol e seus subprodutos de transformação (acetato e metano) podem causar uma significativa demanda de receptores de elétrons, os quais poderiam ser utilizados na degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos mais tóxicos. Quando ocorre a presença simultânea de etanol e BTEX em ambientes subsuperficiais, os microrganismos presentes nesses sites acabam consumindo preferencialmente o etanol tanto em condições anaeróbias quanto aeróbias, o que torna os BTEX um composto persistente no meio ambiente (COSTA et al., 2009).

Como a contaminação das águas subterrâneas por BTEX representa sérios problemas ao meio ambiente com consequentes danos à saúde pública, a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva quanto à concentração máxima permitida dos compostos, de acordo com o uso preponderante da água (TIBURTIUS; ZAMORA 2004).

No Brasil, os padrões de potabilidade estão previstos na Portaria nº 2914/11-Ministério da Saúde, que “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”. Segundo esta Portaria, os valores máximos permitidos para benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos são, respectivamente, de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 170 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Os padrões de qualidade para água subterrânea (consumo humano) estão previstos Resolução nº 396/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), e estabelece para estes compostos os mesmos valores de referência da Portaria 2914/2011-MS.

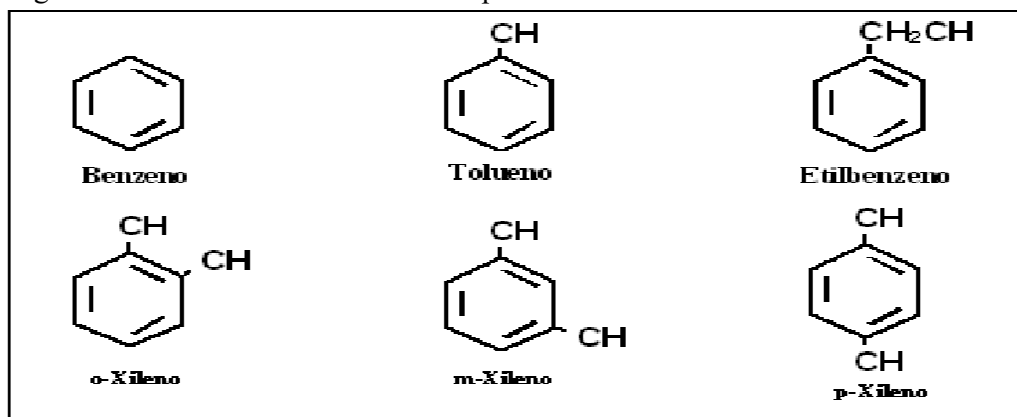
O CONAMA com o objetivo de diminuir os riscos de contaminação de corpos d'água subterrâneo, do solo, do ar, e os riscos de incêndios, estabelece ainda na Resolução nº 273/2000 uma série de requisitos que devem ser atendidos pelas empresas que integram o setor de combustíveis no Brasil. Essa Resolução foi alterada pela Resolução CONAMA nº 319/2002 que passou a considerar os postos de combustíveis como empreendimentos potencialmente poluidores, estando submetidos à licenciamento prévio de suas instalações, além de exigir um plano de encerramento de suas atividades, no caso de desativação por

órgão ambientais competentes e a reforma total dos equipamento após 25 anos ou mais de funcionamento (COSTA, 2009).

3.2.1 Hidrocarbonetos monoaromáticos - BTEX

Os hidrocarbonetos, como o nome sugere, são compostos cujas moléculas contêm apenas átomos de carbono e hidrogênio arranjados em vários tipos de configurações estruturais, basicamente dividido em dois grupos: os alifáticos e os aromáticos. Os aromáticos são divididos em monoaromáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (SOLOMOS; FRYHLE, 2005; BAIRD, 2002). O benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos, são exemplos de hidrocarbonetos monoaromáticos, os quais são mais conhecidos pelo acrônimo BTEX. A estrutura molecular desses compostos pode ser observada na Figura 2:

Figura 2 - Estrutura molecular dos compostos BTEX.



Fonte: VIEIRA, 2004.

Os BTEX são alguns dos compostos orgânicos voláteis encontrados nos derivados do petróleo, como a gasolina, e são classificados como poluentes prioritários pela *U.S Environmental Protection Agency, EPA*. Estão presentes como contaminantes do meio ambiente devido, principalmente, a deposição atmosférica, efluentes químicos industriais, além de vazamentos de petróleo e alguns de seus derivados (HELENO, 2010).

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos - compostos orgânicos que contêm átomos de hidrogênio - sendo composta majoritariamente de parafinas com cadeias ramificadas e cicloparafinas (alcenos e cicloalcanos), hidrocarbonetos aromáticos e olefinas. (MORRISIN & BOYD, 1992 apud Farias, 2011). Os hidrocarbonetos que compõem a gasolina são, em geral, mais “leves” do que aqueles que

compõem o óleo diesel, uma vez que são formados por moléculas de menor cadeia carbônica (entre 4 a 12 átomos de carbono). Os BTEX são os hidrocarbonetos de maior solubilidade em água e estão diretamente ligados ao potencial poluente da gasolina. A mobilidade dos hidrocarbonetos do petróleo no solo, na água e no ar é definida em função das suas características físico-químicas como a massa molar, a solubilidade, a polaridade, a densidade e os coeficientes de partição (SCHWARTENZBACH, 1993; MARCHETTI, 2009; PETROBRÁS, 2014). As propriedades físico-químicas dos compostos BTEX podem ser observadas na tabela 1:

Tabela 1 - Características físico-químicas dos compostos BTEX.

Hidrocarbonetos BTEX	Fórmula	Ponto de ebulição (°C)	Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	Solubilidade em água (µg.L ⁻¹) 25°C	Log K _{ow}	Difusividade em água (cm ² .s ⁻¹)
Benzeno	C ₆ H ₆	80,1	78,1	1780,0	2,13	9,8x10 ⁻⁶
Tolueno	C ₇ H ₈	110,6	92,1	515,0	2,69	8,60x10 ⁻⁶
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	136,2	106,2	152,0	3,13	7,80x10 ⁻⁶
o - Xileno	C ₈ H ₁₀	144,0	106,2	220,0	3,15	1,00x10 ⁻⁵
m - Xileno	C ₈ H ₁₀	139,0	106,2	160,0	3,20	7,80x10 ⁻⁶
p - Xileno	C ₈ H ₁₀	138,0	106,2	215,0	3,18	-

Fonte: Adaptado de CHIARANDA, 2006.

A solubilidade, que é a máxima concentração de um composto químico em água, pode ser afetada diretamente pela polaridade das substâncias, além de ser inversamente proporcional ao peso molecular. A polaridade está associada à presença de cargas positivas e negativas na molécula, o que influencia na distribuição dos contaminantes para a água (SCHWARTENZBACH, 1993). O grau de hidrofobicidade de um composto é representado pelo coeficiente de partição n-octanol-água, K_{ow}. Quanto maior o valor de K_{ow}, maior a hidrofobicidade e maior será a afinidade do composto pela matéria orgânica (ATKINS, 2003).

Os BTEX são compostos apolares e, portanto hidrofóbicos; possuem uma elevada capacidade de volatilização e uma alta solubilidade em água quando comparado a outros hidrocarbonetos presentes na gasolina, como os alifáticos. Devido a sua alta volatilidade, encontra-se em baixas concentrações em águas superficiais, geralmente em nível de ppb (parte por bilhão). Entretanto, em águas subterrâneas podem ser encontrados em concentrações elevadas, devido à derramamento ou vazamento de petróleo ou seus derivados, indicando a necessidade do monitoramento desses compostos nos domínios subterrâneos (HELENO *et al.*, 2010).

Considerado um dos principais contaminantes da água e do solo, os BTEX podem causar danos à saúde humana provocando desde irritação de olhos, mucosas e pele, passando por enfraquecimento do sistema nervoso central, depressão da medula óssea, até o desenvolvimento de câncer, que no caso do benzeno é classificado como carcinogênico pela Organização Mundial da Saúde (HELENO *et al.*, 2010).

A detecção e quantificação dos contaminantes BTEX na água subterrânea é realizada através da análise química de amostras de água coletadas em poços de monitoramento. O método de análise mais indicado é a cromatografia gasosa acoplada a detectores sensíveis aos compostos de interesse, além de ser recomendado o uso de técnicas de pré-concentração da amostra.

3.3 Cromatografia gasosa e extração por *Headspace*

O princípio básico da cromatografia é a separação de misturas por interação diferencial dos seus componentes entre a fase estacionária (líquido ou sólido) e uma fase móvel (líquido ou gás).

O método mais utilizado para a determinação de BTEX em matrizes aquosas é a cromatografia gasosa, uma vez que essa técnica apresenta facilidade na separação, identificação e quantificação dessas espécies químicas, além de possuir baixos limites de detecção, sendo possível a obtenção de resultados quantitativos em concentrações que variam de picogramas a miligramas (COLLINS *et al.*, 2006).

No método cromatográfico a identificação do analito se dá por meio de diversos tipos de detectores, os quais geram um sinal para um sistema de registro e tratamento de dados. Os detectores mais utilizados para identificação de compostos monoaromáticos são o detector por ionização em chamas (FID) e o detector por fotoionização (PID), sendo esse último mais sensível.

- **Detector por ionização em chamas (FID)**

Segundo Collins *et al.* (2006), o FID é um detector bastante popular devido aos seus níveis de detectabilidade e resposta quase universal, apesar de responder a propriedades do soluto; é sensível ao fluxo de massa, passando por ele em um determinado tempo.

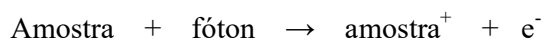
O princípio de funcionamento do FID baseia-se na combustão dos compostos numa chama, ou seja, o gás de arraste chega ao detector e uma chama produzida pela combustão de ar sintético e hidrogênio, presente no detector, queima e ioniza algumas das moléculas presentes nessa corrente gasosa (impurezas presentes no gás de arraste, produtos originados das sangrias da coluna e septo), gerando íons que produzem uma corrente da ordem de 10^{-14} A, registrada como a linha de base do detector. Quando moléculas da amostra presentes no gás de arraste chegam ao detector, elas são queimadas na chama, ocorrendo a formação de íons, que são coletados por um eletrodo. A corrente gerada é convertida em voltagem, amplificada e captada pelo registrador (COLLINS *et al.*, 2006).

Os compostos não suscetíveis à combustão como a água e composto inorgânicos em geral, não apresentam sinal mensurável neste detector, o que possibilita seu uso na análise de compostos orgânicos presentes à baixas concentrações (nível traço) em solventes como a água (LANÇA, 2004).

Esse detector responde satisfatoriamente a quase todos os compostos, com exceção de He, Ar, Kr, Xe, O₂, N₂, H₂V, NO, SO₂, N₂O, NO₂, CO, CO₂, COS, SiCl₄, SiHCl₃ e SiF₄ (COLLINS *et al.*, 2006).

• Detector por fotoionização (PID)

O detector por fotoionização baseia-se no fato de que vários compostos ao serem excitados por fótons provenientes de uma lâmpada ultra-violeta (UV) ionizam-se de acordo com o seguinte esquema (LANÇAS, 1993):



É um detector que apresenta excelente sensibilidade para compostos que apresentam baixo potencial de ionização (da ordem de picograma – 10^{-12} g para o benzeno). Não sendo destrutivo, é um detector excelente para ser conectado, em linha, com outros detectores como, por exemplo, o FID (LANÇAS, 1993).

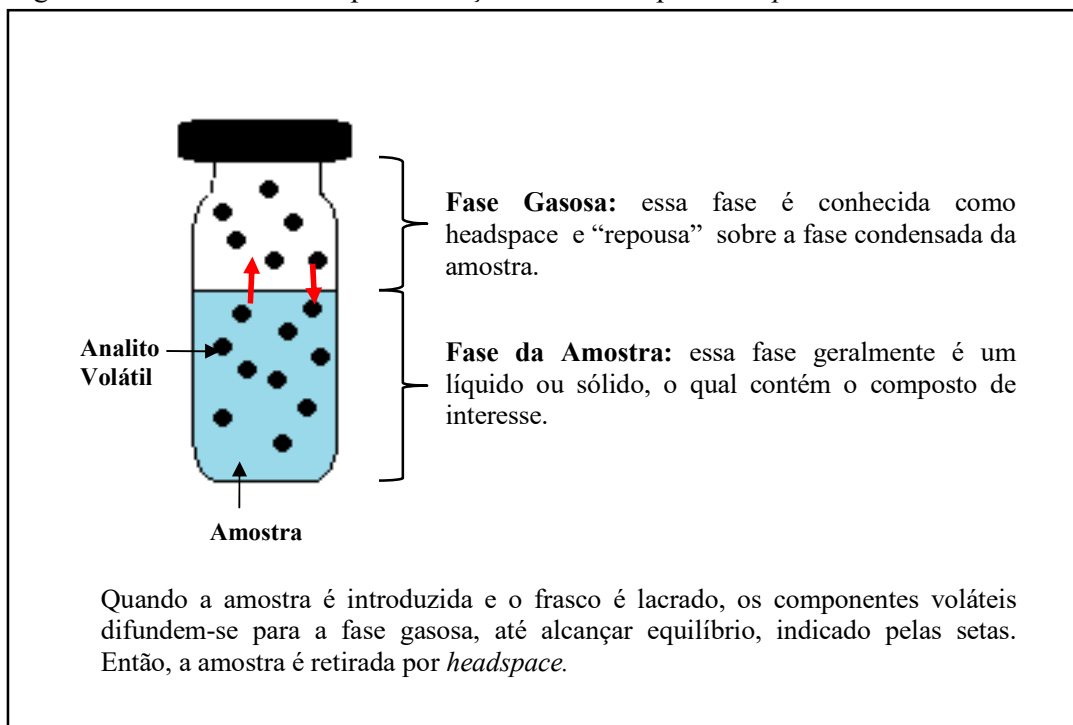
A utilização da cromatografia gasosa para análise de BTEX em matrizes aquosas ambientais requer etapas de extração ou pré-concentração das amostras, as quais são indicadas por diversos autores em trabalhos científicos (como: BEZERRA *et al.*, 2011; HELENO *et al.*, 2010; VALENTE, 2000), além de ser importante para o sucesso da análise química para esses

tipos de compostos. O uso de extração ou pré-concentração das amostras é feito com o objetivo de eliminar os constituintes que possam danificar o sistema cromatográfico, alcançar os baixos limites de detecção exigidos pela análise e evitar interferências devido ao efeito de matriz (GEBARA, 2013). As principais etapas (técnicas) de extração ou pré-concentração das amostras citadas na literatura são extração em fase sólida (EFS), micro-extração em fase sólida, *Purge and Trap* (P&T) e análise por *headspace* (HS).

A extração por HS é um método bastante utilizado na etapa de separação dos compostos orgânicos voláteis, uma vez que é capaz de extrair compostos voláteis de diferentes matrizes, como a água por exemplo. Nesta técnica, o analito deve ser necessariamente mais volátil que a matriz, haja vista que, uma vez volatilizado, o analito pode ser determinado sem os interferentes dos outros componentes da amostra, pela análise do vapor desprendido (LIMA, 2009).

As variações mais conhecidas desta técnica incluem o método do headspace estático e o método do headspace dinâmico (*Purge and Trap*). No modo estático (Figura 3), a amostra é armazenada e selada em um frasco hermético (vial) e os analitos voláteis são coletados no headspace do frasco após equilíbrio de volatilização (KUBOTA, 2007).

Figura 3 - Sistema utilizado para extração de voláteis por *headspace* estático.



Fonte: Adaptado de Melquiades et al., 2006.

3.4 Validação de método cromatográfico

A validação de um método de análise cromatográfica é indispensável, dentro de um estudo, para assegurar a aplicabilidade do método utilizado e a confiabilidade dos dados gerados sobre a qualidade das amostras ambientais. Segundo Ribani et al. (2004), um processo de validação bem definido e documentado oferece às agências reguladoras, nacionais e internacionais, evidências objetivas de que os métodos e os sistemas são adequados e de resultados confiáveis para o uso desejado.

No Brasil, o processo de validação de método analítico é regulamentado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, através da Resolução nº 899/2003 e pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Instrumental – INMETRO, através do documento DOQ-CGCRE-008/2003.

O processo de validação de método analítico consiste em avaliar parâmetros, como seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação, os quais serão descritos de forma sucinta nas alíneas a seguir.

3.4.1 Seletividade

Segundo a Resolução nº 899/2003 da ANVISA, seletividade é a capacidade que o método possui de medir exatamente um composto em presença de outros componentes tais como, impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz. Essas impurezas podem causar interferências no desempenho das medições, haja vista que podem aumentar ou diminuir o sinal de resposta do equipamento de análise (INMETRO, 2003).

A Seletividade é o primeiro passo no desenvolvimento e validação de método instrumental de separação, uma vez que não havendo seletividade no método outros parâmetros como precisão, exatidão e linearidade serão comprometidos (INMETRO, 2003). Com isso, esse parâmetro deve ser reavaliado continuamente durante a validação e subsequente uso do método (RIBANI et al., 2004).

3.4.2 Linearidade

É a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de uma faixa de aplicação (BRASIL, 2003).

A linearidade é observada pela construção de uma curva analítica de calibração, na qual se recomenda a sua determinação com no mínimo cinco concentrações em níveis diferentes do analito, e pela construção de um gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito, que em geral é feito a partir da equação da regressão linear, determinado pelo método dos mínimos quadrados (BRASIL, 2003; INMETRO, 2003). A Resolução nº 899/2003 da ANVISA estabelece o critério mínimo aceitável de 0,99 para o coeficiente de correlação linear (r).

3.4.3 Precisão

É a expressão da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra. A precisão pode ser determinada em condições de repetibilidade ou em condições de reprodutibilidade (LANÇAS, 2004).

A precisão pode ser expressa como o desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV%), de acordo com a Equação 1 (BRASIL, 2003):

$$DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

DP = desvio padrão.

CMD = concentração média determinada.

3.4.4 Exatidão

É a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro, e pode ser expresso em termos de recuperação que é calculada como porcentagem

de recuperação da quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as medidas e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança (BRASIL, 2003).

A recuperação, muito utilizada, é expressa em termos de porcentagem da quantidade medida da substância em relação à quantidade adicionada na matriz, conforme Equação 2, abaixo (BEZERRA, 2011):

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{Valor obtido}}{\text{Valor adicionado}} \times 100 \quad (2)$$

3.4.5 Limite de detecção

Define a sensibilidade de um método e é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas (BRASIL, 2003). É determinado por meio de análise das soluções de concentrações conhecidas e decrescentes do analito, até o menor nível detectável, conforme equação abaixo (BRASIL, 2003):

$$LD = \frac{DP_a \times 3}{IC} \quad (3)$$

Em que:

DPa = Desvio padrão do intercepto com o eixo do y.

IC = inclinação da curva de calibração.

3.4.6 Limite de quantificação

Define a sensibilidade de método e é dita como a menor quantidade de analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (BRASIL, 2003). É determinado por meio da análise de soluções contendo concentrações decrescentes do analito de interesse até o menor nível detectável com precisão e exatidão aceitáveis, conforme Equação 4, abaixo (BRASIL, 2003):

$$LQ = \frac{DP_a \times 10}{IC} \quad (4)$$

Em que:

DPa = Desvio padrão do intercepto com o eixo do y.

IC = inclinação da curva de calibração.

3.5 Amostragem da água subterrânea para análise de BTEX

A coleta de amostra de água subterrânea é realizada com o objetivo de detectar a presença ou não de agentes contaminantes. É a etapa mais importante num plano de monitoramento de qualidade de água e deve ser executada de forma responsável, por pessoas treinadas e com um planejamento prévio.

Deste modo, a amostragem de água não deve ser executada sem o conhecimento das técnicas específicas, uma vez que tal procedimento poderia afetar diretamente a qualidade da amostra coletada e com isso os resultados gerados seriam inconsistentes e passíveis de questionamentos, podendo prejudicar qualquer tipo de investigação que esteja sendo realizada no aquífero em estudo.

A obtenção de amostras de água, que seja representativa das condições locais e adequadas para realização de análises laboratoriais, deve ser realizada de acordo com normas, procedimentos, regulamentos e portarias definidos pelos órgãos ambientais ou pelo Foro Nacional de Normatização (BOTTURA, 2009).

No Brasil, as normas que estabelecem métodos para a amostragem de água subterrânea são as seguintes: a) NBR 15847 ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), 2010 - Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – Métodos de purga e b) Norma 6410 CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), 1988 - Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas. No âmbito internacional, muitos países estabelecem suas próprias estratégias e procedimentos de investigação e amostragem de águas subterrâneas e de percolados, visando à investigação de áreas contaminadas. As diretrizes internacionais sobre esse tipo de amostragem, como por exemplo, LWA (1989) e USEPA (1992), propõem um procedimento sequencial contemplando a malha de amostragem na investigação orientativa e detalhada, a sua frequência, as normas para implantação de poços de monitoramento, a preservação das amostras e os métodos analíticos (SORIANO JUNIOR, 2005).

De acordo com as normas supracitadas, a principal etapa que deve ser executada antes da amostragem de água subterrânea é a purga do poço sob investigação. Segundo a NBR 15847 (2010), purga é a prática de se remover água existente no interior de um poço de monitoramento e o seu objetivo é assegurar que a água representativa de formação seja captada pelo poço no momento da realização da amostragem, de forma a refletir com a menor incerteza possível a química da água subterrânea.

Segundo Bottura (2009), são aplicados de forma universal dois métodos de purga: o denominado como Purga de volume determinado, também conhecido como purga convencional ou tradicional, e a Purga de baixa vazão (método mais indicados para compostos orgânicos voláteis). Em casos mais restritos alguns pesquisadores indicam como alternativa a Purga com base nas características hidráulicas do aquífero.

O mesmo autor diz ainda, que independente do tipo de purga a ser utilizada no procedimento de amostragem as seguintes premissas básicas devem ser consideradas: (1) a purga deve ser lenta; (2) deve ser evitado o rebaixamento excessivo do nível d'água no poço; (3) o poço não deve ser esgotado completamente; e (4) evitar a agitação no interior do poço.

3.5.1 Purga de baixa-vazão

Neste método a purga é realizada por meio de taxas de bombeamento reduzidas (entre 0,05 L/min e 1,0 L/min), compatíveis com a capacidade de produção do poço de monitoramento. Sua utilização previne o rebaixamento excessivo do nível da água, evitando a coleta da água não representativa. Durante esse procedimento, diversos parâmetros químicos indicadores devem ser monitorados, com a finalidade de definir o momento da coleta da água (água representativa da formação) (ABNT, 2010).

A purga é concluída quando se atinge a estabilidade hidrogeoquímica, que é avaliada pela determinação sistemática dos seguintes parâmetros: temperatura, pH, condutividade elétrica, potencial de oxirredução e oxigênio dissolvido (CETESB, 2014). Segundo a NBR 15847 (2010), os parâmetros mais confiáveis para determinação da estabilização são a condutividade elétrica e o oxigênio dissolvido, sendo esse último o mais conservador, por ser o mais sensível a interferências. As Faixas de variação de estabilização dos parâmetros podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Faixas de variação para a estabilização dos parâmetros indicativos da qualidade da água de coleta.

PARÂMETROS	VARIAÇÃO DE ESTABILIZAÇÃO
Temperatura	$\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$
pH	$\pm 0,2$ unidades
Condutividade Elétrica	+ 5,0 % das leituras
Oxigênio dissolvido	$\pm 10\%$ das leituras ou $\pm 0,2\text{ mg/L}$, o que for maior
Potencial de oxirredução	+ 20 mV

Fonte: (adaptado de BARCELONA, 1994; ABNT, 2010).

Os parâmetros supracitados são considerados estáveis quando suas variações permanecem dentro de uma faixa de oscilação predeterminada, por no mínimo três leituras consecutivas. As frequências entre as leituras devem ser baseadas no tempo necessário para se renovar pelo menos um volume da célula de fluxo ou no mínimo a cada 3 minutos (ABNT, 2010). Essa célula de fluxo deve está conectada em série com o sistema de coleta por bombeamento, permitindo que a água bombeada não entre em contato com o ambiente externo previamente à realização das leituras.

Na aplicação do método de purga o rebaixamento do nível da água no interior do poço deve ser controlado e não deve ser superior a 10% do comprimento da coluna filtrante do poço e seu limite não deve exceder a 25 cm (BOTTURA, 2009).

A coleta das amostras deve ser realizada logo após o termino da purga do poço em uma única vez e a vazão de preenchimento dos frascos de coleta nunca deve ser superior a 250 mL/min para substâncias orgânicas e 500 mL/min para substâncias inorgânicas (BOTTURA, 2009; ABNT, 2010). Com isso, é possível reduzir a perda do analito orgânico por volatilização, além de permitir que a água coletada seja da formação, sem ocorre mistura com a água estagnada no poço.

O método de purga de baixa vazão pode minimiza o volume purgado, reduzindo os riscos de exposição e os custos associados ao manejo de água removida; possibilita a coleta de amostras com turbidez reduzida; reduz as chances de alteração de amostras causadas por aeração e/ou agitação na camada monitorada; reduz a possibilidade de alteração por mistura entre camadas dentro da formação; pode ser efetuada usando-se uma grande variedade de equipamentos; pode minimizar a mobilização de material coloidal ou em suspensão, resultando na minimização do transporte de substâncias hidrofóbicas agregadas a estes materiais; e ainda permite um melhor controle e rastreabilidade da representatividade da amostra (ABNT, 2010).

A principal desvantagem do uso desse método é que o uso de bombas portáteis, em contraste com bombas dedicadas, pode causar distúrbios no interior do poço e perturbar o equilíbrio dinâmico da coluna de água estagnada, aumentando a presença de materiais em suspensão, o que poderia acarretar aumento no tempo e no volume de purga necessário para conseguir-se a estabilização dos parâmetros indicadores (ABNT, 2010).

3.5.2 Equipamento de amostragem – método de baixa vazão

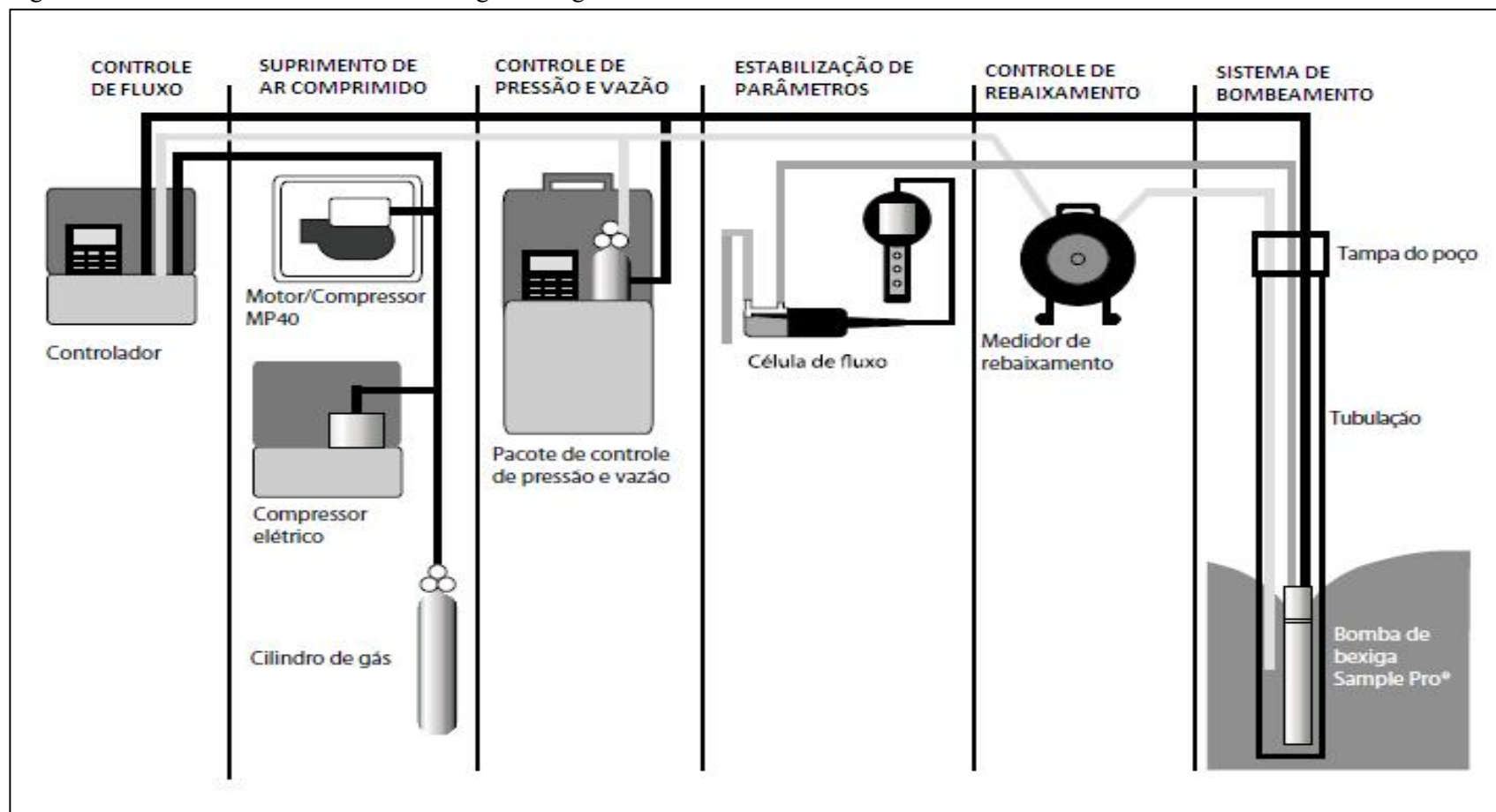
A amostragem de água subterrânea, realizada pelo método de baixa vazão, é feita com o auxílio de bombas específicas, como a do tipo pneumática de bexiga, com tubos de pequenos diâmetros.

O funcionamento das bombas de bexigas se dá pela compressão e descompressão da bexiga existente no seu interior, através da injeção de ar, em regime cíclico e contínuo. Com isso, a água amostrada não entra em contato com o ar atmosférico (BOTTURA, 2009).

Para o procedimento de amostragem de água de baixa vazão são comercializados sistemas de amostragem automatizados, os quais dispõem de alguns componentes que facilitam o trabalho de coleta, além de garantir com maior confiabilidade que a água amostrada é representativa das condições naturais do poço.

O sistema automatizado de coleta de baixa vazão é composto por uma bomba pneumática de bexiga com tubos de pequeno diâmetro e um painel de controle que pode ser alimentado por um pequeno compressor elétrico, um cilindro de CO₂ ou outras fontes de energia. O controle do rebaixamento pode ser realizado automaticamente pelo medidor de nível e pelo controlador. Os parâmetros indicativos podem ser medidos e registrados automaticamente pela célula de fluxo, que monitora os parâmetros em tempo real e em linha. (SORIANO JR., 2005). Na Figura 4 é possível observar os componentes desse sistema:

Figura 4 - Sistema automatizado de amostragem de água de baixa vazão.



Fonte: Adaptado de CLEAN ENVIRONMENT BRASIL, 2014.

A utilização desse sistema é indicada para a amostragem de água para detecção ou quantificação de Compostos Orgânicos Voláteis, como os BTEX, uma vez que a água circula em sistema fechado, ou seja, não tem contato com ar atmosférico, evitando a volatilização desses compostos; a velocidade de bombeamento é lenta, respeitando o fluxo natural da água do aquífero, além de não provocar a mistura com a água estagnada e a suspensão de partículas.

3.6 Atenuação natural

A atenuação natural (biorremediação intrínseca) é um processo passivo de degradação ou imobilização de contaminantes, que utiliza a ocorrência natural de microrganismos (autóctones) para degradar substâncias toxicamente perigosas, transformando-as em substâncias menos ou não tóxicas (USEPA, 1990). Em geral, esses microrganismos são fungos, algas, protozoários e bactérias, sendo esse último o mais importante para a degradação de contaminantes, como os BTEX (MARIANO, 2006).

No processo de degradação biológica ocorre reações de oxidação-redução em que os compostos orgânicos (doador de elétrons) são oxidados, perdendo elétrons para um aceptor de elétrons. Diferentes substâncias podem ser utilizadas como aceptor de elétrons, dentre elas podem ser citadas: oxigênio, nitrato, sulfato, ferro (III), dióxido de carbono, (MAZZUCO, 2004). Em alguns casos é conveniente o uso do oxigênio como aceptor de elétrons, pois os produtos finais da biodegradação aeróbia são o dióxido de carbono (CO_2) e a água (H_2O), que são inertes no meio.

Na ausência de oxigênio no meio, os microorganismos fazem uso das substâncias inorgânicas como receptores de elétrons, dando início à biodegradação anaeróbica dos contaminantes. Os processos anaeróbicos ocorrem via desnitrificação, ferro redução, sulfato redução e metanogênese, originando subprodutos como nitrogênio gasoso, ferro(II), ácido sulfídrico e metano (MAZZUCO, 2004, p. 24).

Christensen et al. (2000), relata que as reações de oxirredução dos contaminantes orgânicos causam mudanças significativas nos parâmetros geoquímicos da água subterrânea, uma vez que os microrganismos assumem o uso dos aceptores finais de elétrons termodinamicamente mais favorável até que a espécie tenha sua concentração reduzida e permita que outra espécie seja usada sequencialmente em ordem de sua preferência, a saber: $\text{O}_2 > \text{NO}_3^- > \text{MnO}_2 > \text{FeOOH} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_2$.

A ocorrência de atenuação natural (biodegradação) em áreas contaminadas pode ser comprovada através dos parâmetros geoquímicos dos subprodutos gerados, como Fe (II), H_2S ,

CH₄, ou por diminuição ou exaustão dos próprios receptores de elétrons (oxigênio dissolvido, nitrato, sulfato) e das mudanças de pH, alcalinidade, acidez e potencial redox (FERNANDES; CORSEUIL, 2015).

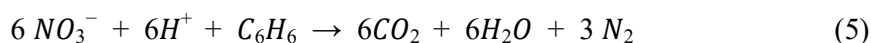
Nos tópicos seguintes serão descritos os processos de oxidação dos contaminantes em condições de anaerobioses, importantes para esse estudo:

3.6.1 Desnitrificação

O processo de desnitrificação, ou nitrato redução, é a redução microbial de nitrato para NO₂⁻, NO, N₂O, NH₄⁺ e N₂. Nesse processo o nitrato é utilizado comoceptor final de elétrons na oxidação de substratos orgânicos (ex. BTEX), produzindo como produto final o gás nitrogênio, em geral. A desnitrificação é realizada por microrganismos dependentes de nitratos que podem ser encontrados em diversos ambientes anóxicos, como solo e água subterrânea.

Segundo Serbent (2012, p. 56), “a ocorrência de nitrato-redução, em ambientes naturais, pode ser evidenciada pela detecção de baixas concentrações de nitrato em áreas contaminadas, onde este receptor já esteve presente, ou através do aumento nas concentrações de nitrito”. Entretanto, esse processo poder ser subestimado, embora esteja ocorrendo, haja vista que o nitrato pode ser assimilado pelas bactérias como fontes de nutrientes e o nitrito é rapidamente convertido a nitrogênio molecular (enzima nitrito redutase), logo após sua produção a partir do nitrato, o que dificulta a sua detecção em forma de nitrito.

O composto orgânico benzeno pode ser utilizado como substrato no processo de nitrato-redução, conforme Equação 5, abaixo (CHEN et al., 2008):



Alguns estudos mostram que a nitrato-redução é um processo eficaz na degradação ou mobilização de contaminantes orgânicos, como o de Reinhard et al. (1997) que, através de estudos de campo, demonstraram que o processo de desnitrificação dos BTEX, quando o nitrato foi introduzido em um aquífero contaminado com gasolina, mostrou degradar, preferencialmente, compostos como o tolueno e o m-xileno, os quais, após 10 dias na presença de nitrato, já não apresentavam concentrações detectáveis no aquífero. O etilbenzeno

e o o-xileno levaram 18 e 72 dias respectivamente para completa degradação. Porém, o benzeno permaneceu estável durante os experimentos.

Costa et al. (2009), também avaliaram a biorremediação com injeção de nitrato para recuperação de água subterrânea impactada por gasolina com 25% de etanol, durante um período de 32 meses, por meio de estudo de campo. No seu estudo verificou-se a influência positiva do nitrato na biodegradação do etanol e dos BTEX, além de constatar a sua influência em evitar a formação de zonas altamente redutoras (90% dos valores foram superiores a + 100 mV) e impedir o avanço das plumas de BTEX e etanol.

Entretanto, a presença de nitrato (NO_3^-) na água é fator preocupante, principalmente quando é utilizada para consumo humano, uma vez que em níveis acima de 10 mg/L é prejudicial à saúde, segundo a Portaria nº 2914/ 2011 do Ministério da Saúde.

O nitrato é um composto inorgânico que pode está presente nas águas subterrâneas de área urbanas, densamente povoadas, principalmente devido a fatores como esgoto humano depositado em fossas sépticas ou sistemas de fossas, deposição atmosférica e ao uso de fertilizantes de nitrogênio colocados sobre gramados domésticos, campos de golfe, parques, dentre outros (SILVA, 2011).

Segundo Silva (2011), o excesso de íon nitrato em água potável é um perigo potencial à saúde, uma vez que pode resultar em metahemoglobinemia em recém-nascidos, bem como em adultos com uma particular deficiência de enzimas, além de está potencialmente ligado com a ocorrência câncer de estômago.

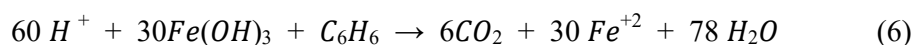
O nitrogênio é um importante elemento nas reações biológicas. Ele pode estar ligado a componentes que produzem muita energia, como aminoácidos e aminas, e nessas formas, o nitrogênio é conhecido como nitrogênio orgânico. Um dos elementos intermediários formados durante o metabolismo biológico é o nitrogênio amoniacal. Com o nitrogênio orgânico, o amoniacal é considerado um indicador de poluição recente. A decomposição aeróbia finalmente leva à conversão de nitrogênio em nitrito e depois em nitrato. Nitrogênio com alto teor de nitrato e com baixo teor de amônia sugere que a poluição aconteceu há mais tempo (VESILIND; MORGAN, 2013).

3.6.2 Ferro redução

Nas águas subterrâneas os óxidos férricos é, em geral, o receptor de elétrons mais abundante, no entanto são pouco acessíveis aos microrganismos, devido a sua baixa solubilidade em condições de pH neutro, muito comum em ambientes subsuperficiais (KENNEDY et al., 1999). O uso do Fe (III) como acceptor de elétrons ocorre após haver uma redução nas concentrações do oxigênio dissolvido e nitrato, que de acordo com as leis da

termodinâmica são os primeiros aceptores biodisponíveis em caso de biodegradação de hidrocarbonetos (SERBENT, 2012).

A redução do Fe (III) para Fe (II) é um processo lento, quando comparado aos processos de biodegradação aeróbia e desnitrificação, ocorre através da ação de microrganismos conhecido como ferro (III) – redutoras pertencentes a família *Geobacteraceae* (SERBENT, 2012). O aumento da concentração de Fe (II) é um forte indicativo de biodegradação de contaminantes orgânicos via ferro-redução, haja vista que ele é um subproduto metabólico desse processo (MAZZUCO, 2004). A equação de oxidação do benzeno via redução do Fe (III) pode ser observada na Equação 6, abaixo (CHEN et al., 2008):



3.6.3 Sulfato redução

É um processo que utiliza o sulfato como acceptor final de elétrons na biodegradação anaeróbia de contaminantes orgânicos, após diminuição das concentrações disponíveis de oxigênio dissolvido, Nitrato e Ferro (III) no aquífero. Neste processo, o subproduto metabólico é o sulfeto, o qual é utilizado como indicador da degradação de contaminantes orgânicos, como os BTEX.

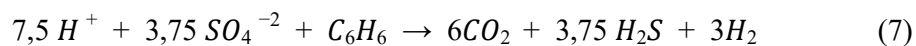
Durante o processo de sulfato redução, os microrganismo reduzem sulfato (SO_4^{-2}) a sulfeto, nas formas H_2S , HS^{-} , e S^{-2} , com consequente oxidação dos contaminantes orgânicos, os quais são mineralizados sob a forma de CO_2 e H_2O (SCHROTH et al., 2001). Os microrganismos redutores de sulfato (SRM, do inglês *Sulfate-Reducing Microorganisms*) recebem esta denominação por tratar-se de microrganismos procarióticos anaeróbios (bactérias e Arqueobactérias) que possuem capacidade compartilhada para executar a redução de sulfato a sulfeto (SERBENT, 2012).

Segundo Barton; Hamilton (2007), as bactérias redutoras de sulfato são organismos filogeneticamente próximos dos microrganismos redutores de ferro, com isso eles possuem características metabólicas e rotas de biodegradação semelhantes. Entretanto, as bactérias do gênero *Geobacter* não conseguem utilizar o sulfato ou enxofre como receptor de elétrons.

Na sulfato redução, diversas fontes de carbono podem assumir o papel de doadores de elétrons. Considerando o caráter da fonte energética, podem ocorrer dois tipos de

respiração anaeróbia do sulfato, como: 1) redução autotrófica (fonte: Hidrogênio gasoso) e 2) redução de sulfato que utiliza compostos orgânicos como fonte energética.

Em casos de bioestimulação para degradação de compostos orgânicos a utilização do sulfato pode ser preferível ao uso do ferro na forma de íons férrico por não exigir a adição de outros componentes como ácidos úmicos ou quelatos sintéticos, conforme Equação 7, abaixo (WEINER; LAUCK; LOVLEY, 1998; WIEDEMEIER, et al., 1999; SERBENT, 2012):

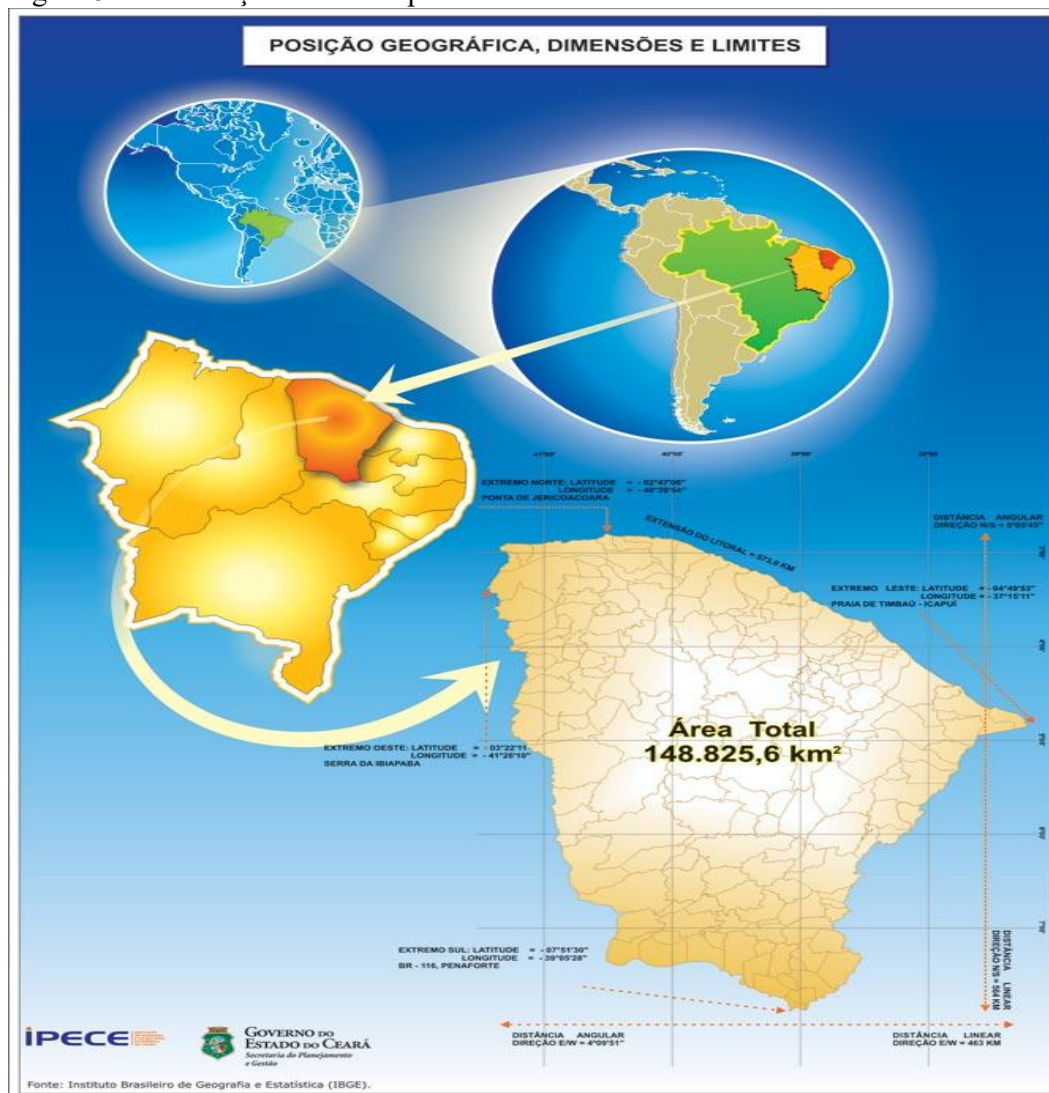


4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1 Localização

O município de Fortaleza, localiza-se na porção nordeste do Estado do Ceará, na região Nordeste do Brasil, nas coordenadas 3° 43' 02" Latitude - S e 38° 32' 35" Longitude – WGr (Figura 5), limitando-se ao norte com o oceano Atlântico e o município de Caucaia; ao sul com os municípios de Maracanaú, Pacatuba, Itaitinga e Eusébio; a oeste com os municípios de Caucaia e Maracanaú e a leste com os municípios de Eusébio, Aquiraz e o oceano Atlântico (IPECE, 2015).

Figura 5 - Localização do município de Fortaleza.

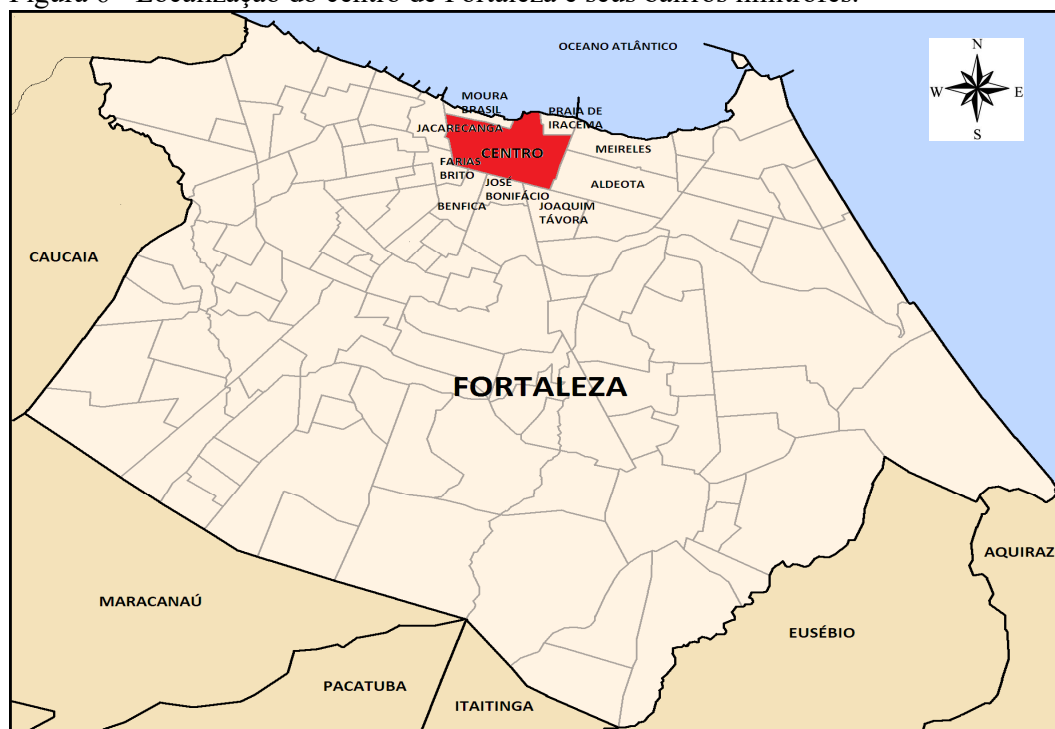


Fonte: IPECE, 2015

A capital cearense está inserida numa região plana com altitude de 16 metros, ocorrendo elevações somente no âmbito das dunas que bordejam a costa, sua área absoluta é de 313,14 Km², a qual está dividida em 119 bairros, dentre eles o centro, local de estudo desta pesquisa. (IPECE, 2015).

Segundo a Secretaria Executiva Regional do Centro de Fortaleza – SERCEFOR, (2015), o bairro centro abrange uma área de 5,45 Km², possui uma população de 24.775 habitantes e seu índice de desenvolvimento humano (IDH) é de 0,556. A delimitação da área é feita ao Norte, pelas avenidas Historiador Raimundo Girão, Almirante Barroso e Pessoa Anta, ruas Adolfo Caminha e Santa Terezinha, e Avenida Presidente Castelo Branco (Leste - Oeste); a Leste, pela rua João Cordeiro; a Oeste, pelas avenidas Filomeno Gomes e Padre Ibiapina; e ao Sul, pela Avenida Domingos Olímpio e início da Avenida Antônio Sales. Os bairros que fazem limite com o centro são Praia de Iracema, Meireles, Aldeota, Joaquim Távora, José Bonifácio, Benfica, Farias Brito, Jacarecanga e Moura Brasil (SERCEFOR, 2015), conforme Figura 6:

Figura 6 - Localização do centro de Fortaleza e seus bairros limítrofes.



Fonte: Adaptado de SEINFRA, 2014.

4.2 Aspectos físicos e geológicos

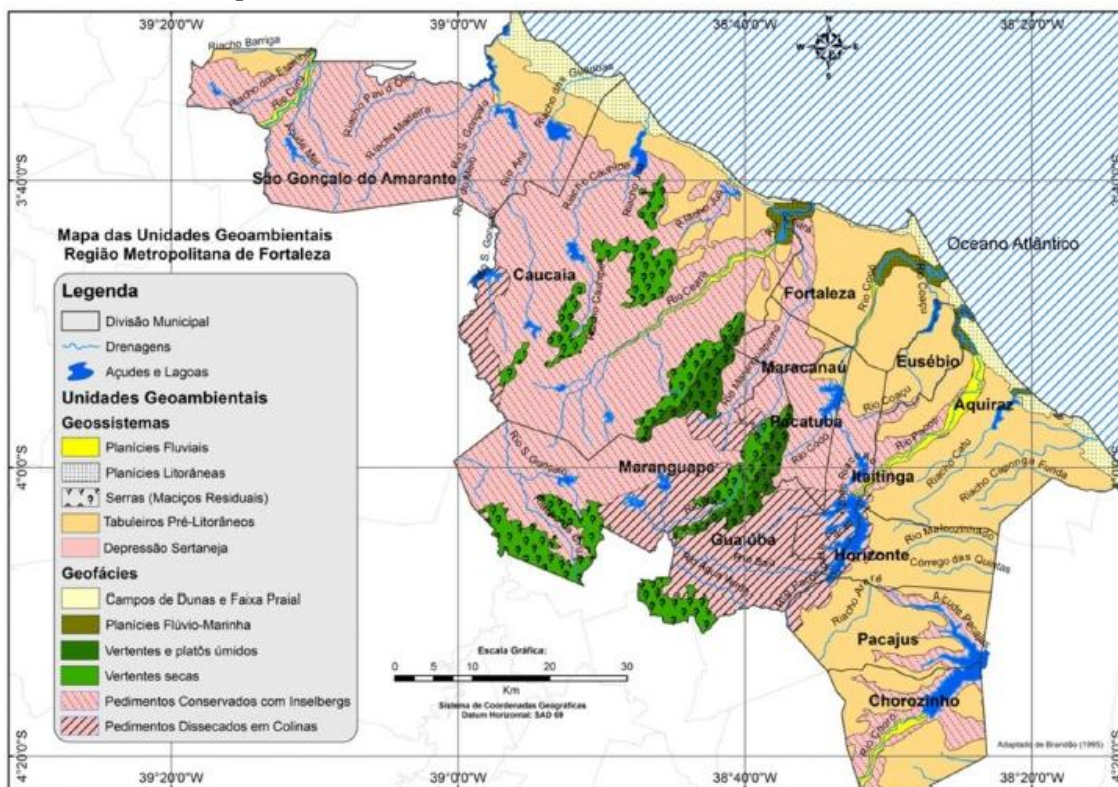
O município de Fortaleza apresenta clima razoavelmente homogêneo, com pequenas variações ligadas ao regime pluviométrico. Segundo a classificação de Koppen (1948), o clima predominante é tipo Aw' – tropical chuvoso quente-úmido que, em geral apresenta uma variação térmica destacada e dois períodos distintos: chuvoso e seco (CARNEIRO, 2008).

O índice pluviométrico médio anual, segundo dados do Plano Estadual de Recursos Hídricos do Ceará (CEARÁ, 1992) se situa entre 1.200 a 1.400 mm, estando o período chuvoso concentrado nos meses de janeiro a maio, podendo se estender até julho. Nos demais meses do ano, as precipitações são escassas, com chuvas irregulares.

A temperatura da região apresenta baixa variabilidade anual e média com variação entre 26° e 28°C, essa estabilidade ocorre em função da baixa latitude, da proximidade do mar e da monotonia do relevo (CARNEIRO2008; IPECE, 2011).

O relevo da região é representado pelas unidades geoambientais Planície Litorânea e Tabuleiros Pré-Litorâneos, os quais são denominados Geossistemas (mapa da Figura 7). A Planície Litorânea, compreendida pelas geofáceis campos de dunas, planícies fluviais e flúvio-marinhas e das praias; está situada entre as desembocaduras do Rio Cocó e Rio Ceará, com aproximadamente 30 km de extensão. Esta área concentra elevado estoque de sedimentos quaternários, desenvolvidos por processos morfogenéticos de acumulação, modelados por processos eólicos, marinhos e fluviais (CARNEIRO2008). Os Tabuleiros Pré-Litorâneos são formados por sedimentos pré-litorâneos da Formação Barreiras e distribuem-se como uma faixa de largura variável que acompanha a linha da costa, formando relevos tubulares, dissecados por vales alongados e de fundo chato, com cotas altimétricas baixas e suave inclinação em direção ao mar (QUESADO JR, 2000; CARNEIRO2008).

Figura 7 – Mapa das unidades Geoambientais do Município de Fortaleza (CE) e Região Metropolitana.



Fonte: BATISTA, 2012.

A vegetação predominante é o Complexo Vegetacional da Zona Litorânea e Floresta Perenifolia Paludosa Marítimae e os tipos de solos existentes são Areias Quartzosas Marinhas, Planossolo Solódico, Podzólico Vermelho-Amarelo e Solonchak (IPECE, 2011).

A geologia da área é caracterizada pela presença de rochas ígneas e metamórficas (meio cristalino), sedimentos cenozóicos (Formação Barreiras) e coberturas recentes residuais e transportadas (elúvio, colúvio, alúvio e dunas) (CAVALCANTE, 1998).

A formação barreiras ocorre ao longo do litoral brasileiro e se estende desde a região Amazônica, por toda região costeira norte e nordeste, até o Estado do Rio de Janeiro (MOURA-FÉ, 2014). É composta por uma sequência de sedimentos detríticos, siliciclástico, de origem fluvial e marinha, pouco ou não consolidados, mal selecionados, de cores variegadas, variando de areias finas a grossas, predominando grãos angulosos, argila cinza-avermelhadas, com matriz caulínica e ocorrência escassa de estruturas sedimentares (MABESSONE et al., 1972; BIGARELLA, 1975; VILAS BOAS, 1996; VILAS BOAS; SAMPAIO; PEREIRA, 2001; LIMA, 2002). Segundo Carneiro (2008, p. 5),

a porção oriental da Região Metropolitana de Fortaleza (R.M.F) chega a penetrar até cerca de 30 km em direção ao interior, constituindo o trecho mais largo da faixa. Sua

espessura, também, é bastante variável, em função do seu relacionamento com a superfície irregular do embasamento, sobre o qual repousa em discordância erosiva angular. Litologicamente é formada por sedimentos areno-argilosos, pouco litificados, de coloração avermelhada, creme ou amarelada, muitas vezes, de aspecto mosqueado, com granulação variando de fina a média e contendo intercalações de níveis conglomeráticos.

As dunas e paleodunas ocorrem na faixa litorânea, sobrepostas aos sedimentos do Barreiras, construindo-se nos melhores reservatórios hídricos subterrâneos. As dunas são formadas litologicamente por areias claras, comumente esbranquiçadas, de granulação fina, formada principalmente por grãos de quartzo arredondados, bem classificados e comumente foscos, com raras concentrações de materiais pesados (VASCONCELOS, 1999), já as paleodunas são formadas por sedimentos arenosos inconsolidados distribuídos em toda zona costeira, repousando discordantemente sobre o Grupo Barreiras. Apresentam granulação fina à média, por vezes siltosa, quartzosas e/ou quartzo-feldspáticas, com tons amarelados, alaranjados ou acinzentados (CARNEIRO, 2008).

As coberturas Colúvio-eluvionares são depósito detríticos semi-consolidados a incoerentes, argilosos, com seixos de clásticos, de cores avermelhadas e alaranjadas, que recobrem parte das unidades mais antigas, possuem matriz caulínica, com cimento argiloso ou ferruginoso e constituem-se de grãos de quartzo, feldspato, micas e opacos alterados (QUESADO JÚNIOR, 2000). Segundo mesmo autor depósitos Flúvio-aluvionares são depósitos alongados e sinuosos que preenchem as calhas e planícies dos cursos fluviais, lacustrinos ou estuarinos recentes e compõem-se de areias, cascalhos, siltes e argilas, com ou sem matéria orgânica. Apresentam-se semiconsolidados, mal selecionados e com matriz areno-argilosa.

4.3 Aspectos hidrogeológicos

O contexto hidrogeológico do município de Fortaleza é constituído de duas unidades que diferem amplamente quanto à vocação aquífera de armazenar e transmitir água e que estão associadas às características geológicas da região, principalmente aos litotipos dominantes (PEDROSA, 2004). Tem-se o aquífero sedimentar (Dunas/Paleodunas, Formação Barreiras, Aluviões e Coberturas Colúvio-eluviais) e o aquífero cristalino (rochas ígneas e metamórficas). Dos aquíferos sedimentares, os mantos de intemperismo ou sedimentos da cobertura colúvio-eluvial podem armazenar volumes de água úteis para captações pontuais, isto é, dependendo da espessura local. Sua maior importância reside no fato de que esta

unidade recobre grande parte do meio fraturado das rochas cristalinas e funciona como áreas de recarga para as mesmas (TAJRA, 2001).

A formação Barreiras caracteriza-se por uma expressiva variação faciológica com intercalação de níveis mais e menos permeáveis, o que lhe confere parâmetros hidrogeológicos diversificados; possui espessura normalmente inferior a 55 m e suas condutividades hidráulicas, estão em torno de $1,8 \times 10^{-6}$, refletindo mais as características de um aquítarde; apresenta vazões médias de $2,8 \text{ m}^3/\text{h}$, podendo encontrar-se valores de ordem de $17,6 \text{ m}^3/\text{h}$ (RIBEIRO, 2001; CARNEIRO, 2008). Em geral comporta-se como um aquífero livre, podendo localmente apresentar-se como semiconfinado.

Segundo Costa *et al.*, (2004), as dunas e paleodunas constituem os melhores reservatórios hídricos subterrâneos. Apesar das paleodunas apresentarem uma composição litológica com alguma participação de fases siltosas até silto-argilosas, diferenciando-se das dunas recentes, que são essencialmente arenosas, o comportamento hidrodinâmico de ambas é similar, daí serem consideradas como um único aquífero.

O aquífero cristalino, corresponde litologicamente a rochas graníticas, gnáissicas e migmatíticas, onde a porosidade primária é praticamente inexistente (normalmente inferior a 1%), acarretando assim, uma condutividade hidráulica muito baixa (10^{-5} m/s). A ocorrência de água nesse meio é inerente exclusivamente à existência de fraturas abertas, interconectadas e associadas a uma zona de recarga. A alimentação é realizada por infiltração pluviométrica direta, ou indireta através dos aquíferos sobrepostos, pelos rios e pelo manto de intemperismo (QUESADO JR, 2000).

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Poços de monitoramento

Para caracterizar a qualidade da água subterrânea do centro de Fortaleza foram definidos 11 poços para amostragem de água, previamente existentes nos locais escolhidos. Desse total, cinco poços estão localizados dentro dos limites do centro da cidade e seis poços estão localizados em bairros adjacentes (Figura 8). A identificação dos poços, bem como algumas características importantes, estão descritas na Tabela 3:

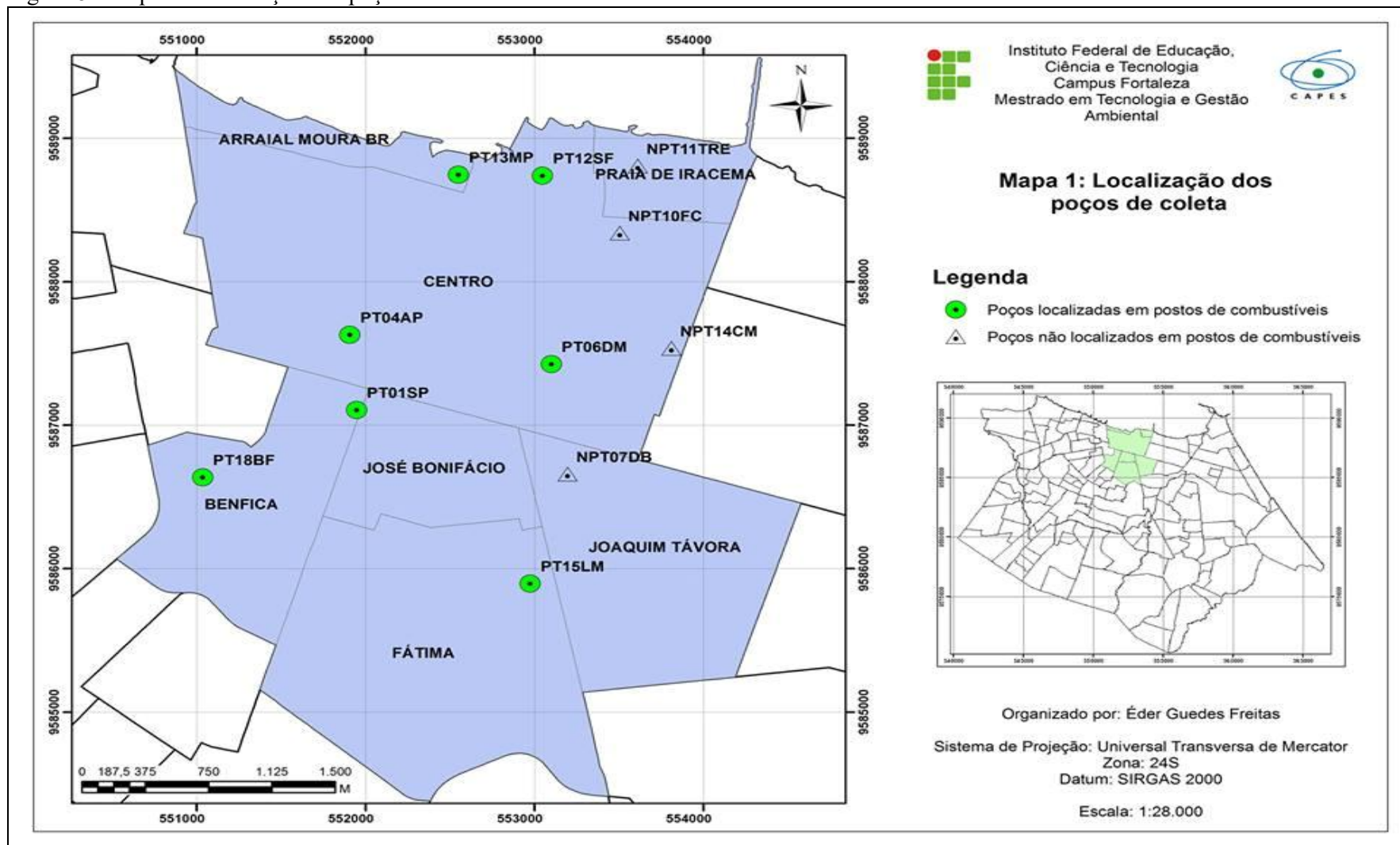
Tabela 3 - Descrição e localização dos poços de monitoramento.

Identificação dos poços	Coordenadas UTM		Profundidade (m)	Nível Estático Médio (m)	Descrição
	Latitude (S)	Longitude (E)			
PT01SP	9587105	551946	10,69	6,07	Posto de combustível
PT04AP	9587630	551906	11,48	5,04	Posto de combustível
PT06DM	9587426	553099	6,63	2,82	Posto de combustível
NPT07DB	9586659	553196	41,14	11,29	Instituição de ensino
NPT10FC	9588338	553504	20,00	-	Instituição de ensino
NPT11TRE	9588805	553612	5,49	2,76	Orgão público Federal
PT12SF	9588739	553047	6,26	1,88	Posto de combustível
PT13MP	9588745	552549	9,15	3,75	Posto de combustível
NPT14CM	9587536	553811	-	-	Condomínio residencial
PT15LM	9585895	552974	4,63	1,97	Posto de combustível
PT18BF	9586637	551034	8,34	6,11	Posto de combustível

Fonte: a autora.

A identificação dos poços foi determinada de uma forma diferenciada para os poços localizados em postos de combustíveis e poços não localizados em postos de combustíveis, os quais receberam as iniciais PT e NPT, respectivamente, como pode ser observado no mapa da Figura 8.

Figura 8 - Mapa de localização dos poços de monitoramento.



A escolha dos pontos de monitoramento na área da pesquisa foi realizada com base no levantamento dos postos de combustíveis, o qual foi realizado, em primeiro momento, com o auxílio da ferramenta “*Street View*”, que possibilita a visualização de imagens em 360°C ao nível da rua e está disponível no aplicativo Google Earth. Posteriormente, foi realizada uma visita aos locais para verificar a prévia existência de poços de água subterrânea e estabelecer um contato com os donos dos postos de combustíveis.

Em seguida, foi estabelecida uma parceria com a Superintendência Estadual de Meio Ambiente do Ceará (SEMACE), a qual emitiu uma carta de apresentação da pesquisa, com o objetivo de favorecer uma relação positiva entre pesquisador e os donos dos postos de combustíveis, que apresentaram uma forte resistência (em fase anterior) em permitir a realização das coletas de água subterrânea nas dependências dos postos.

Em suma, a definição dos locais de coleta foi pautada no levantamento dos postos de combustíveis existentes na área de estudo, na prévia existência de poços de água subterrânea nas suas dependências e na autorização das coletas de água por parte dos proprietários. Na impossibilidade de utilizar os poços localizados nos postos de combustíveis, foram escolhidos locais próximos, como instituições de ensino e instituições públicas.

É importante ressaltar, que dentre os pontos definidos o PT18BF, localizado nas dependências de um posto de combustível, foi acrescentado, somente, na terceira campanha de coleta. Essa inclusão foi determinada com base no relato de moradores de um condomínio residencial, localizado vizinho ao referido ponto, de que a água do poço do condomínio há alguns anos teria tido problemas com cheiro de gasolina.

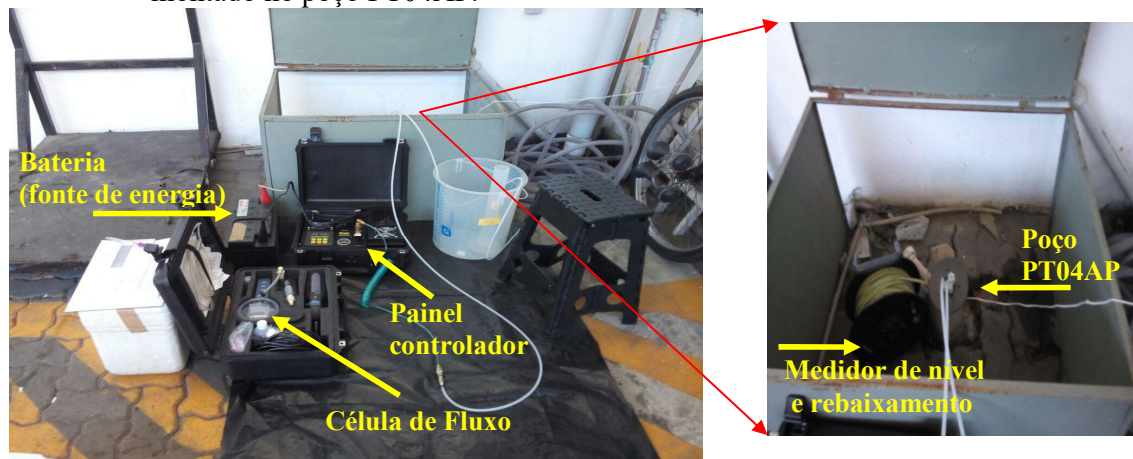
5.2 Coleta das amostras ambientais

As coletas das amostras de água subterrânea foram realizadas no período de abril/2015 a janeiro/2016 em 11 poços de monitoramento, com frequência mensal e na última semana de cada mês, sendo importante ressaltar que no mês de novembro não foi realizada coleta para este mês. O total de amostras coletadas nesse período foi de 198 para a análise dos BTEX (amostras coletadas em duplicata) e 99 amostras para os parâmetros nitrato, sulfato e ferro II.

A amostragem da água subterrânea foi realizada pelo método de baixa-vazão, conforme a norma ABNT NBR 15847/2010, com o auxílio de um sistema de amostragem automatizado - *Low-Flow Sampling* (Figura 9), o qual funciona em regime cíclico, contínuo e

fechado, não permitindo, dessa forma, o contato da água com o ar. Esse sistema de coleta é composto por uma bomba pneumática de bexiga, um painel controlador, uma célula de fluxo e um medidor de nível que também funciona como controlador de rebaixamento do nível da água.

Figura 9 - Sistema automatizado de amostragem de água subterrânea *Low-Flow Sampling*, montado no poço PT04AP.



Fonte: a autora.

As amostras de água subterrânea para determinação dos BTEX foram coletadas diretamente em vial de vidro borossilicato de 20 mL, que teve o volume previamente marcado para preenchimento do frasco até 15 mL, depois foi crimpado com tampa magnética e septo de PTFE/silicone (Figura 10). A utilização deste método de coleta foi de grande importância para diminuir as perdas dos compostos por volatilização, tendo em vista que a coleta em vial de 40 mL precisaria de uma manipulação a mais nas amostras.

Para as determinações de nitrato e sulfato as amostras foram coletadas em frascos de polipropileno de 500 mL e para a determinação de ferro II foram utilizados frascos de vidro de 300 mL, o qual foi adicionado 6 mL de ácido clorídrico P.A, como preservante da amostra (Figura 10).

Figura 10 – Material utilizado para a coleta das amostras ambientais.



Fonte: a autora, 2015.

Todas as amostras foram acondicionadas em isopor com gelo e encaminhadas ao laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE, localizado no Departamento da Construção Civil, campus Fortaleza.

As amostras para determinação de BTEX foram todas analisadas no mesmo dia de suas coletas, bem como as amostras para determinação de nitrato. Para as análises de ferro II e sulfato foram respeitados os prazos máximos de armazenamento das amostras que é de 6 meses e 28 dias, respectivamente.

É importante salientar que dentre os poços monitorados os pontos PT13MP, NPT14CM e NPT10FC não tiveram suas amostras de água coletadas pelo método de baixa-vazão. Tal fato se deu em virtude da não concordância, por parte dos donos dos poços, em retirar as bombas instaladas no local, com isso a coleta foi realizada em pontos de saída de água mais próximo dos poços.

5.3 Validação do método cromatográfico para determinação de BTEX em amostras ambientais

A validação do método cromatográfico foi realizada com base na Resolução N° 899/2003 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA e no documento DOQ–CGCRE – 008/2003 do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Instrumental – INMETRO, através dos parâmetros seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação.

A seletividade do método foi avaliada através da comparação da injeção de uma amostra ambiental de água subterrânea isenta da substância de interesse, com a amostra ambiental de água subterrânea dopada com 4µg/L de padrão BTEX, com isso verificou-se a presença de interferentes nos tempos de retenção característicos dos analitos, bem como a separação e resolução dos picos. A amostra utilizada para realizar a avaliação do parâmetro supracitado foi coletada no poço NPT11DB localizado nas coordenadas UTM 9588768.57 Latitude e 553618.00 Longitude.

A linearidade do método foi determinada pelos valores de correlação das curvas analíticas construídas com cinco padrões de BTEX nas concentrações de 0,1; 0,2; 1,0; 2,0 e 4,0 µg/L para cada composto. Juntamente com os gráficos foram geradas as equações da reta e o coeficiente de determinação (r^2).

Os Limites de detecção e quantificação foram determinados através da menor concentração detectada pelo equipamento, a qual foi encontrada através de injeções de padrões de BTEX nas concentrações 0,05; 0,1 e 0,2 µg/L. O menor valor detectado pelo equipamento de 0,1 µg/L foi então injetado sete vezes, e em seguida calculado o LD de acordo com a equação 3, descrita na subseção 3.4.5 e o LQ de acordo com a equação 4, descrita na subseção 3.4.6.

A avaliação da precisão foi realizada através da repetibilidade do método por meio do desvio padrão relativo das áreas obtidas na análise de três replicatas da solução padrão de BTEX nas concentrações média (1,0 µg/L) e máxima (4,0 µg/L) da curva de calibração. A exatidão foi determinada em termos de recuperação, sendo a mesma estudada de forma semelhante à precisão, tendo em vista que foram utilizadas soluções padrões de BTEX na mesma concentração de 1,0 e 4,0 µg/L. Após as injeções, os cálculos foram realizados de acordo com a equação 1 para a precisão e equação 2 para exatidão, ambos descritos nas subseções 3.4.3 e 3.4.4, respectivamente.

5.4 Análise quantitativa dos BTEX

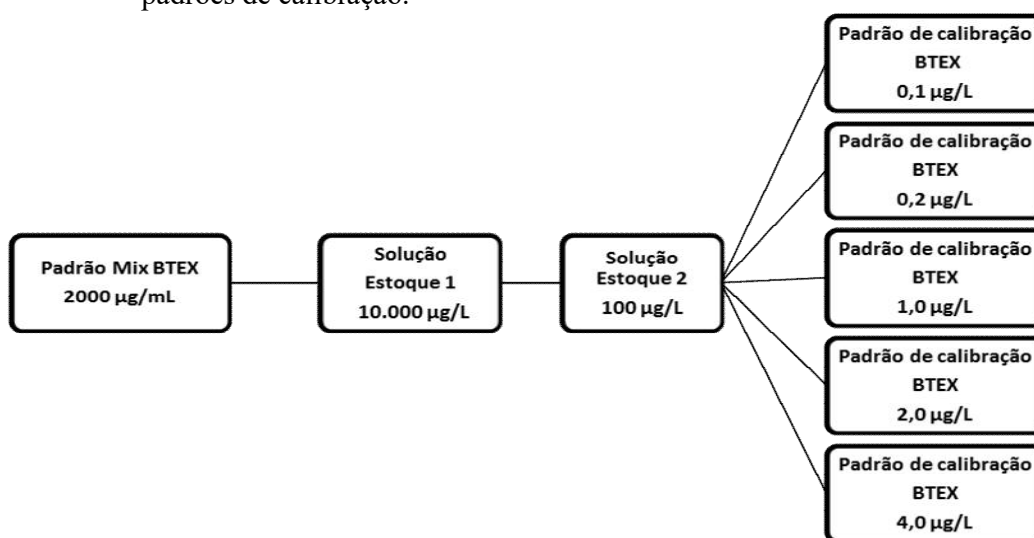
5.4.1 Reagentes e padrões BTEX

O padrão HC mix BTEX foi adquirido da SUPELCO (Sigma Aldrich®, USA) em ampola de 1,0 mL (47993-SUPELCO, USA), lote LB95555 contendo hidrocarbonetos

monocíclicos aromáticos em solução de metanol, com concentração de 2000 µg/mL das seguintes substâncias: benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-xileno, m-xileno e o-xileno.

Os padrões de calibração BTEX, nas concentrações 0,1; 0,2; 1,0; 2,0 e 4,0 µg/L, foram feitos a partir de duas diluições do padrão mix BTEX, de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 11. Os padrões foram preparados diretamente em vial de vidro borossilicato de 20 mL e crimpados com septo de PTFE/silicone e lacre magnético, em duplicata.

Figura 11 – Representação esquemática das diluições do padrão BTEX, soluções estoques e padrões de calibração.



Fonte: a autora.

As soluções estoques 1 e 2 foram preparadas em metanol UV/HPLC Vetec, com pureza de 99,9% e os padrões de calibração BTEX foram preparados em água ultra. Todas as soluções foram preparadas imediatamente antes do uso.

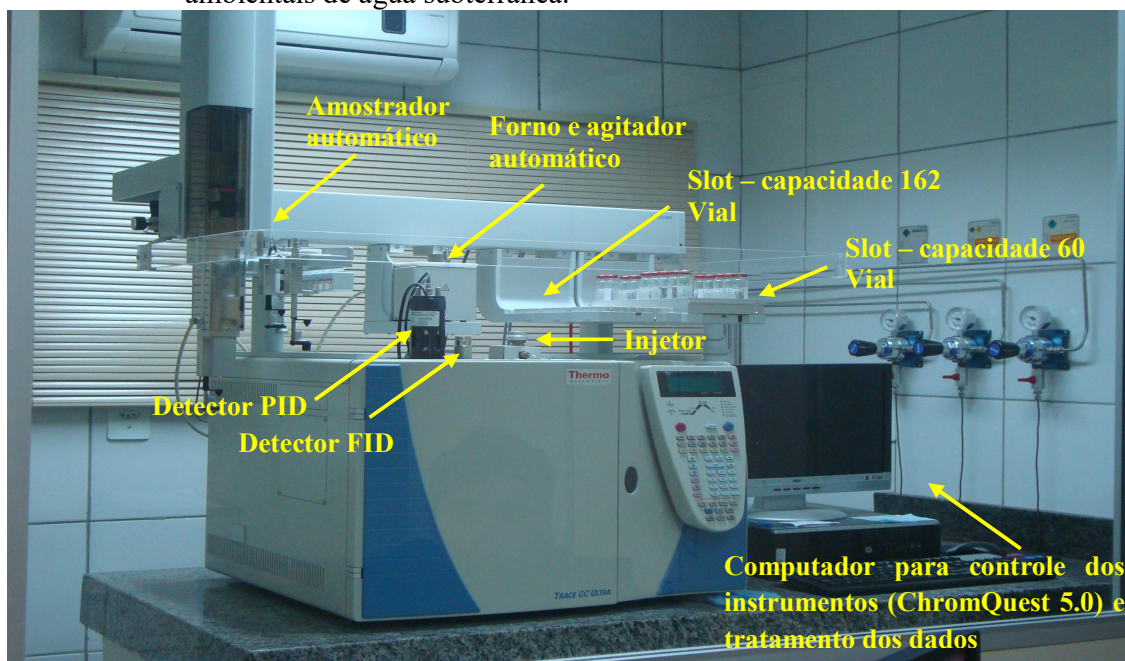
5.4.2 Determinação dos compostos BTEX

A determinação dos compostos BTEX em amostras ambientais de água subterrânea foi realizada no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, campus Fortaleza.

O equipamento utilizado (Figura 12) foi um cromatógrafo a gás *Trace GC Ultra* da *Thermo Scientific – USA*, o qual é composto por dois detectores em série – detector PID (fotoionização) e o FID (ionização em chama) – e um amostrador automático para *headspace*

Triplus RHS AutoSampler (Thermo Scientific, USA), que dispõe de 222 espaços para vials (sendo 162 para injeções líquidas e 60 para injeções de fase gasosa), um braço robótico, uma unidade de extração por *headspace* estático, um forno para aquecer e agitar as amostras, e uma seringa com capacidade de 2,5 mL para transferir a amostra para o cromatógrafo. O *software* CromQuest 5.0 foi utilizado para controle dos instrumentos e tratamentos dos dados.

Figura 12 – Cromatógrafo Gasoso utilizado nas determinações de BTEX em amostra ambientais de água subterrânea.



Fonte: a autora.

A metodologia de análise foi baseada no método 8021b (*“Aromatic and halogenated volatiles by gas chromatography using photoionization and/or electrolytic conductivity detectors”*) da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, USEPA. As amostras ambientais foram submetidas ao método de pré-concentração, com o qual foi possível alcançar os baixos limites de detecção exigidos pela análise.

Para o procedimento de pré-concentração das amostras, realizado pelo método *headspace* estático, 15 mL da amostra ambiental foi acondicionado em vial de 20 mL de vidro borossilicato, o qual foi fechado com lacre magnético contendo septo PTFE/silicone e em seguida levado, através do braço robótico, ao forno de aquecimento. Dentro do forno, as amostras ficaram 15 minutos submetidos a 10 segundos de agitação e 20 segundos de repouso, em ciclos alternados a uma temperatura de 70 °C.

Após a etapa de pré-concentração 0,3 mL da fase vapor (*headspace*) foi retirada a meia altura entre a tampa do frasco e a superfície do líquido, por meio de uma seringa *gasthgh*, e depois injetada no cromatógrafo no modo *splitless*. As temperaturas do injetor e da seringa foram de 250 °C e 110 °C, respectivamente para evitar a condensação da amostra.

Para a separação cromatográfica foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida, modelo BPX5 da SGE (forte *GC capillary column*), com 5%fenil e 95% dimetilpolisiloxano, 30m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio com 99,999% de pureza, em fluxo constante de 3,0 mL.min⁻¹.

A programação de temperatura do forno do cromatógrafo e as condições cromatográficas para os detectores PID e FID estão descritas na tabela 4 e 5, respectivamente:

Tabela 4 – Programação de temperatura do forno do cromatógrafo gasoso *Trace GC Ultra*.

	Taxa de aumento da temperatura (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo de permanência temperatura (Minutos)
Inicial	-	35	7
Rampa 1	30,0	90	0,00
Rampa 2	30,0	150	0,00

Fonte: a autora.

Nota: tempo total da corrida: 10,83 min.

Tabela 5 – Descrição das condições utilizadas para os detectores PID e FID.

Detectores	Modo de detecção	Temperatura base (°C)	Volume dos gases (mL/min)			Função dos gases (mL/min)		
			Ar sintético	H ₂	N ₂	Ar sintético	H ₂	N ₂
PID	Lâmpada UV	240	-	40	7	-	Sheth gás	maku-up
FID	Chama	250	300	35	30	chama	chama	maku-up

Fonte: a autora.

5.5 Medição do nível estático e construção dos mapas potenciométricos

A medida de nível estático (NE) dos poços foi realizada em nove dos onze poços selecionados para a pesquisa e sua medida foi executada com o auxílio de um medidor de nível com sinal sonoro da marca EQD, modelo MP30. Este equipamento é parte do

equipamento de amostragem automática de água subterrânea *Low-Flow Sampling*, o qual está descrito na subseção 5.1.2.

Os mapas potenciométricos foram construídos com o auxílio do programa Surfer 8.0, através dos métodos de interpolação de Kringing. Os dados utilizados foram as medidas de nível estático, realizada ao longo do período de monitoramento, bem como as cotas altimétricas (z), levantadas por método topográfico e o nível de referência considerado foi o nível do mar para verificar a carga hidráulica.

5.5.1 Dados pluviométricos

Como a variação do nível da água do aquífero pode estar diretamente relacionada com a precipitação foi realizado um levantamento da pluviometria do município de Fortaleza para determinar épocas climáticas homogêneas (chuva e estiagem), uma vez que o período de coleta foi realizado de abril/2015 a janeiro/2016, compreendendo a esses dois períodos. Os dados foram obtidos junto ao banco de dados da FUNCEME – Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos, de uma série histórica de 26 anos (1990 – 2015), em que foram determinadas as médias históricas mensais da série de dados e correspondem ao posto de medição pluviométrica PICI.

Com o intuito de verificar o período mais provável de contribuição pluviométrica à carga do aquífero da região estudada foi realizado um refinamento dos dados de precipitação de abril/2015 a janeiro/2016, em que se verificou a soma das precipitações semanal para cada mês. Em seguida foi realizada uma comparação da pluviometria de cada semana para o período supracitado com a variação da carga ao longo do período de monitoramento, através da construção de gráficos e aplicação de testes estatísticos de correlação de variáveis.

Os testes estatísticos básicos, a tabulação dos dados, bem como a construção dos gráficos foram realizados com o auxílio do programa *Microsoft Office Excel 2010*.

5.6 Estimativa do efeito da atenuação natural dos BTEX

5.6.1 Análise quantitativa dos aceptores de elétrons

O processamento das análises quantitativas de nitrato, sulfato e ferro II foi realizado em paralelo às análises de BTEX, pelo método espectrofotométrico e de acordo com o *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 20ª edição.

O processamento das análises de nitrato foi realizado pelo método espectrofotométrico ultravioleta (4500 – NO₃⁻ B), o qual consiste na medição da absorção UV das amostras em dois comprimentos de ondas distintos, 220 nm (primeira medição) e 275 nm (segunda medição). As análises para determinação de nitrato foram processadas logo após a coleta das amostras, nunca excedendo o prazo de 6h. A calibração do método foi realizada com padrões nas concentrações de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mg/L, com a qual foi obtido um coeficiente de determinação (r^2) = 0,9998.

A análise de Sulfato foi processada pelo método turbidimétrico (4500 – SO₄⁻ E), respeitando o prazo de validade da amostra de acordo com o método, que é de 28 dias. Uma curva de calibração foi produzida com padrões nas concentrações de 1,0; 2,0; 3,5; 5,0; 6,0 e 7,0 mg/L, com a qual foi obtido um coeficiente de determinação (r^2) = 0,99.

A determinação de ferro II foi realizada pelo método da fenantrolina (3500 – F_e B), sempre respeitando o prazo de validade da amostra determinado pelo método, que é de 6 meses. A calibração do método foi realizada com padrões nas concentrações de 0,1; a 1,0 mg/L, sendo obtido um coeficiente de determinação (r^2) = 0,9990.

As Análises de Oxigênio dissolvidos, pH e potencial de oxirredução foram realizadas com a célula de fluxo MP20, a qual é projetada para monitorar os parâmetros indicativos da qualidade da água durante a purga dos poços. Esta célula é parte do sistema de amostragem automatizado - Low-Flow Sampling.

5.7 Nitrato - NO₃⁻

A finalidade inicial de realizar o monitoramento do íon nitrato (NO₃⁻) nos sites estudados foi verificar a possibilidade de atenuação natural dos compostos orgânicos estudados (BTEX), através da nitrato redução. Entretanto, ao longo das campanhas de monitoramento, foi observada nas amostras ambientais dos poços investigados que as

concentrações de NO_3^- apresentaram valores muito acima dos valores máximos permitidos estabelecidos na legislação vigente (CONAMA 396/2008 e Portaria 2914/2011 – Ministério da Saúde), que é de 10mg/L. Com isso o NO_3^- passou a ser um parâmetro importante neste estudo, tendo em vista os problemas de saúde ambiental ocasionados pela ingestão deste composto.

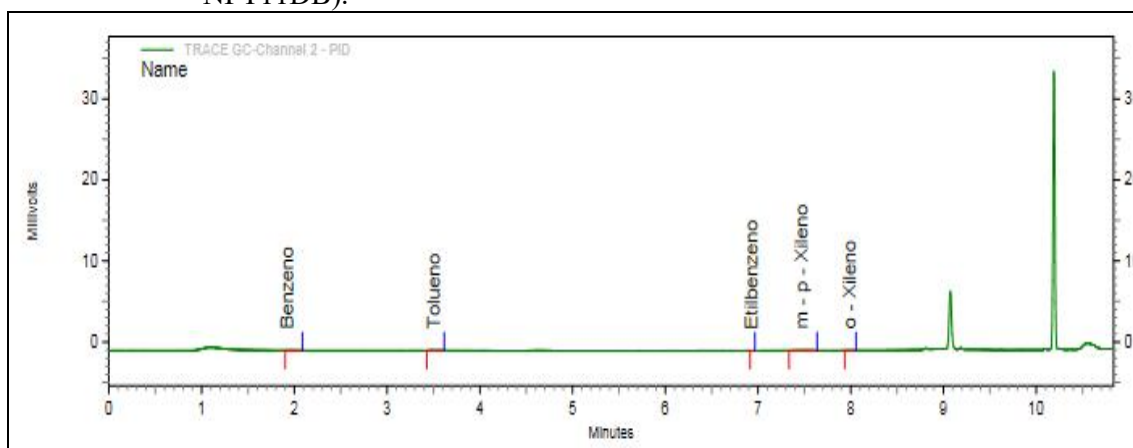
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Validação do método cromatográfico para determinação de BTEX em amostras ambientais

O método utilizado para determinação de BTEX foi submetido a validação, de modo a garantir a confiabilidade das informações geradas sobre as amostras ambientais da área de estudo. Para isso, foram determinados os parâmetros seletividade, linearidade, limites de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão.

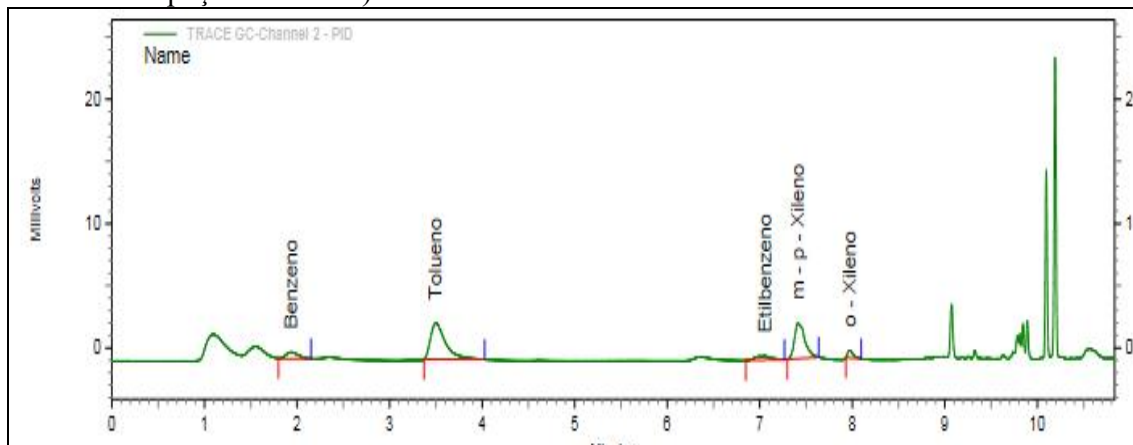
O método mostrou-se seletivo, uma vez que não foram observados interferentes eluindo no tempo de retenção dos compostos de interesse, além de apresentar picos com boa separação e resolução, como pode ser observado nos cromatogramas das Figuras 13 e 14:

Figura 13 - Cromatograma GC-PID para matriz isenta de BTEX (amostra do poço NPT11DB).



Fonte: a autora.

Figura 14 - Cromatograma GC-PID para matriz dopada com 4µg/L de BTEX (amostra do poço NPT11DB).



Fonte: a autora.

É importante salientar que apenas os dados de registro do detector PID foi considerado para este estudo, tendo em vista sua maior sensibilidade para detecção de baixas concentrações dos compostos orgânicos estudados (BTEX), quando comparado com os dados de registros do detector FID.

A linearidade do método foi avaliada através da construção de curvas analíticas utilizando padrões de BTEX em cinco níveis de concentrações diferentes, para isso fez-se uma relação entre a faixa de concentração estudada (0,1 a 4,0 µg/L) com as áreas dos picos geradas a partir das análises dos padrões de calibração BTEX. A Tabela 6 apresenta a faixa de linearidade investigada, os coeficientes de determinação (r^2) e correlação (r), e a equação da reta:

Tabela 6 – Parâmetros avaliados no estudo da linearidade do método.

Hidrocarbonetos	Faixa de Trabalho µg.L ⁻¹	Coeficiente de determinação r^2	Coeficiente de correlação r	Equação da reta
Benzeno	0,1 - 4,0	0,997	0,998	$y = 127341,126x - 1174,370$
Tolueno	0,1 - 4,0	0,995	0,997	$y = 762595,529x + 1089,939$
Etilbenzeno	0,1 - 4,0	0,991	0,995	$y = 52214,700x - 3208,635$
m-p-Xileno	0,1 - 4,0	0,999	0,9995	$y = 474147,715x - 10639,636$
o-Xileno	0,1 - 4,0	0,999	0,9995	$y = 61562,269x - 4643,913$

Fonte: a autora.

Nota: $r = \pm \sqrt{r^2}$

Com base nas informações da Tabela 6, pode ser observado que o método apresentou boa linearidade, tendo em vista que os valores do coeficiente de correlação (r) ficaram entre 0,995 e 0,9995, ou seja, a cima do critério mínimo aceitável para esse parâmetro, que é de 0,99, segundo a Resolução – RE nº 899/2003 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. No Apêndice A é possível observar os gráficos das curvas de calibração para cada composto BTEX.

Os valores dos limites de detecção e quantificação encontrados neste estudo (Tabela 7), obtidos através da análise de sete replicatas da menor concentração da curva de calibração, variaram de 0,01 a 0,1 $\mu\text{g/L}$ e 0,04 a 0,35 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Esses valores são bem inferiores aos valores máximos permitidos (VMP) estabelecidos pela Resolução 369/2008 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), para consumo humano.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros limite de quantificação e limite de detecção.

Parâmetros	Hidrocarbonetos				
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-p-Xileno	o-Xileno
LD ($\mu\text{g/L}$)	0,05	0,01	0,09	0,02	0,08
LQ ($\mu\text{g/L}$)	0,17	0,04	0,32	0,06	0,27
VMP CONAMA 396/2008 ($\mu\text{g/L}$)	5	170	200	300	300

Fonte: a autora

Nota: VMP = Valor Máximo Permitido.

Os valores de LD e LQ, quando comparados com aqueles encontrados por Cavalcante *et al.* (2010) (0,22 a 7,48 $\mu\text{g/L}$ para o LD) ; Carneiro (2012) (0,13 a 0,48 $\mu\text{g/L}$ para o LD e 0,43 a 1,61 para o LQ) e Firmino (2013) (0,13 a 0,48 $\mu\text{g/L}$ para o LD e 0,43 a 1,61 para o LQ) , os quais utilizaram o mesmo tipo de equipamento, método de extração por *headspace* e o mesmo detector PID, mostraram-se bem inferiores. Sendo possível, dessa forma, evidenciar a capacidade do método em detectar e quantificar concentrações de BTEX a níveis muito baixos, como exigidos pelo método de análise. O tolueno apresentou os menores valores de LD e LQ (0,01 e 0,04 $\mu\text{g/L}$, respectivamente) e o etilbenzeno apresentou os maiores valores que foi de 0,09 e 0,32 $\mu\text{g/L}$, respectivamente.

No que concerne o parâmetro precisão (repetibilidade), o método mostrou-se repetitivo, uma vez que os coeficientes de variação ficaram menores do que 5% para as concentrações média e superior da curva de calibração (1,0 $\mu\text{g/L}$ e 4,0 $\mu\text{g/L}$, respectivamente), como pode ser observado na Tabela 8. Estes valores estão em concordância com a Resolução ANVISA nº 899/2003, a qual determina que não devem ser admitidos

valores superiores a 5%, como valor máximo aceitável para o desvio padrão relativo dos resultados obtidos de uma série de medidas.

Tabela 8 – Parâmetros de validação dos BTEX precisão e recuperação.

Hidrocarbonetos	Concentração média curva de calibração - 1,0 µg/L		Concentração superior curva de calibração - 4,0 µg/L	
	Precisão (%)	Recuperação (%)	Precisão (%)	Recuperação (%)
Benzeno	3,3	90	0,2	70,0
Tolueno	3,9	85	1,7	82,5
Etilbenzeno	2,6	106	1,9	105,0
m-p-Xileno	1,4	94	4,0	88,0
o-Xileno	2,9	110	4,1	99,5

Fonte: a autora.

As recuperações conseguidas (Tabela 8) com o método de extração por *headspace* e detecção por GC-PID, com padrões nas concentrações média e superior da curva de calibração de 1,0 µg/L e 4,0 µg/L, respectivamente, mostraram-se satisfatório para todos os compostos BTEX, uma vez que os mesmos ficaram entre 70 e 120%, como indicado por Ribani *et al.* (2004). A recuperação dos BTEX mostrou-se superior quando comparado aos resultados apresentados por Carneiro (2012).

6.2 Concentração de BTEX nas águas subterrâneas

Os compostos BTEX são utilizados como indicador de contaminação da água subterrânea por derivados do petróleo, como exemplo a gasolina, devido a sua maior solubilidade em relação aos outros hidrocarbonetos, sendo estes os primeiros contaminantes a atingir as águas subsuperficiais em casos de derramamento ou vazamentos de combustíveis automotivos.

Os resultados das análises de BTEX determinadas por cromatografia gasosa, com detecção por fotoionização (PID), utilizando pré-concentração das amostras por *headspace* estático, foram baseados em setes campanhas de amostragem para o ponto PT18BF, oito campanhas para os pontos PT12SF, PT13MP e NPT14CM e para os outros pontos nove campanhas de amostragem.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9, não foram observadas concentrações de BTEX superior aos valores máximos permitidos (consumo humano)

estabelecidos pela Resolução nº 396/2008 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), bem como os padrões de potabilidade da Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde, que é de 5 µg/L, 170 µg/L, 200 µg/L e 300 µg/L para o benzeno, tolueno, Etilbenzeno e xilenos, respectivamente.

Tabela 9 – Concentrações médias, mínimas e máximas e desvio padrão dos compostos BTEX para cada poço de monitoramento.

Identificação dos poços	Hidrocarbonetos														
	Benzeno (µg.L-1)			Tolueno (µg.L-1)			Etilbenzeno (µg.L-1)			m-pXileno (µg.L-1)			o-Xileno (µg.L-1)		
	N	Média Mín.	Dp Máx.	N	Média Mín.	Dp Máx.	N	Média Mín.	Dp Máx.	N	Média Mín.	Dp Máx.	N	Média Mín.	Dp Máx.
PT18BF	7	0,097 0,05	0,038 0,15	7	0,014 < LDM	0,013 0,04	7	0,327 0,09	0,520 1,60	7	0,038 0,03	0,018 0,08	7	0,405 0,10	0,653 2,0
NPT07DB	9	0,05 < LDM	0,012 0,07	9	0,01 < LDM	0,005 0,02	9	0,11 0,09	0,011 0,13	9	0,03 0,02	0,011 0,04	9	0,16 0,11	0,04 0,23
PT01SP	9	0,05 < LDM	0,03 0,10	9	0,01 < LDM	0,004 0,02	9	0,17 0,09	0,05 0,27	9	0,03 0,02	0,01 0,05	9	0,15 0,09	0,07 0,32
NPT11TRE	9	0,04 < LDM	0,03 0,11	9	0,01 < LDM	0,005 0,02	9	0,13 0,09	0,03 0,18	9	0,03 0,02	0,005 0,04	9	0,13 0,08	0,04 0,24
PT12SF	8	0,14 0,05	0,06 0,22	8	0,34 < LDM	0,86 2,63	8	0,67 0,09	1,44 4,48	8	0,08 0,02	0,13 0,42	8	0,22 0,09	0,23 0,82
PT13MP	8	0,06 < LDM	0,03 0,10	8	0,01 0,01	0,01 0,03	8	0,17 0,09	0,04 0,26	8	0,03 0,02	0,01 0,04	8	0,13 0,09	0,03 0,19
PT04AP	9	0,05 < LDM	0,02 0,07	9	0,01 < LDM	0,005 0,02	9	0,18 < LDM	0,11 0,45	9	0,03 0,03	0,004 0,04	9	0,14 0,09	0,05 0,28
NPT10FC	9	0,05 < LDM	0,02 0,07	9	0,01 < LDM	0,01 0,02	9	0,14 0,10	0,06 0,29	9	0,03 0,02	0,004 0,04	9	0,13 0,09	0,04 0,20
PT15LM	9	0,08 < LDM	0,03 0,12	9	0,01 < LDM	0,01 0,05	9	0,13 0,09	0,04 0,21	9	0,03 0,03	0,006 0,05	9	0,14 0,08	0,05 0,27
PT14CM	8	0,06 < LDM	0,02 0,09	8	0,01 < LDM	0,003 0,01	8	0,13 0,09	0,02 0,17	8	0,03 0,03	0,01 0,04	8	0,16 0,10	0,05 0,27
PT06DM	9	0,05 < LDM	0,02 0,09	9	0,01 < LDM	0,004 0,02	9	0,16 0,09	0,06 0,32	9	0,03 0,02	0,003 0,03	9	0,15 0,09	0,05 0,25

Fonte: a autora

Nota: DP = Desvio Padrão; N = Número de campanhas; < LDM = abaixo do limite de detecção do método.

É importante ressaltar que as concentrações de BTEX, quando considerado os valores máximos de concentrações das amostras (Tabela 9) encontrados ao longo das campanhas de coleta, para quase todos os pontos de monitoramento, estiveram iguais ou superiores aos limites de detecção encontrados para o método de análise utilizado neste estudo, que é de $0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$ (benzeno), $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ (tolueno), $0,09 \mu\text{g.L}^{-1}$ (etilbenzeno), $0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$ (m-p-xileno) e $0,08 \mu\text{g.L}^{-1}$ (o-xileno). Contudo, o fato destes contaminantes serem detectados, mesmo em baixas concentrações, em todos os poços monitorados, demonstra que a atividade comercial varejista de revenda de combustíveis automotivos pode está exercendo uma pressão negativa á região estudada, e com o passar do tempo essa pressão pode exceder o limite da capacidade de suporte do meio o que pode levar a problemas mais graves, como o aumento das concentrações destes contaminantes e uma disseminação deles por uma área maior.

De acordo com a Tabela 9 pode-se verificar que os compostos tolueno e benzeno foram os que apresentaram o maior número de pontos em que as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção do método. Em termos de porcentagem 90,1% dos pontos tiveram suas concentrações abaixo do limite de detecção do método para o tolueno e 81,82% para o benzeno. Entretanto, os compostos Etilbenzeno e os xilenos tiveram suas concentrações acima do limite de detecção do método em todos os pontos monitorados, salvo o ponto PT04AP que teve o Etilbenzeno com detecção abaixo do limite do método em uma das campanhas. Tal situação, quando comparada com aquelas apresentadas por Silva (2002), Santos (2008), Bezerra (2011) e Lopes (2011), mostraram-se diferentes, uma vez que nesses estudos a maior parte das amostras coletadas apresentaram concentrações de BTEX abaixo do limite de detecção para todos os compostos BTEX.

Os maiores valores de concentração de BTEX detectados nas amostras ambientais, foram encontrados nas amostras do ponto PT12SF , que foi de $0,22 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o benzeno; $2,63 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o tolueno; $4,48 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o etilbenzeno e $0,42 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o m-p-xileno, já para o o-xileno a maior concentração encontrada foi no ponto PT18BF, a qual foi de $2,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Tabela 9). Estas concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e m-p-xileno, detectadas para o ponto PT12SF, foram registradas em apenas uma das 8 campanhas de monitoramento (jun/15), sendo importante relatar que a coleta para este mês coincidiu com o momento em que os tanque de armazenamento de combustíveis do posto estava sendo reabastecido, podendo indicar algum problema na execução desta operação.

Em todos os pontos de monitoramento as concentrações de etilbenzeno e o-xileno apresentaram as maiores concentrações dentre os compostos estudados, como pode ser observado na Tabela 9, situação semelhante foi encontrada por Santo (2008) em poços rasos, localizado no entorno de postos de revenda de combustíveis em Recife-PE. O mesmo autor relatou em suas discussões que este é um resultado inesperado, uma vez que esperaria encontrar maiores concentrações de benzeno em uma maior quantidade de amostras, uma vez que o benzeno é o composto mais solúvel quando comparado aos outros hidrocarbonetos. No referido estudo foram encontrados benzeno em 45% das amostras, xilenos em 60% e etilbenzeno em 55% das amostras.

A literatura reporta alguns trabalhos que realizaram uma avaliação da qualidade da água subterrânea em áreas com presença de atividades varejista de revenda de combustíveis automotivos, a fim de demonstrar que tais informações são importantes para verificar se estas atividades estão causando impacto negativo ao aquífero da região, além de auxiliar nas tomadas de decisões à preservação ambiental do aquífero e de identificar locais onde precisam de intervenção para recuperar ou restaurar sua qualidade ambiental. A Tabela 10 relaciona alguns estudos publicados nos principais periódicos nacionais, os quais são comparados aos resultados obtidos nesta pesquisa e a legislação vigente.

Tabela 10 – Valores de BTEX obtidos, comparados com a literatura e a legislação vigente.

Referência	Local do Estudo	Hidrocarbonetos - µg/L				
		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-p-Xileno	o-xileno
a autora (2015)	Fortaleza - CE	< LDM - 0,22	< LDM - 2,63	< LDM - 4,48	0,02 - 0,42	0,08 - 2,00
Lopes (2011)	Natal - RN	< LQM - 1,70	< LQM - 1,50	< LQM - 1,46	< LQM	< LQM
Santo (2008)	Recife-PE	ND - 0,39	ND - 0,72	ND - 1,26	ND - 1,33	ND - 1,33
Bezerra <i>et al.</i> (2011)	Salvador - BA	< LDM - 185,7	< LDM - 11,3	< LDM - 16,9	< LDM - 10,9	< LMD - 2,9
Gebara <i>et al.</i> (2013)	Campo Grande - MS	ND - 50.000	ND - 5.500	ND - 14.000	ND - 20.000	ND - 22.000
Silva <i>et al.</i> (2002)	Itaguaí - RJ	509,0 - 521,0	14,0 - 17,0	3,2	17,0 - 85,0	17,0 - 85,0
Schneider <i>et al.</i> (2011)	Porto Alegre - RS	ND - 41,3	ND - 37,9	ND - 34,4	ND - 179	ND - 179
CONAMA 396/2008 Portaria MS Nº 2914/2011	Brasil	5	170	200	300	300

Fonte: a autora.

Nota: < LDM = menor que o limite de detecção do método; < LQM = menor que o limite de quantificação do método; ND = não detectado.

Com base na Tabela 10 é possível observar que as pesquisas dos autores citados conduzem a resultados semelhantes aos resultados encontrados nesta pesquisa, principalmente quando considerada as áreas de estudo localizadas na região nordeste.

Diante do que foi exposto, pode-se observar que as concentrações de BTEX investigadas ao longo de 9 campanhas, com frequência mensal, ficaram abaixo dos valores de referência estabelecido pela legislação, contudo o fato dos contaminantes terem sido detectados em todos os pontos investigados denota uma situação preocupante e que requer um tempo maior de estudo para concluir a real situação dos sites estudados.

As possíveis explicações para os resultados encontrados podem estar ligadas ao volume de combustível liberado, por conta de vazamento, a profundidade do lençol freático e as características do solo no local. Se o volume de combustível liberado é pequeno em relação a capacidade de retenção do solo, os hidrocarbonetos tendem a ficar retidos sobre partículas do solo e a massa do contaminante pode ficar imobilizada, nesse momento pode haver uma perda de composto por evaporação para atmosfera, uma vez que parte dos hidrocarbonetos podem ficar retidos nos espaços vazios dos poros das zonas não saturadas por forças capilares, estando os mesmos sujeitos as variações do nível da água. Outra parte dos compostos pode ficar aderida à matéria orgânica existente no meio ou a superfície dos minerais, ficando apenas uma pequena fração que consegue migrar o suficiente até chegar a água subterrânea (FARIAS, 2011).

Outro ponto que pode ser considerado para explicar as baixas concentrações de BTEX, encontradas nos sites monitorados, é a localização dos poços utilizados para fazer a amostragem da água em relação aos tanques de armazenamento de combustíveis. Em todos os postos a localização dos seus poços não indicavam uma posição estratégica para detectar, de forma rápida, vazamentos nos sistemas de abastecimento de combustíveis (tanques e tubulações), conforme estabelece a Lei Estadual nº 12.621/1996, a qual cria a obrigatoriedade em executar medidas preventivas de proteção ao meio ambiente nos postos de serviços, especialmente nos sistemas de combustíveis. No seu art. 6º, parágrafo 7º (acrescentados pelo art. 1º da lei nº 12.703/1997) determina que deverá haver poços de inspeção, no mínimo 3, dimensionados de tal forma que seja possível detectar um vazamento em qualquer tanque ou tubulação do sistema de abastecimento de combustíveis. Tal cumprimento à Lei supracitada não foi verificada em nenhum dos postos visitados na área, podendo ressaltar, ainda, que havia postos que não tinham poços nas suas dependências, segundo os responsáveis pelo

gerenciamento dos postos, denotando uma situação de maior preocupação em relação a proteção ambiental do aquífero na região estudada.

A ocorrência de atenuação natural nos poços estudados pode ser ainda um ponto a ser considerado, no que concernem as concentrações de BTEX detectadas na área de estudo.

6.3 Atenuação natural

6.3.1 Perfil dos parâmetros indicadores de biodegradação

A ocorrência de biodegradação em áreas contaminadas por BTEX pode ser comprovada através da análise dos parâmetros geoquímicos. Para isso, foram avaliadas as variações nas concentrações dos aceptores finais de elétrons (oxigênio dissolvido, nitrato e sulfato) e do subproduto metabólico (ferro ferroso). Conjuntamente, a avaliação dos parâmetros físico-químicos (pH e potencial de oxirredução) foi realizada, de forma a contribuir para o esclarecimento do comportamento dos indicadores de biodegradação. Os resultados das análises dos parâmetros geoquímicos podem ser observados na Tabela 11, bem como as concentrações dos hidrocarbonetos estudados (BTEX).

De acordo com a Tabela 11 é possível verificar que dos 11 poços monitorados em apenas 2 poços foi possível constatar ocorrência de atenuação natural (PT12S e PT18BF), e em 1 poço a provável ocorrência de atenuação natural (PT13MP).

Tabela 11 – Concentração dos parâmetros indicadores de atenuação natural e hidrocarbonetos (BTEX), ao longo do período de monitoramento, pontos PT12SF, PT13MP e PT18BF.

Identificação dos Poços	Campanhas	Parâmetros										
		Indicadores de atenuação natural						Hidrocarbonetos				
		pH	ORP (mV)	OD	Nitrato	Ferro Ferroso	Sulfato	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-p-Xileno	o-Xileno
				mg/L				(µg/L)				
PT12SF	abr/15	7,80	108	0,25	8,92	0,06	114,3	0,11	< LDM	0,11	0,02	0,09
	mai/15	8,01	132,0	1,78	11,55	0,07	271,75	0,22	0,025	0,12	0,04	0,13
	jun/15	8,45	126	5,64	10,93	0,03	260,9	0,15	2,63	4,48	0,42	0,82
	jul/15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ago/15	8,09	107	0,19	2,26	0,02	239,13	0,13	0,03	0,16	0,05	0,17
	set/15	8,02	131	0,17	11,24	0,04	76,09	0,21	0,01	0,09	0,03	0,13
	out/15	8,06	144	0,20	10,74	0,07	282,61	0,20	0,04	0,09	0,03	0,19
	dez/15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	jan/16	8,39	100	0,12	4,73	0,03	19,57	0,05	< LDM	0,09	0,03	0,09
PT13MP	abr/15	-	-	-	6,78	3,97	83,5	-	-	-	-	-
	mai/15	-	-	-	6,70	3,98	282,5	0,07	0,01	0,09	0,03	0,11
	jun/15	-	-	-	4,54	2,68	206,5	0,10	0,01	0,26	0,03	0,19
	jul/15	-	-	-	5,00	2,78	152,17	0,05	0,02	0,14	0,03	0,15
	ago/15	-	-	-	4,65	2,73	217,39	0,10	0,01	0,17	0,03	0,09
	set/15	-	-	-	5,74	3,53	76,09	< LDM	0,01	0,19	0,04	0,15
	out/15	-	-	-	5,00	3,43	76,09	< LDM	0,01	0,16	0,03	0,12
	dez/15	-	-	-	6,61	2,43	21,74	< LDM	0,01	0,14	0,02	0,10
	jan/16	-	-	-	6,95	5,42	28,26	0,05	0,03	0,17	0,04	0,10

Fonte: a autora.

Nota: < LMD = abaixo do limite de detecção do método; (-) = campanhas que não puderam ser medidas as concentrações dos parâmetros; ND = Não detectado.

Tabela 11 – Concentração dos parâmetros indicadores de atenuação natural e hidrocarbonetos (BTEX), ao longo do período de monitoramento, pontos PT12SF, PT13MP e PT18BF.

Identificação dos Poços	Campanhas	Parâmetros										
		Indicadores de atenuação natural						Hidrocarbonetos				
		pH	ORP (mV)	OD	Nitrato	Ferro Ferroso	Sulfato	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-p-Xileno	o-Xileno
				mg/L				(µg/L)				
PT18BF	abr/15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	mai/15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	jun/15	7,49	138	1,79	24,36	0,22	50,7	0,06	0,02	1,60	0,1	2,00
	jul/15	7,37	125	2,40	81,78	0,3	76,09	0,11	0,01	0,15	0,03	0,14
	ago/15	7,1	149	1,40	52,18	0,01	32,61	0,14	0,01	0,10	0,03	0,13
	set/15	7,0	166	1,00	50,46	0,01	54,35	0,06	0,01	0,10	0,03	0,17
	out/15	6,95	172	0,71	16,26	0,03	48,91	0,10	< LDM	0,13	0,03	0,12
	dez/15	7,68	70	4,00	13,87	0,03	108,7	0,05	0,01	0,11	0,03	0,17
	jan/16	7,45	119	1,25	10,61	0,04	119,57	0,15	0,04	0,09	0,03	0,10

Fonte: a autora.

Nota: < LMD = abaixo do limite de detecção do método; (-) = campanhas que não puderam ser medidas as concentrações dos parâmetros; ND = Não detectado.

No ponto PT12SF, na campanha do mês de jun/15 foram detectadas as maiores concentrações de tolueno (2,63 µg/L), etilbenzeno (4,48 µg/L), m-p-xileno (0,42 µg/L) e o o-xileno (0,82 µg/L) dentre as campanhas do período de monitoramento. Entretanto, nos meses seguintes é possível verificar que as concentrações dos compostos orgânicos supracitados diminuem até um nível em que não é possível mais detectá-la, como é o caso do tolueno na campanha do mês de jan/16 (Tabela 11). Segundo dados dos parâmetros indicadores de atenuação natural, verificados simultaneamente às concentrações de BTEX, pode-se verificar que a redução das concentrações dos hidrocarbonetos neste site pode ter ocorrido devido a processo de degradação biológica numa reação de oxidação-redução em que o composto orgânico é oxidado (doa elétrons), perdendo um elétron para um aceptor final de elétron, que para esse caso é possível que tenha sido o oxigênio, tendo em vista que há uma redução de oxigênio dissolvido ao longo dos meses de monitoramento e os dados do potencial de oxirredução (ORP) indica uma diminuição deste potencial. Mazzuco (2004), afirma em sua pesquisa que a transformação aeróbica de hidrocarbonetos na água subterrânea, geralmente, leva a um esgotamento de oxigênio no meio e, eventualmente, a diminuição do potencial de oxirredução. Neste caso é possível, ainda, que a reação de biodegradação possa, também, ter ocorrido via nitrato redução, uma vez que com a exaustão do oxigênio no meio, a segunda via metabólica preferencial dos microrganismos é a nitrato redução e, no mês de ago/15 foi registrada a menor concentração de nitrato para este ponto (Tabela 11).

O ponto PT18BF é o único que possui histórico de problemas relacionados à qualidade da água subterrânea quanto à presença de compostos orgânicos nas suas proximidades, uma vez que ao lado do posto, onde está localizado o referido poço, existe um condomínio residencial em que os moradores relataram que há alguns anos a água do poço que abastece o condomínio apresentou cheiro forte de gasolina. Ao tomar conhecimento do fato o ponto PT18BF foi acrescentado à pesquisa para realização das campanhas de monitoramento, sendo a primeira campanha de coleta realizada no mês de jun/16. De acordo com dados da Tabela 11 é possível observar que nos meses que seguiram o monitoramento não foram detectadas concentrações de BTEX acima do valor máximo permitido na legislação vigente (citados no tópico 6.2). Entretanto, é possível observar que na primeira campanha de coleta as concentrações de tolueno, Etilbenzeno e xilenos foram maiores dos que as concentrações detectadas nos meses seguintes. Com isso, é possível que a redução dos compostos orgânicos tenha ocorrido por atenuação natural, porém, para este caso, a via metabólica de degradação não ficou muito clara, haja vista que não se tem informações das

concentrações dos parâmetros estudados, nos meses anteriores. Mas, pelos dados observados na Tabela 11, poderia se dizer que a atenuação natural possa ter ocorrido via ferro redução, haja vista que as concentrações do subproduto metabólico ferro ferroso (Fe^{2+}) aumentam no mesmo período que as concentrações dos compostos orgânicos reduzem. Porém, quando se observa os valores do pH registrado para este site ao longo do período de monitoramento, percebe-se que ficaram próximo da neutralidade e estudo realizado por Kennedy et al. (1999) e Mazzuco (2004), indicam que o ferro férrico (Fe^{3+}) fica pouco acessível aos microrganismos responsáveis pela ferro redução, quando as condições do meio estão próximas ao pH neutro. Com isso, é possível verificar que a ferro redução não foi a principal via metabólica e que antes da ferro redução possa ter ocorrido atenuação natural por via aeróbia e/ou por nitrato redução, tendo em vista que essa é a via de preferência dos microrganismo.

No ponto PT13MP pode se verificar a possível ocorrência de atenuação natural via ferro redução, tendo em vista que as concentrações de ferro ferroso (Fe^{2+}) apresentaram as maiores concentrações detectadas entre os poços monitorados e que a variação deste íon é inversamente proporcional a variação das concentrações, principalmente de benzeno, como pode ser observada na Tabela 10, tal hipótese é mencionada por Mazzuco (2004). Percebe-se ainda que nos meses de set/15 e out/15 foram registrados os maiores valores de ferro ferroso, já para o benzeno as concentrações destes compostos para este mesmo meses ficaram abaixo do limite de detecção do método.

Conforme apresentado na Tabela 12, nos pontos PT01SP, PT04AP, PT06DM, NPT07DB, NPT10FC, NPT11TRE, NPT14CM e PT15LM, foi possível apenas observar, com a análise do ORP (potencial de oxirredução), que os sites estudados são ambientes oxidantes, uma vez que foram detectados para todos os pontos ORP (+). Com isso, é possível observar que os processos de biodegradação dos BTEX, nesta região, tendem a ser por via aeróbia, fato que pode ser comprovado pelas altas concentrações de oxigênio dissolvido encontradas na maior parte das campanhas para todos os pontos monitorados.

É importante observar que para os pontos da Tabela 12 não possível analisar a ocorrência de atenuação natural, uma vez que além das baixas concentrações de BTEX encontradas, a variação de suas concentrações foi muito baixa de uma campanha de monitoramento para a outra. Como já citado anteriormente a ocorrência de atenuação natural em um site é observada através da constatação do contaminante (BTEX) e a observação da sua redução no meio, simultaneamente à redução das concentrações dos aceptores finais de

elétrons (ex. OD , NO_3^- , SO_4^{2-}), os quais são consumidos pelos microrganismos para degradação dos compostos orgânicos; ou pelo aumento das concentrações de subprodutos metabólicos (ex. F_2^+).

Tabela 12 – Concentração dos parâmetros indicadores de atenuação natural e hidrocarbonetos (BTEX), ao longo do período de monitoramento, pontos PT01SP, PT04AP, PT06DM, NPT07DB, NPT10FC, NPT11TRE, NPT14CM e PT15LM.

(continua)

Identificação dos Poços	Campanhas	Parâmetros										
		Indicadores de atenuação natural						Hidrocarbonetos				
		pH	ORP (mV)	OD	Nitrato	Ferro Ferroso	Sulfato	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-p-Xileno	o-Xileno
mg/L				(µg/L)								
PT01SP	abr/15	7,10	139	4,38	11,24	ND	52,40	< LDM	0,01	0,18	0,03	0,09
	mai/15	5,85	174	0,34	24,38	0,023	139,10	< LDM	0,01	0,13	0,03	0,10
	jun/15	7,19	88	5,10	23,98	0,018	147,80	0,08	0,01	0,25	0,02	0,16
	jul/15	6,80	172	0,73	15,08	0,028	173,91	0,10	0,02	0,27	0,03	0,32
	ago/15	6,69	187	0,64	23,70	0,013	43,48	< LDM	0,01	0,09	0,03	0,10
	set/15	7,49	113	4,91	14,26	0,013	56,52	0,06	0,01	0,15	0,05	0,18
	out/15	6,60	134	0,24	22,31	0,013	73,91	< LDM	0,01	0,16	0,04	0,12
	dez/15	6,74	138	0,30	27,67	0,013	103,26	< LDM	0,01	0,15	0,03	0,13
	jan/16	7,48	87	0,57	17,28	0,038	43,48	< LDM	0,01	0,16	0,03	0,13
PT04AP	abr/15	5,99	186	0,30	35,98	ND	66,70	0,07	< LDM	0,1	0,03	0,10
	mai/15	6,48	153	1,43	27,00	0,203	56,50	0,06	< LDM	0,12	0,03	0,11
	jun/15	7,52	118	5,73	6,86	0,423	56,50	0,05	0,01	< LDM	0,03	0,12
	jul/15	6,93	161	0,24	43,07	0,333	65,22	0,07	0,02	0,27	0,03	0,12
	ago/15	7,57	105	4,2	27,43	0,048	60,87	< LDM	0,01	0,23	0,04	0,28
	set/15	7,02	157	0,61	30,98	0,048	47,83	< LDM	< LDM	0,45	0,03	0,17
	out/15	7,25	146	0,33	24,08	0,023	82,61	0,05	0,01	0,16	0,03	0,09
	dez/15	6,83	189	0,88	31,93	0,083	103,26	< LDM	0,01	0,12	0,03	0,12
	jan/16	7,43	79	0,41	25,52	0,043	27,17	< LDM	0,01	0,1	0,04	0,14

Fonte: a autora.

Nota: < LMD = abaixo do limite de detecção do método; (-) = campanhas que não puderam ser medidas as concentrações dos parâmetros; ND = Não detectado.

Tabela 12 – Concentração dos parâmetros indicadores de atenuação natural e hidrocarbonetos (BTEX), ao longo do período de monitoramento, pontos PT01SP, PT04AP, PT06DM, NPT07DB, NPT10FC, NPT11TRE, NPT14CM e PT15LM.

(continuação)

Identificação dos Poços	Campanhas	Parâmetros										
		Indicadores de atenuação natural						Hidrocarbonetos				
		pH	ORP (mV)	OD	Nitrato	Ferro Ferroso	Sulfato	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-p-Xileno	o-Xileno
mg/L				(µg/L)								
PT06DM	abr/15	7,38	126	1,88	2,86	0,090	42,90	< LDM	< LDM	0,09	0,03	0,15
	mai/15	7,82	95	5,91	1,95	0,070	42,90	0,08	0,01	0,15	0,03	0,25
	jun/15	7,62	102	4,83	1,76	0,020	69,60	0,09	< LDM	0,13	0,03	0,16
	jul/15	8,08	111	6,27	2,37	0,030	78,26	0,05	< LDM	0,16	0,03	0,18
	ago/15	7,53	158	2,69	2,26	0,030	39,13	< LDM	0,01	0,11	0,03	0,10
	set/15	7,63	162	4,01	8,83	0,030	108,70	< LDM	0,01	0,15	0,03	0,09
	out/15	7,64	151	0,18	1,41	0,010	130,43	0,05	< LDM	0,32	0,02	0,13
	dez/15	8,08	67	0,22	7,52	0,060	58,70	0,05	0,01	0,16	0,03	0,14
	jan/16	8,06	66	0,14	0,78	0,020	108,70	< LDM	0,02	0,18	0,03	0,12
NPT07DB	abr/15	5,78	166	0,36	28,49	ND	95,25	0,06	< LDM	0,10	0,03	0,17
	mai/15	5,91	182	0,93	29,00	0,030	195,5	0,06	0,01	0,10	0,04	0,18
	jun/15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	jul/15	6,02	167	1,48	52,45	0,013	206,52	0,05	0,01	0,13	0,03	0,18
	ago/15	6,03	213	0,71	17,41	0,028	108,7	0,07	0,01	0,10	0,04	0,23
	set/15	6,07	235	0,75	24,02	0,013	72,46	0,03	0,01	0,11	0,03	0,11
	out/15	6,13	242	0,75	26,9	0,018	166,67	0,07	0,01	0,11	0,03	0,12
	dez/15	6,38	220	0,50	27,28	0,048	119,57	< LDM	0,01	0,09	0,03	0,13
	jan/16	6,51	203	0,40	29,67	0,043	97,83	0,05	0,02	0,11	0,02	0,20

Fonte: a autora.

Nota: < LMD = abaixo do limite de detecção do método; (-) = campanhas que não puderam ser medidas as concentrações dos parâmetros; ND = Não detectado.

Tabela 12 – Concentração dos parâmetros indicadores de atenuação natural e hidrocarbonetos (BTEX), ao longo do período de monitoramento, pontos PT01SP, PT04AP, PT06DM, NPT07DB, NPT10FC, NPT11TRE, NPT14CM e PT15LM.

(continuação)

Identificação dos Poços	Campanhas	Parâmetros										
		Indicadores de atenuação natural						Hidrocarbonetos				
		pH	ORP (mV)	OD	Nitrato	Ferro Ferroso	Sulfato	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-p-Xileno	o-Xileno
mg/L						(µg/L)						
NPT10FC	abr/15	-	-	-	14,33	ND	83,50	0,07	< LDM	0,12	0,03	0,14
	mai/15	-	-	-	18,83	0,018	76,00	0,07	< LDM	0,10	0,03	0,15
	jun/15	-	-	-	19,27	0,018	21,70	0,05	< LDM	0,11	0,02	0,09
	jul/15	-	-	-	20,17	0,023	119,57	0,07	0,02	0,11	0,03	0,16
	ago/15	-	-	-	18,91	0,013	304,35	< LDM	< LDM	0,11	0,03	0,20
	set/15	-	-	-	17,52	0,078	108,70	< LDM	0,01	0,11	0,03	0,09
	out/15	-	-	-	17,42	ND	119,57	0,07	0,01	0,29	0,03	0,12
	dez/15	-	-	-	19,87	0,018	59,78	0,05	< LDM	0,14	0,03	0,14
	jan/16	-	-	-	25,52	0,033	43,48	0,05	< LDM	0,21	0,04	0,10
NPT11TRE	abr/15	7,96	136	2,63	1,78	ND	62,00	< LDM	0,02	0,12	0,03	0,10
	mai/15	8,32	28	4,56	3,00	0,028	39,10	< LDM	< LDM	0,12	0,03	0,12
	jun/15	8,23	73	4,24	4,50	0,028	26,10	0,06	0,01	0,12	0,03	0,14
	jul/15	7,95	72	0,62	5,11	0,018	39,13	0,11	0,01	0,17	0,04	0,24
	ago/15	8,24	73	2,30	7,08	ND	34,78	< LDM	< LDM	0,12	0,02	0,11
	set/15	8,03	100	1,05	6,01	0,013	73,91	< LDM	< LDM	0,09	0,02	0,13
	out/15	8,07	117	0,99	6,57	0,013	39,13	< LDM	0,01	0,18	0,03	0,10
	dez/15	8,72	81	0,12	9,08	0,023	23,91	< LDM	0,01	0,14	0,03	0,08
	jan/16	8,37	104	0,82	7,39	0,013	17,39	< LDM	< LDM	0,11	0,03	0,12

Fonte: a autora.

Nota: < LMD = abaixo do limite de detecção do método; (-) = campanhas que não puderam ser medidas as concentrações dos parâmetros; ND = Não detectado.

Tabela 12 – Concentração dos parâmetros indicadores de atenuação natural e hidrocarbonetos (BTEX), ao longo do período de monitoramento, pontos PT01SP, PT04AP, PT06DM, NPT07DB, NPT10FC, NPT11TRE, NPT14CM e PT15LM.

(conclusão)

Identificação dos Poços	Campanhas	Parâmetros										
		Indicadores de atenuação natural						Hidrocarbonetos				
		pH	ORP (mV)	OD	Nitrato	Ferro Ferroso	Sulfato	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-p-Xileno	o-Xileno
mg/L						(µg/L)						
NPT14CM	abr/15	-	-	-	11,19	ND	55,67	0,09	< LDM	0,13	0,03	0,10
	mai/15	-	-	-	21,88	0,05	43,30	0,08	0,01	0,12	0,03	0,19
	jun/15	-	-	-	18,48	0,05	72,50	0,08	0,01	0,14	0,03	0,27
	jul/15	-	-	-	15,56	0,03	108,7	< LDM	0,01	0,12	0,04	0,18
	ago/15	-	-	-	19,10	0,02	72,46	0,07	0,01	0,17	0,04	0,15
	set/15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	out/15	-	-	-	14,65	0,02	94,20	< LDM	0,01	0,10	0,03	0,16
	dez/15	-	-	-	12,30	0,03	59,78	0,05	< LDM	0,15	0,03	0,12
	jan/16	-	-	-	11,44	0,03	43,48	< LDM	0,01	0,09	0,04	0,14
PT15LM	abr/15	6,57	130	0,31	17,68	ND	55,67	0,12	< LDM	0,13	0,03	0,08
	mai/15	6,69	179	1,95	16,14	0,02	130,30	0,07	< LDM	0,11	0,03	0,11
	jun/15	7,31	146	5,59	11,41	0,01	36,20	0,10	0,05	0,12	0,04	0,27
	jul/15	6,59	196	1,65	18,80	0,03	50,72	0,11	0,02	0,18	0,03	0,10
	ago/15	6,69	160	0,14	16,39	0,02	79,71	0,11	0,01	0,09	0,03	0,13
	set/15	6,95	142	1,78	7,82	0,02	108,70	0,07	0,01	0,21	0,03	0,17
	out/15	6,67	167	1,98	19,51	0,01	173,91	< LDM	0,01	0,14	0,03	0,10
	dez/15	6,89	167	0,93	22,38	0,03	31,06	< LDM	0,01	0,09	0,05	0,14
	jan/16	7,35	141	1,87	18,33	0,03	15,53	< LDM	0,01	0,11	0,04	0,11

Fonte: a autora.

Nota: < LMD = abaixo do limite de detecção do método; (-) = campanhas que não puderam ser medidas as concentrações dos parâmetros; ND = Não detectado.

O pH pode ser relacionado com os processos de oxirredução que estão ocorrendo no aquífero, pois um decréscimo de pH pode inibir alguns grupos de microrganismos. O pH nos pontos estudados apresentaram valores que variaram de 8,32 a 5,78. De acordo com os resultados da Tabela 12 é possível observar que os pontos NPT07DB, PT04A e PT15LM apresentaram um caráter ácido (podendo esses sites terem grupos de microrganismos com suas funções inibidas), os pontos PT12SF e PT18BF (Tabela 11), NPT11TRE e PT06DM apresentaram um caráter básico, já o ponto PT01SP variou entre ácido e básico ao longo das campanhas (Tabela, 12).

Para os pontos PT13MP, NPT14CM E NPT10FC não foram apresentados resultados de OD, ORP e pH, devido a impossibilidade técnica de realizar a medição destes parâmetros nos poços indicados.

O nitrato foi o parâmetro que apresentou situação que inspira maior atenção, devido as altas concentrações detectadas em 8 dos 11 poços monitorados, correspondendo a 72,73 % dos poços investigados, em quase todas as campanhas. Conforme Tabela 11 e 12, os poços PT18BF, PT01SP, PT04AP, NPT07DB, NPT10FC, NPT14CM, e PT15LM, apresentaram concentrações de nitrato acima de 10 mg/L, ou seja, maior que o VMP (valor máximo permitido) estabelecido pela Resolução 396/2008 do Conselho Nacional de Meio Ambiente. As altas concentrações de nitrato podem indicar, ainda, uma contaminação das águas subterrâneas nos poços estudados por esgoto doméstico, uma vez que estes poços estão localizados em áreas urbanas densamente povoadas. Os pontos PT13DM, NPT11TRE e PT06DM foram os únicos poços a não apresentarem altas concentrações de nitrato ao longo das campanhas realizadas. Dada à importância ambiental que este composto inorgânico representa, viu-se a necessidade de realizar uma análise mais completa deste parâmetro, o qual pode ser visto no tópico 6.5.

6.4 Análise da variação do nível estático (NE) e mapas potenciométricos

Segundo a Associação Brasileira de Águas Subterrâneas – ABAS (2015), o nível estático é a altura que se estabelece a água quando não influenciada por bombeamento, ou seja, quando está em repouso. O seu monitoramento permite acompanhar a variação do lençol freático e identificar o rebaixamento temporal como reflexo da exploração e ou impermeabilização do solo, permitindo adoção de medidas de controle ou corretivas, além de

possibilitar informações importantes, como estimativa de recarga, movimento das águas subterrâneas, além do seu estado ou mudanças no armazenamento (RIBEIRO, 2014).

Com isso, ao longo do período de monitoramento dos sites estudados, foi realizada a medição do nível estático em nove dos onze poços, uma vez que os pontos NPT14CM e NPT10FC não puderam ser medidos devidos a não concordância por parte dos proprietários em retirar os equipamentos instalados nos poços para que pudessem ser realizadas as medidas de nível. Na Tabela 13 é possível verificar os dados coletados referentes ao nível estático dos poços, bem como a aplicação de estatística descritiva para entender o comportamento dos dados registrados.

Tabela 13 - Medida dos Níveis Estáticos nos poços de monitoramento.

Campanhas	Nível Estático (m)								
	Pontos de Monitoramento								
	PT01SP	PT04AP	PT06DM	NPT07DB	NPT11TRE	PT12SF	PT13MP	PT15LM	PT18BF
abr/15	5,72	5,07	2,38	11,32	2,35	1,27	2,65	1,67	-
mai/15	6,00	4,98	2,59	11,04	2,57	1,41	2,90	1,81	-
jun/15	5,58	4,88	2,65	-	2,70	1,48	3,05	1,86	5,70
jul/15	5,77	4,71	2,66	10,97	2,70	-	5,93	1,91	5,65
ago/15	5,75	4,90	2,90	11,33	2,84	1,65	3,23	2,10	6,0
set/15	6,70	5,0	2,92	11,33	2,88	1,62	2,29	2,03	6,07
out/15	6,14	5,19	3,02	11,46	2,91	1,64	3,36	2,12	6,29
dez/15	6,42	5,29	3,23	11,40	2,96	1,62	6,08	2,14	6,35
jan/16	6,55	5,35	3,20	11,48	2,89	4,32	4,22	2,05	6,73
Média	6,07	5,04	2,84	11,29	2,76	1,88	3,75	1,97	6,11
Desvio Padrão	0,41	0,21	0,29	0,19	0,20	0,997	1,39	0,16	0,38
Coefficiente de Variação (%)	6,68	4,10	10,17	1,66	7,16	53,12	37,02	8,23	6,22
Valor Mínimo	5,58	4,7	2,38	10,97	2,35	1,27	2,29	1,67	5,65
Valor Máximo	6,70	5,4	3,23	11,48	2,96	4,32	6,08	2,14	6,73

Fonte: a autora

Nota: (-) = campanhas que não puderam ser medidos os níveis estáticos.

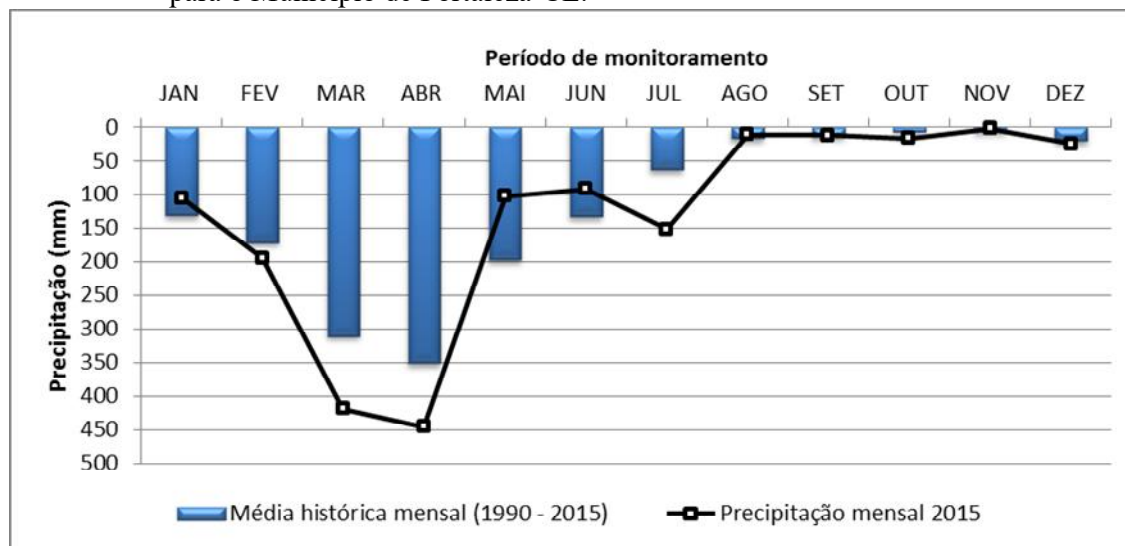
Ao analisar o conjunto de dados apresentados na Tabela 13 é possível observar que em 77,78% dos poços estudados o coeficiente de variação ficou $\leq 10,17$ % (menor igual), caracterizando um conjunto de dados homogêneos, ou seja, uma dispersão relativa baixa. No entanto, os pontos PT12SF e PT13MP apresentaram uma alta dispersão percentual dos dados

em relação a média, uma vez que seus coeficientes de variação foram de 53,12% e 37,02% , respectivamente.

A variação do nível da água subterrânea possui relação direta com a precipitação, uma vez que através da infiltração a água precipitada contribui para o aumento da carga do aquífero, quando em condições propícias. Segundo Martelli (2012), a precipitação é uma varável utilizada para observar sua relação com a variação do nível do lençol freático.

Como as medições dos níveis estáticos dos poços estudados ocorreram de abril/2015 a janeiro/2016, com frequência mensal, é possível verificar que o estudo da área teve uma abrangência em dois períodos climáticos distintos: como chuvoso e de estiagem. No gráfico da Figura 15 é possível observar as médias da precipitação histórica mensal de 26 anos (1990 – 2015) e a precipitação mensal para o ano de 2015.

Figura 15 – Média da precipitação histórica mensal de 26 anos e precipitação mensal 2015 para o Município de Fortaleza-CE.



Fonte: Adaptado de FUNCEME, 2015.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 15, as médias históricas mensais indicam que os meses mais chuvosos compreendem os meses de janeiro a julho e os meses de menores índices pluviométrico correspondem aos meses de agosto a dezembro, sendo os meses de outubro e novembro os mais críticos, uma vez que nesse período os registros históricos mostram que as precipitações ficam abaixo de 10 mm.

O ano de 2015 teve o total anual de precipitação acima da média histórica, como pode ser observado na Tabela 14.

Tabela 14 – Média pluviométrica histórica mensal de 26 anos, precipitação mensal e total anual histórico para o ano de 2015, Município de Fortaleza - CE.

Período	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	Total Anual
	Mm												
Média Histórica (1990 - 2015)	131,24	171,25	311,10	350,93	197,48	132,48	62,88	17,12	14,02	7,36	6,95	20,08	1422,89
2015	105,5	194,7	418,6	445,4	102,4	92,1	151,6	11,2	12,7	16,8	2,4	24,4	1577,8

Fonte: Adaptado de FUNCEME, 2015.

Os meses de março e abril são os que apresentam os maiores índices pluviométricos, estando suas médias históricas em 311,0 e 350,93 mm, respectivamente. No ano de 2015 o mês mais chuvoso foi abril em que foi registrada precipitação total de 445,4 mm, ficando acima da média histórica mensal. Para o ano de 2015 cerca de 55% da chuva registrada para este ano ficou concentrada no mês de março e abril.

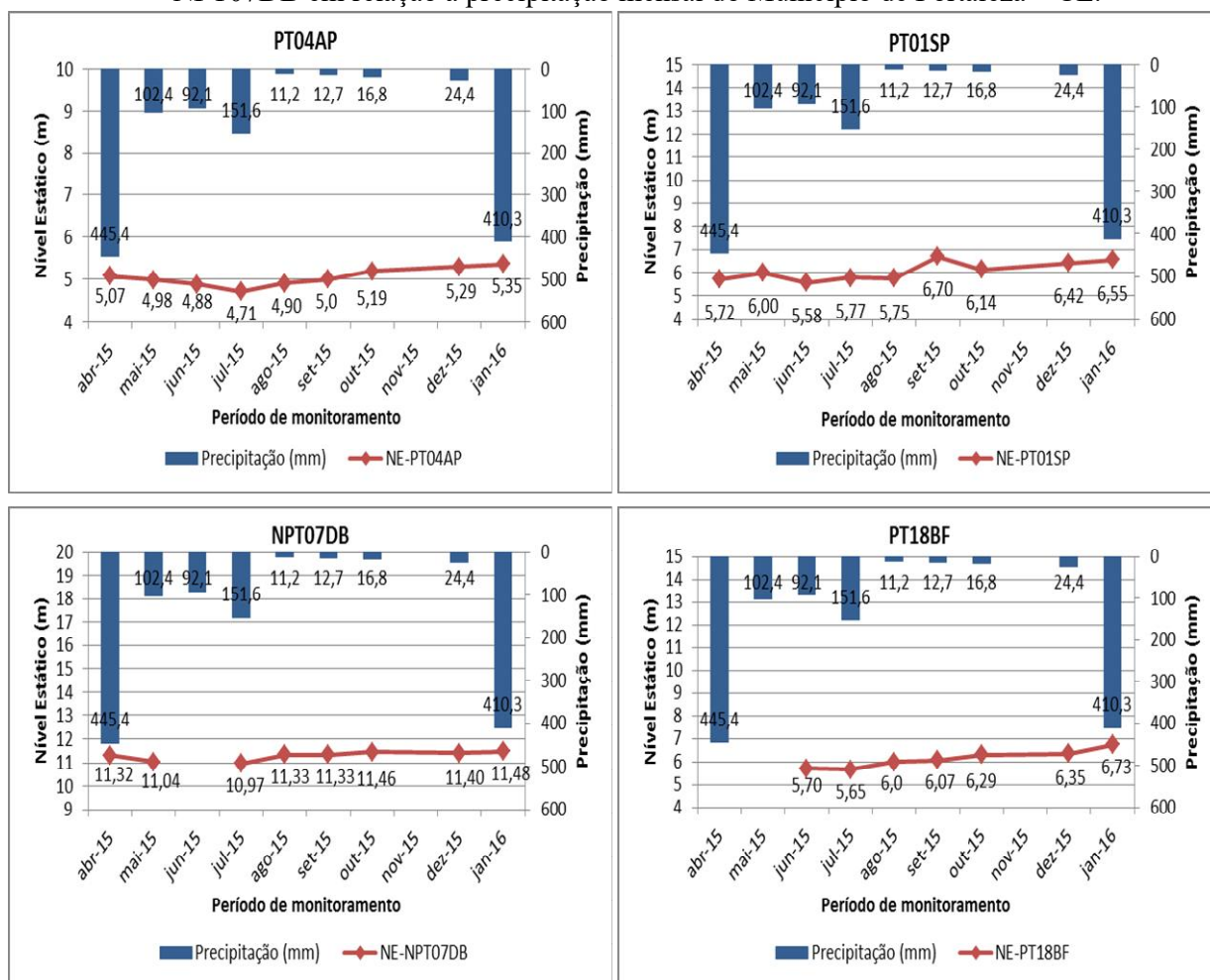
De acordo com os dados da Tabela 13 é possível observar que as precipitações tem influência na variação do nível da água subterrânea quando considerado os dois períodos climáticos existentes para a região (chuvoso e seco), uma vez que na maior parte dos poços as medidas do nível estático mantiveram-se com certa constância nos meses considerados mais chuvosos (abr/15 a jul/15) e um leve rebaixamento do nível nos meses considerados de estiagem (ago/15 a dez/15), como pode ser observados nos pontos PT15LM, PT18BF, PT06DM, NPT11TRE e o PT12SF. Situação semelhante foi verificado por Gomes (2009), ao estudar os aspectos hidrodinâmicos do aluvião do rio Jaguaribe em Limoeiro do Norte-CE.

A variação do nível da água no ponto PT12SF, quando considerada a sazonalidade, foi de aproximadamente 38 cm de abril/15 a dez/15, entretanto é possível observar que no mês de jan/16 ocorreu um rebaixamento considerável do nível da água neste ponto, em torno de 2,66 m (Tabela 13), podendo esta situação ser atribuída, além do período de estiagem, à instalação de um equipamento de lavagem automática de carros no posto em nov/16, o qual utiliza a água do poço para execução desta atividade.

O ponto PT13MP mostrou uma variação considerável ao longo do período de monitoramento, em que foi registrado rebaixamento e o aumento no nível da água independente do período chuvoso ou não, podendo evidenciar reflexo de exploração excessiva, o que seria preocupante para este poço especificamente, uma vez que sua localização é muito próxima ao mar e tal situação poderia levar a salinização da água do aquífero através da intrusão marinha.

Nos gráficos das Figuras 16, 17 e 18 é possível observar a correlação feita entre a precipitação mensal ao longo do ano de 2015 e a variação do nível da água para todos os poços monitorados. Em alguns poços, como o PT04AP, PT18BF, PT01SP e NPT07DB a variação do nível da água não correspondeu ao volume de precipitação mensal registrada pela FUNCEME, como pode ser visto nos gráficos da Figura 15.

Figura 16 - Variação do NE da água subterrânea dos poços PT04AP, PT18BF, PT01SP e NPT07DB em relação a precipitação mensal do Município de Fortaleza – CE.



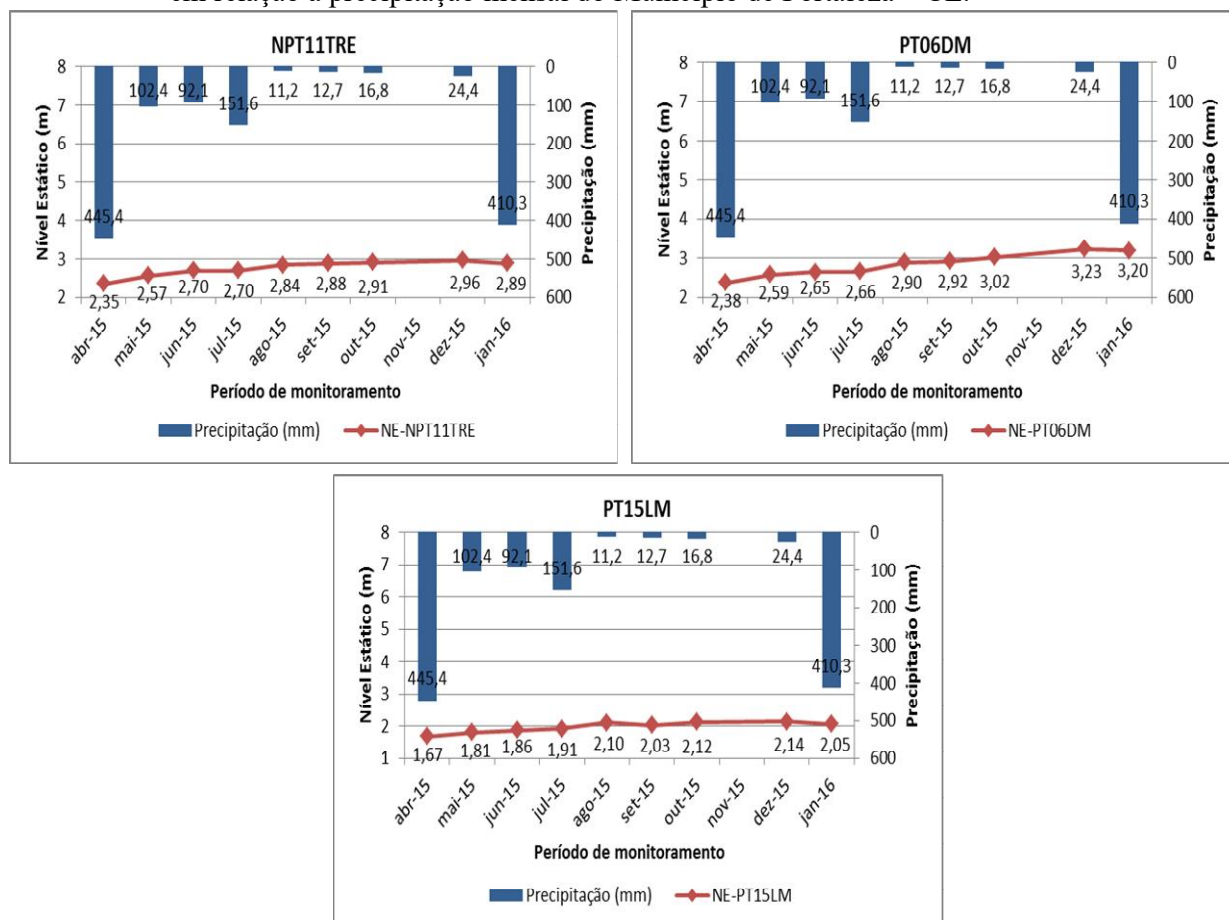
Fonte: a autora

Uma possibilidade para a variação do nível da água subterrânea não corresponder diretamente ao volume mensal de água precipitada nestes pontos é o fato dos referidos poços estarem localizados em áreas densamente povoadas, com alto grau de impermeabilização do solo, o que compromete o escoamento e a infiltração das águas pluviais, refletindo

diretamente na capacidade de recarga do aquífero. Nestes pontos a influência da precipitação é mais evidente quando considerada a sazonalidade.

Os pontos NPT11TRE, PT06DM e PT15LM apresentaram comportamento diferente, uma vez que a variação do nível da água, nestes poços, teve comportamento proporcional ao volume de chuva, ou seja, quanto maior o volume precipitado, maior a altura do nível estático da água, sendo importante observar que tal situação ocorreu nos meses em que o volume precipitado ficou em torno de 400 mm (abr/15 e jan/16), como pode ser observado nos gráficos da Figura 17. Nos meses em que o volume de chuva ficou abaixo de 400 mm o nível estático baixou ao longo dos meses de monitoramento, entretanto no mês de julho observa-se que a chuva de 150 mm nos pontos NPT11TRE e PT06DM mantém o NE constante em relação ao mês anterior, voltando o mesmo a diminuir nos meses seguintes até dez/16.

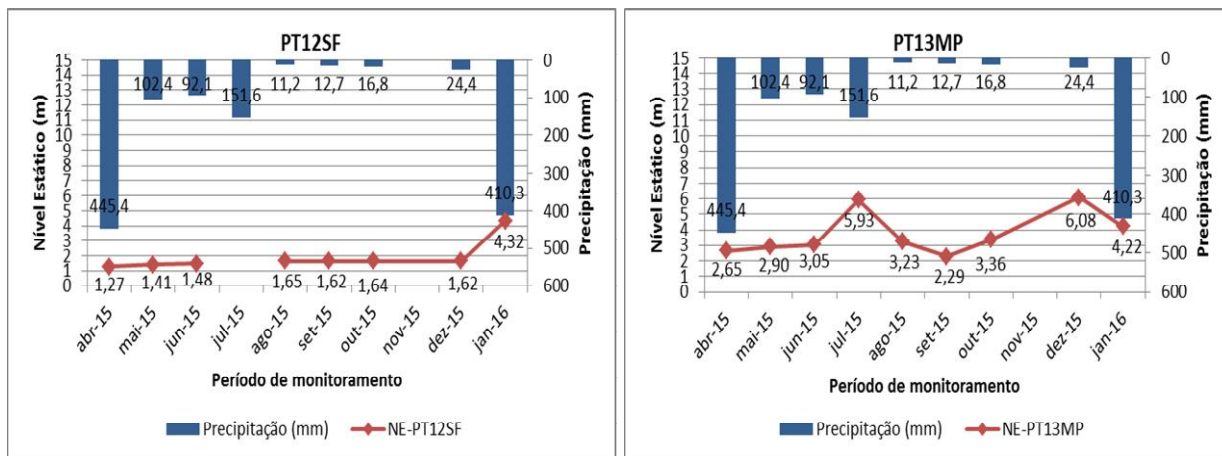
Figura 17 - Variação do NE da água subterrânea dos poços NPT11TRE, PT06DM e PT15LM em relação à precipitação mensal do Município de Fortaleza – CE.



Fonte: a autora

Os poços PT12SF e PT13MP mostraram situações diferentes dos outros poços estudados, uma vez que não foi observada a influência na variação do nível estático quando considerado os dois períodos climáticos existentes para a região (chuvoso e seco), e nem a influência da precipitação mensal, como pode ser analisado nos gráficos da Figura 18.

Figura 18 - Variação do NE da água subterrânea dos poços PT12SF e PT13MP em relação à precipitação mensal do Município de Fortaleza – CE.



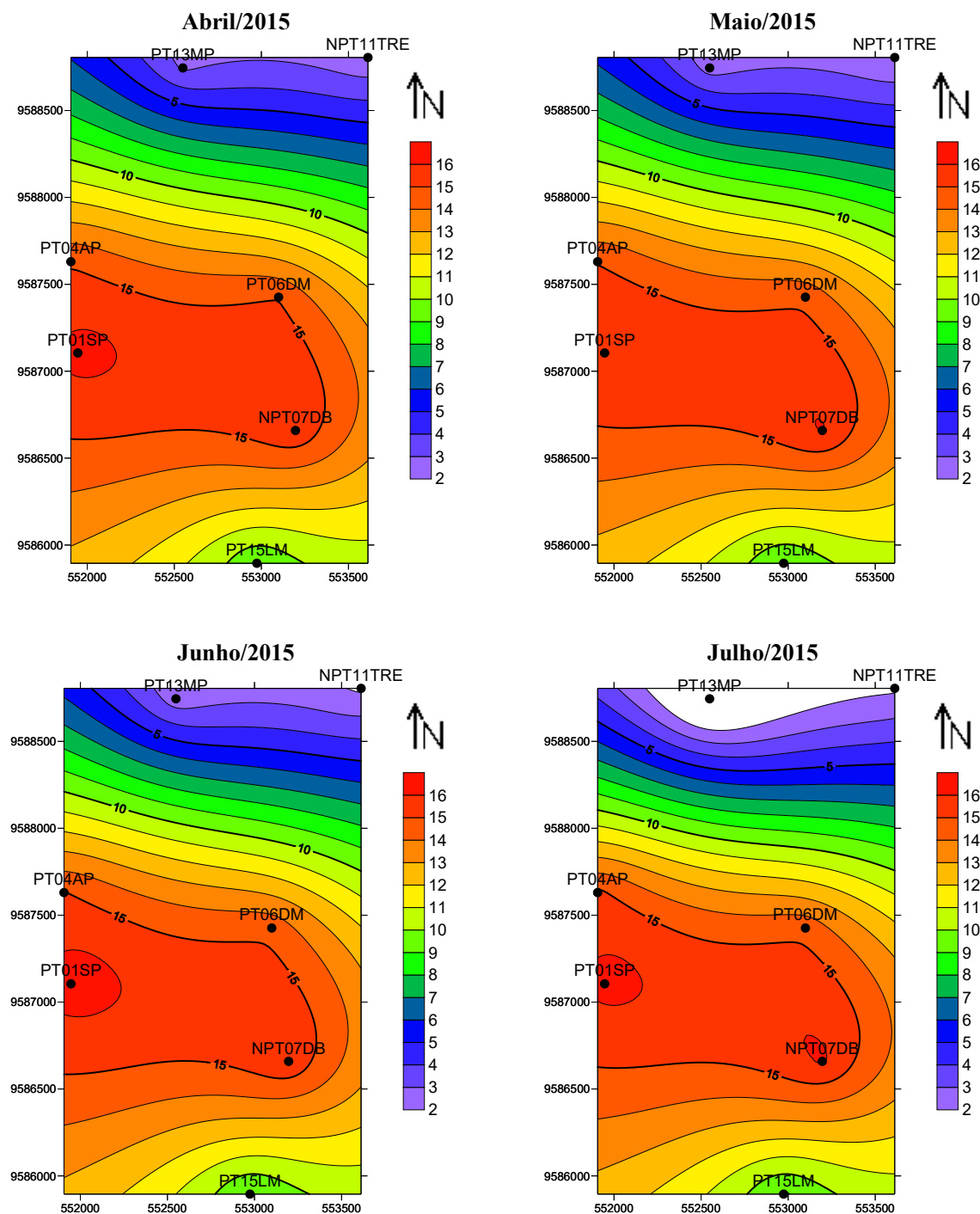
Fonte: a autora.

Como já mencionado acima, este comportamento pode ter sido ocasionado devido a exploração excessiva, o que torna a situação preocupante para estes poços especificamente, uma vez que, devido a sua proximidade com o mar, pode haver uma salinização da água por intrusão marinha.

Com os mapas de superfície potenciométrica (Figura19) é possível verificar, de forma preliminar, o comportamento da flutuação do nível da água na área de estudo, isto é, como o nível da carga aumentou ou diminuiu ao longo do período de monitoramento. É importante ressaltar que para a construção destes mapas foram considerados apenas os pontos PT15LM, NPT07DB, PT01SP, PT04AP, PT06DM, NPT11TRE e PT13MP, tendo em vista que os outros pontos não tiveram seus conjuntos de dados completos para os 9 meses de pesquisa, referentes às medidas de nível da água.

Figura 19 – Mapas potenciométricos da área de estudo ao longo do período de monitoramento.

(continua)



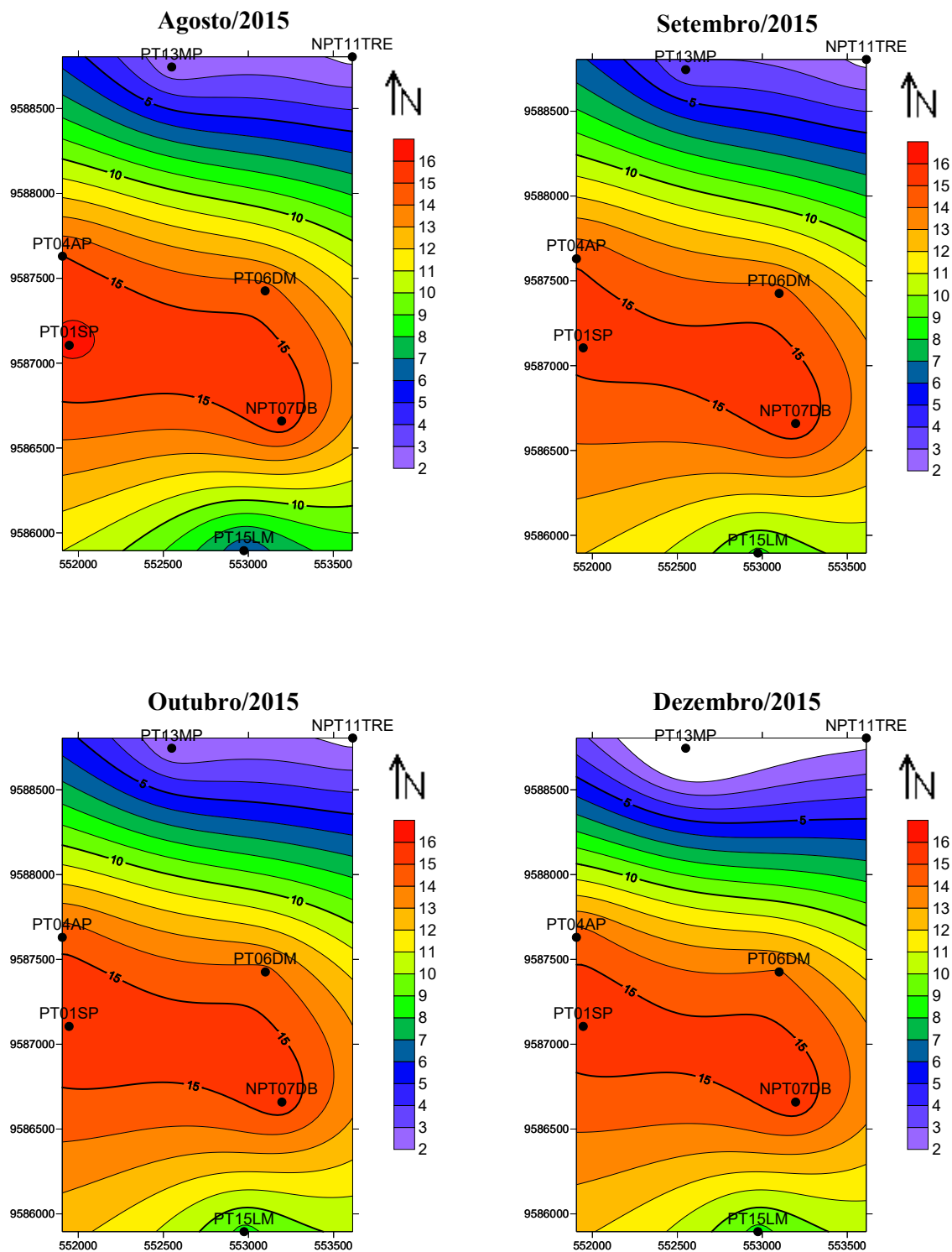
Fonte: a autora.

Nota₁: Unidade da escala em metros.

Nota₂: Ver mapa da página 48.

Figura 19 – Mapas potenciométricos da área de estudo ao longo do período de monitoramento.

(continuação)



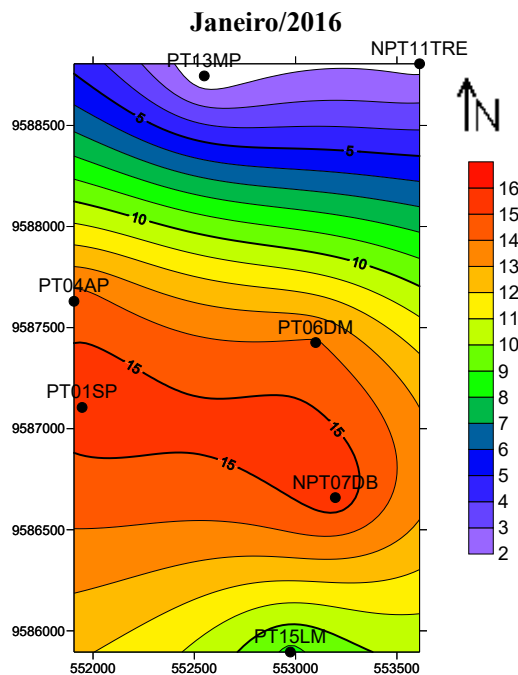
Fonte: a autora.

Nota₁: Unidade da escala em metros.

Nota₂: Ver mapa da página 48.

Figura 19 – Mapas potenciométricos da área de estudo ao longo do período de monitoramento.

(conclusão)



Fonte: a autora.

Nota₁: Unidade da escala em metros.

Nota₂: Ver mapa da página 48.

De acordo com os mapas Figura 19 a variação na carga do aquífero foi mais evidente para os pontos PT01SP, NPT07DB, PT13MP e NPT11TRE, já no ponto PT15LM houve uma variação apenas no mês de agosto, a qual pode ser atribuída a relação de baixa pluviometria com a exploração excessiva, tendo em vista que um dos usos deste poço é para abastecer um lava a jato; o ponto PT06DM apresentou-se constante ao longo dos meses de estudo e o poço PT04AP teve variações pouco significativas e com aparente relação ao aumento ou diminuição da isopieza 15m, a qual vai diminuindo ao longo dos meses. As variações na carga da região podem ser atribuídas ao volume de chuva precipitada, considerando os períodos seco e chuvoso e a alguns usos, conforme atividades exercidas nas proximidades dos poços estudados.

No ponto PT01SP foi observado um comportamento atípico no período considerado chuvoso, tendo em vista que, para o mês de abril/15 ele apresentou uma maior coluna de água, considerando a diferença do nível do mar com o nível do solo, o qual corresponde a uma faixa

de 16 m a 17m, conforme mapa da Figura 19. Entretanto, no mês de maio/15 o nível da carga diminuiu, voltando a aumentar no mês de junho/15. Mas, a partir deste último mês a diminuição da carga para este ponto segue o volume de precipitação registrada, as quais vão diminuindo conforme se estabelece a transição entre o período chuvoso e seco. Com isso, a carga deste ponto permanece na faixa de 16 a 17 m até o mês de agosto, após este mês o nível da água diminui para a faixa de 15 a 16m.

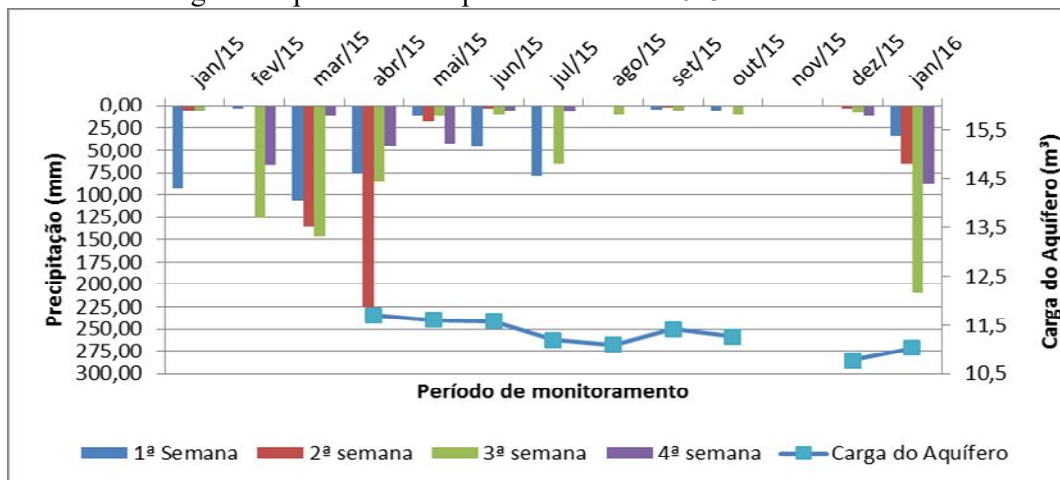
No ponto NPT07DB a única variação significativa ao longo do período de monitoramento pode ser observada no mês de julho/15, em que há um aumento da carga neste ponto. Esse aumento pode ser atribuído além do aumento do volume de precipitação no referido mês, à diminuição da exploração do aquífero para este período no local, tendo em vista que o referido poço localiza-se nas dependências de uma instituição de ensino e o mês de julho corresponde a férias escolares.

Outras situações relevantes puderam ser observadas, nos pontos PT13MP e NPT11TRE, uma vez que esses pontos encontram-se próximo à rede hoteleira da cidade, além da presença de prédios residenciais que utilizam a água subterrânea como fonte de abastecimento, em substituição à água fornecida pela Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE). No mês de junho/15 é possível perceber uma leve diminuição no nível da água no ponto NPT11TRE (FIGURA 19), já no mês de julho essa diminuição se estende até o ponto PT13MP, onde torna-se mais característica a diminuição do nível da água, apesar do volume de chuva ter sido acima de 150 mm para este mês (Tabela 12). Tal situação pode ser atribuída ao período de alta estação, em que a cidade recebe um maior número de turistas, fazendo com que haja uma maior exploração do aquífero nesta região.

No mês de agosto é possível observar uma recuperação do nível da água na região, entretanto o volume de chuva é baixo para um restabelecimento completo, sendo possível notar que o ponto NPT11TRE permanece com o nível abaixo de 2m de agosto/15 a outubro/15, porém em dezembro o nível de água volta a baixar nesta região devido ao período de alta estação, novamente. Em janeiro/16, com o aumento do volume de chuva referente ao início do período chuvoso o aquífero começa a aumentar o seu nível.

O gráfico da Figura 20 mostra o comportamento da variação da carga do aquífero em relação à precipitação registrada para o município de Fortaleza.

Figura 20 – Variação da carga do aquífero em relação à precipitação semanal de cada mês, registrada para o Município de Fortaleza 2015.



Fonte: a autora.

No gráfico da Figura 20 observa-se que a variação da carga do aquífero na região estudada acompanha o período chuvoso, com consequente aumento do seu nível e no período de estiagem, com diminuição do nível da água. Entretanto, como já foi observado acima, e com a ajuda dos mapas de superfície potenciométrica, o mês de julho não correspondeu a sazonalidade, devido ser um período de alta estação na cidade e a região estudada concentrar uma extensa rede hoteleira, além da existência de prédios residenciais ser mais densa nesta área, conforme citado anteriormente. No mês de setembro/15 é possível observar um pequeno aumento no nível da água, fato que pode ser atribuído a uma pequena recuperação do aquífero por conta da diminuição da superexploração, a qual tende a diminuir nesse período.

De forma geral percebe-se que a sazonalidade, característica do clima da região, possui influência na variação da carga do aquífero. Entretanto as atividades decorrentes das ações antrópicas exercidas na região pesquisada, aliadas às modificações nas características do solo (impermeabilização) no entorno dos poços monitorados, contribuem de forma mais efetiva na variação da carga. No entanto, a superexploração, que é influenciada pelo período de alta estação na cidade é um aspecto que requer maior atenção, uma vez que a região mais impactada fica mais próxima ao mar (conforme mapas potenciométricos) e, caso esse problema não seja solucionado, é provável que num futuro próximo o aquífero da região pode sofrer com problemas de salinização por intrusão marinha.

6.5 Contaminação da águas subterrânea por nitrato

O íon nitrato é a principal forma do nitrogênio associada à contaminação da água e, devido a sua elevada solubilidade em água e sua boa capacidade de percolação através das camadas do solo, torna-se um dos principais contaminantes das águas subterrâneas (RESENDE, 2002). Altas concentrações de nitrato em águas utilizadas para consumo humano pode acarretar alguns problemas à saúde, como a chamada “síndrome do bebê azul”, que pode acometer crianças até 6 meses de vida, além de está relacionada com a incidência de câncer no estômago, devido ao consumo elevado de alimentos contendo nitrato ou ingestão de água com alta concentração deste íon, segundo dados do Instituto Nacional de Câncer (2016).

Dada as altas concentrações de nitrato encontradas nos poços estudados, foi realizada uma análise deste íon, para além do objetivo inicial deste estudo, que foi verificar a possibilidade de atenuação natural dos compostos BTEX por nitrato redução.

Dos 11 poços monitorados, 72,73% deles apresentaram concentrações de nitrato acima do valor máximo permitido na legislação vigente (CONAMA 396/2008 e Portaria 2914/2011 – Ministério da Saúde), que é de 10mg/L. Na Tabela 15 é possível observar as concentrações do íon nitrato encontradas nos poços monitorados.

Tabela 15 – Concentração de nitrato nos poços estudados ao longo do período de monitoramento.

		Concentração de Nitrato mg/L										
Campanhas		Identificação dos poços										
		PT15LM	NPT07DB	PT01SP	PT04AP	PT18BF	NPT10FC	NPT14CM	PT06DM	PT13MP	NPT11TRE	PT12SF
Período chuvoso	abr/15	17,68	28,49	11,24	35,98	-	14,33	11,19	2,86	6,78	1,78	8,92
	mai/15	15,81	29,27	24,42	26,97	-	18,83	21,88	1,97	6,72	3,06	11,55
	jun/15	11,41	-	23,98	6,86	24,36	19,27	18,48	1,76	4,54	4,52	10,93
	jul/15	18,80	52,45	15,08	43,07	81,78	20,17	15,56	2,37	4,96	5,11	-
Período de estiagem	ago/15	16,39	17,41	23,70	27,43	52,18	18,91	19,10	2,26	4,65	7,08	11,28
	set/15	7,82	24,02	14,26	30,98	50,46	17,52	-	8,83	5,74	6,01	11,24
	out/15	19,51	26,90	22,31	24,08	16,26	17,42	14,65	1,41	5,0	6,57	10,74
	dez/15	22,38	27,28	27,67	31,93	13,87	19,87	12,30	7,52	6,61	9,08	-
IPC	jan/16	18,33	29,67	17,28	25,52	10,61	20,25	11,44	0,78	6,95	7,39	4,73
Valor Máximo		22,38	52,45	27,67	43,07	81,78	20,25	21,88	8,83	6,95	9,08	11,55
Valor Mínimo		7,82	17,41	11,24	6,86	10,61	14,33	11,19	0,78	4,54	1,78	4,73
Média		16,46	29,44	19,99	28,09	35,65	18,51	15,58	3,31	5,77	5,62	9,91
Desvio Padrão		4,16	9,46	5,32	9,34	24,57	1,77	3,68	2,68	0,95	2,14	2,26
Coeficiente de Variação (%)		25,25	32,13	26,60	33,24	68,92	9,55	23,65	81,02	16,37	37,99	22,84

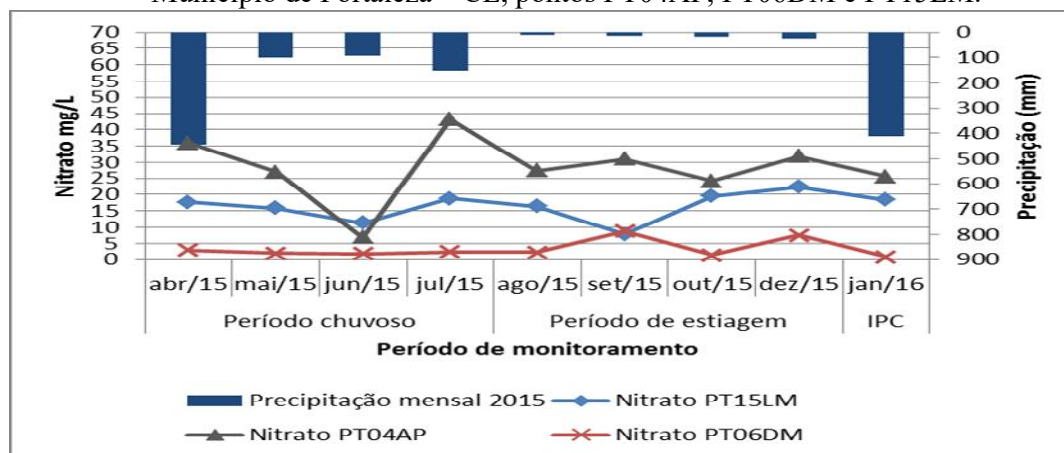
Fonte: a autora.

Nota: (-) = campanhas que não puderam ser medidas as concentrações de nitrato; IPC = início de período chuvoso

De acordo a com Tabela 15, a maior concentração de nitrato foi encontrada no ponto PT18BF, que foi de 81,78 mg/L, no mês de julho/2015, correspondendo esse valor a 817,8% a mais do valor máximo estabelecido na legislação vigente. E a menor concentração foi encontrada no ponto PT06DM (0,78 mg/L), no mês de janeiro/2016. Dentre os poços monitorados apenas os pontos NPT11TRE, PT06DM e o PT13DM tiveram todas as concentrações de nitrato, para todos os meses desta pesquisa, abaixo de 10 mg/L.

Os pontos PT15LM, PT04AP e PT06DM tiveram um comportamento semelhante entre eles, quando comparadas as variações da concentração de nitrato com a precipitação mensal registrada para o período de monitoramento, como pode ser observado no gráfico da Figura 21.

Figura 21 – Variação da concentração de nitrato em relação a precipitação mensal para o Município de Fortaleza – CE, pontos PT04AP, PT06DM e PT15LM.



Fonte: a autora.

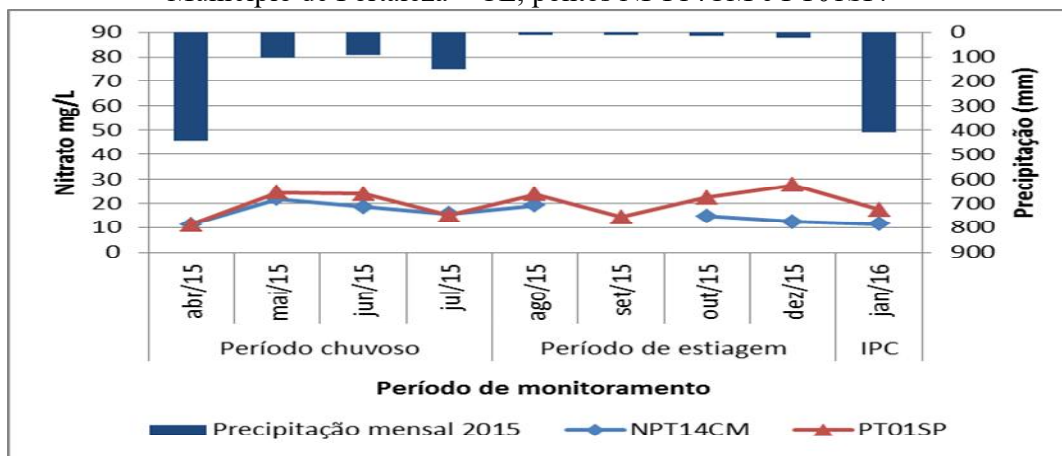
Nota: IPC = início do período chuvoso.

Nestes pontos é possível verificar que no período chuvoso, para os meses de maior volume de chuva (abr./15 e jul./15) há um aumento nas concentrações de nitrato e, nos meses de menor volume de precipitação (maio/15 e jun./15) a concentração deste íon diminui, isso pode indicar problemas de drenagem das águas pluviais, associado à deficiência de limpeza pública, tendo em vista que os pontos encontram-se em áreas urbanas, densamente povoadas. Já no período de estiagem as concentrações de nitrato oscilam ao longo dos meses de forma semelhante nos pontos PT04AP e PT06DM. No ponto PT15LM foi observada uma diferença no mês de set/15, em que a concentração de nitrato diminui consideravelmente, é possível que este evento tenha ocorrido devido à processo de desnitrificação, uma vez que no mês de ago/15 a concentração de oxigênio dissolvido no meio atinge sua menor concentração (0,14

mg/L), conforme Tabela 12. Com a falta de oxigênio no meio as bactérias desnitrificantes utilizam o nitrato para oxidar compostos orgânicos, reduzindo sua concentração no meio (SERBENT, 2012).

Os pontos PT01SP e NPT14CM, comportaram-se de forma contrária aos pontos descritos acima no período chuvoso, uma vez que estes pontos nos meses de abril/15 e julho/15 apresentaram as menores concentrações de nitrato, quando comparados com os meses de menor precipitação para o mesmo período, podendo indicar uma influência da precipitação no aumento do volume da carga do aquífero e, portanto, uma diluição do íon nitrato (FIGURA 22).

Figura 22 – Variação da concentração de nitrato em relação a precipitação mensal para o Município de Fortaleza – CE, pontos NPT14CM e PT01SP.



Fonte: a autora.

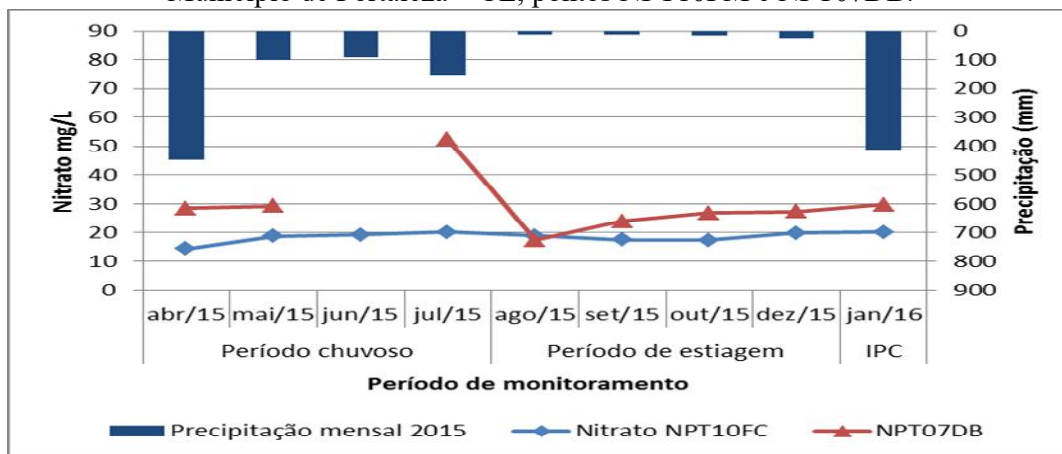
Nota: IPC = início do período chuvoso.

Entretanto, nos meses do período estiagem a variação da concentração de nitrato ocorre de forma diferente para os referidos pontos, sendo possível observar a diferença entre os pontos nos meses de out/15, dez/15 e jan/16, em que no ponto PT01SP a variação da concentração de nitrato parece ter uma relação maior com a precipitação e a variação da carga do aquífero. A concentração de nitrato não pode ser medida no mês de set/15 para o ponto NPT14CM, devido a impossibilidades técnicas.

Os pontos NPT07DB e NPT10FC apresentaram variações das concentrações de nitrato de forma semelhante, principalmente no período chuvoso, em que as concentrações de nitrato aumentaram ao longo deste período, a partir de agosto/15, em ambos os pontos, há uma redução na concentração de nitrato, mas nos meses seguintes (período de estiagem) o comportamento da variação segue de forma diferente para os referidos pontos, tendo em vista

que no ponto NPT07DB, após a diminuição da concentração de nitrato em agosto, as concentrações deste íon voltam a crescer nos meses seguintes (FIGURA 23). Já no ponto NPT10FC, no período de estiagem, as concentrações de nitrato diminuem até o mês de outubro/15, voltando a subir em dezembro/15 e janeiro/16.

Figura 23 – Variação da concentração de nitrato em relação a precipitação mensal para o Município de Fortaleza – CE, pontos NPT10FM e NPT07DB.



Fonte: a autora.

Nota: IPC = início do período chuvoso.

De acordo com o gráfico da Figura 23, é possível observar que as maiores concentrações de nitrato medidas para o ponto NPT10FC coincidem com o período de alta estação, podendo evidenciar que as concentrações deste íon podem estar diretamente ligadas à variação do volume do aquífero, tendo em vista que nos meses de alta estação há um aumento na utilização da água subterrânea na região, com consequente rebaixamento do nível do aquífero e aumento na concentração do nitrato. O ponto NPT10FC, como pode ser observado no mapa da Figura 08, também fica próxima a região onde concentra o maior número de hotéis na cidade.

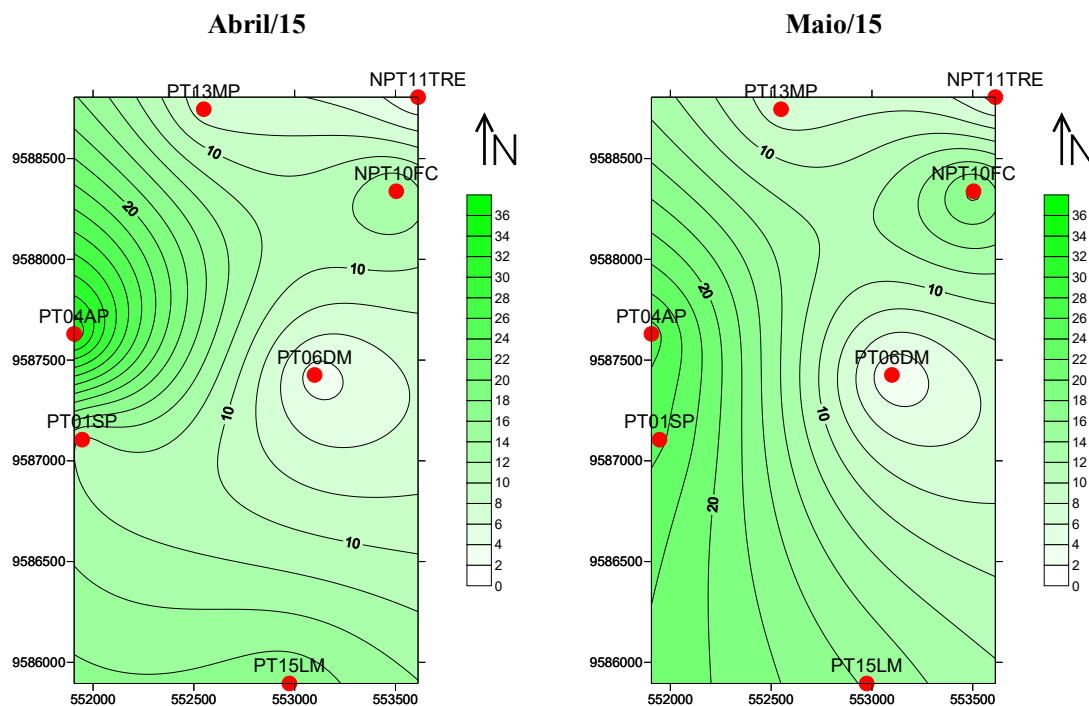
No ponto PT12SF não foi realizada as medições de nitrato para os meses de jul/15 e dez/15, devido a impossibilidades técnicas. É importante observar que este ponto foi o único em que as concentrações de nitrato, apesar de estarem acima do valor máximo permitido estabelecido pela legislação vigente, ficou muito próximo de 10 mg/L e em dois meses registrou-se concentrações abaixo de 10mg/L, como pode ser observado na Tabela 15.

Para realizar uma análise preliminar do comportamento da contaminação por nitrato, foram construídos mapas de isotores para os meses referentes ao período estudado, conforme mapas da Figura 24. É importante ressaltar que para a construção destes mapas foram

considerados os pontos em que o registro de dados para as concentrações de nitrato estavam completos para todos os meses. Com isso, foram utilizados os pontos PT13MP, NPT11TRE, NPT10FC, PT06DM, PT04AP, PT01SP e PT15LM.

Figura 24 – Mapas de isotores para concentração do íon nitrato registradas na área de estudo ao longo do período de monitoramento.

(continua)



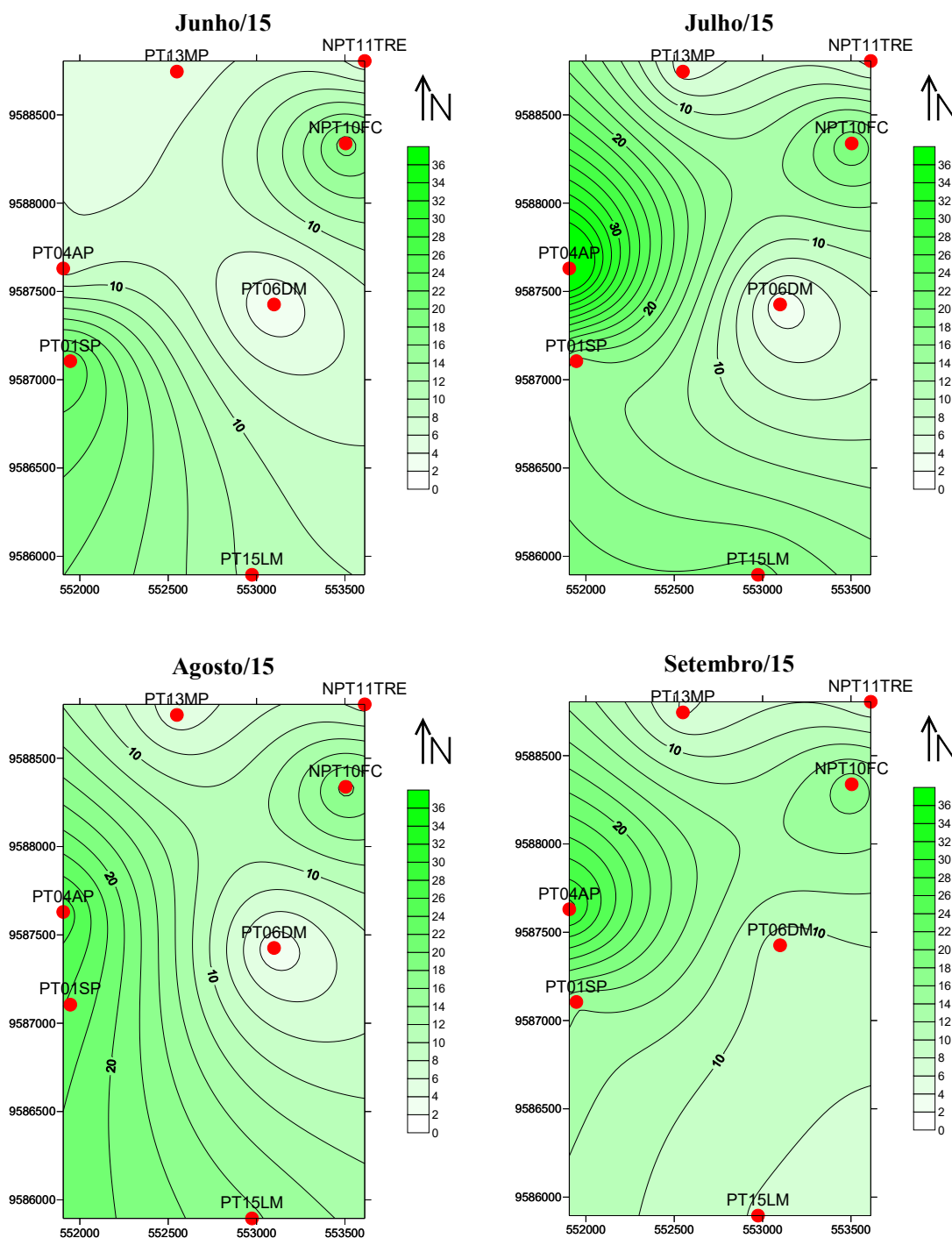
Fonte: a autora.

Nota₁: Unidade da escala em mg/L.

Nota₂: Ver mapa da página 48.

Figura 24 – Mapas de isotores para concentração do íon nitrato registradas na área de estudo ao longo do período de monitoramento.

(continuação)



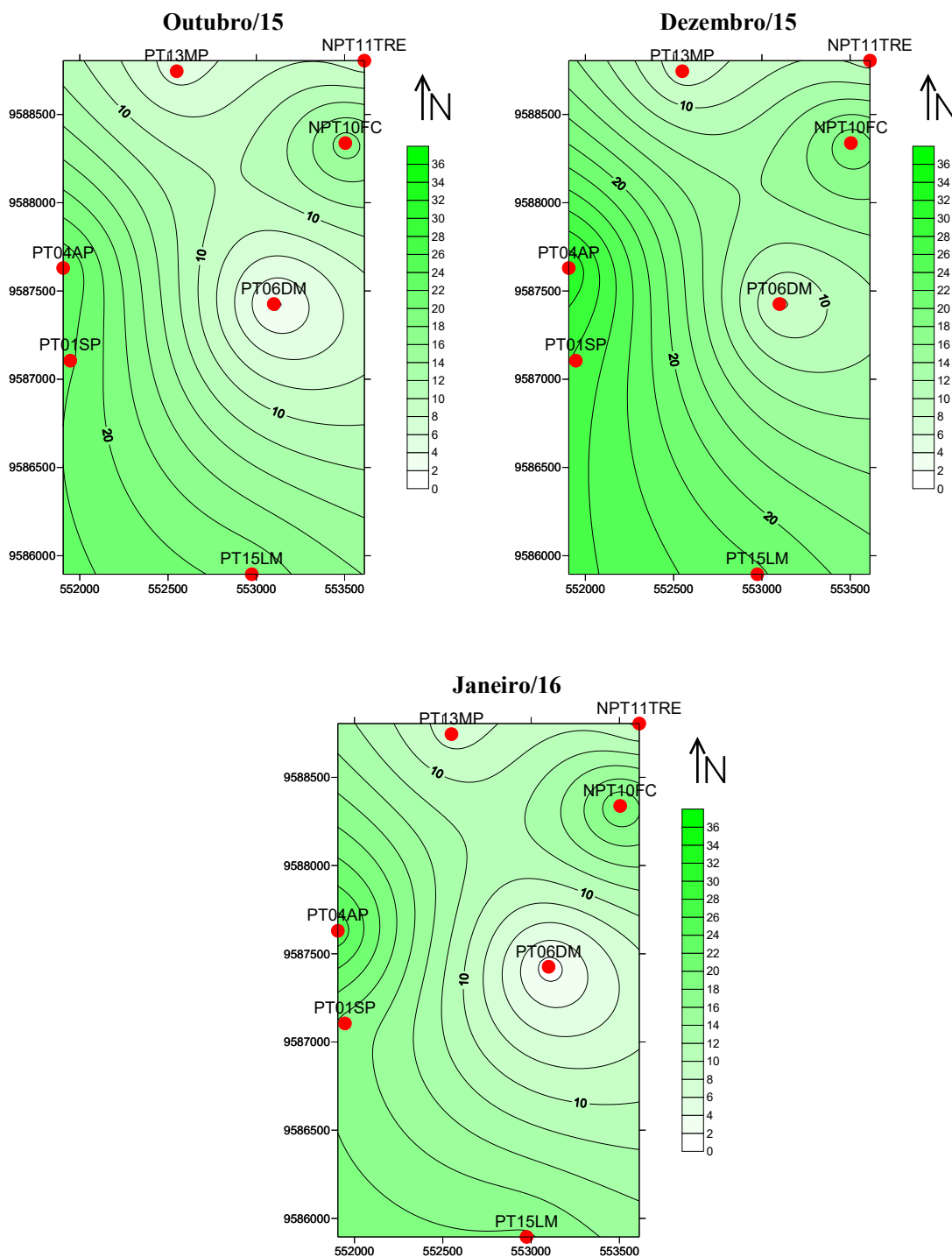
Fonte: a autora.

Nota₁: Unidade da escala em mg/L.

Nota₂: Ver mapa da página 48.

Figura 24 – Mapas de isotores para concentração do íon nitrato registradas na área de estudo ao longo do período de monitoramento.

(conclusão)



Fonte: a autora

Nota₁: Unidade da escala em mg/L.

Nota₂: Ver mapa da página 48.

De acordo com os mapas da Figura 24 é possível perceber que o ponto PT04AP é o que possui as maiores concentrações de nitrato registradas (considerando os pontos utilizados para construir estes mapas) em que as concentrações deste íon aumentam de acordo com os meses de maior volume de chuva registrada (abril/15 e julho/15), podendo indicar um problema com a drenagem das águas pluviais nesta região, a qual corresponde a área mais densamente povoada e antiga do centro de Fortaleza. É possível perceber, ainda, que concentrações de nitrato no ponto PT04AP possui uma dispersão para o sentido norte da cidade, influenciando no ponto PT13MP, o qual também aumenta a sua concentração. O ponto PT04AP pode ainda influenciar na concentração de nitrato do ponto PT01SP, mas de forma contrária ao ponto PT13DM, ou seja, quando aumenta a concentração de nitrato no ponto PT04AP, ocorre uma redução na concentração deste íon para o ponto PT01SP (Tabela 13). Em maio/15, mês que a pluviometria é menor do que abril/15, a concentração de nitrato reduz no ponto PT04AP, indicando uma dispersão do íon no sentido do ponto PT01SP, fazendo com que a concentração de nitrato neste ponto aumente e diminua no ponto PT13DM. No mês de junho/15 a situação descrita acima ocorre da mesma forma, e é nesse mês que são registradas as menores concentrações de nitrato para os pontos PT04AP (6,86 mg/L) e PT13MP (4,54 mg/L).

Para o ponto PT06DM é possível observar uma diferença significativa no mês de setembro, em que é registrada a maior concentração de nitrato para este ponto (8,83 mg/L), já neste mesmo mês, para o ponto PT15LM é registrada a menor concentração de nitrato (7,82 mg/L), situação que pode ser atribuída ao aumento da carga do aquífero neste período. O ponto NPT11TRE e o ponto NPT10FC não mostram variações significativas ao longo dos meses de monitoramento.

Com as análises feitas acima é possível notar que a variação da concentração de nitrato pode ter alguma influência da precipitação e da carga do aquífero, entretanto a correlação destas variáveis é muito baixa, como pode ser observada na Tabela 16.

Tabela 16 - Coeficiente de correlação (r) do nitrato com a precipitação e carga do aquífero.

Identificação dos poços	Nitrato x Precipitação		Nitrato x Carga do Aquífero	
	Coeficiente de determinação r^2	Coeficiente de correlação r	Coeficiente de determinação r^2	Coeficiente de correlação r
PT15LM	0,32	0,57	0,003	0,18
NPT07DB	0,07	0,26	0,003	0,18
PT01SP	0,40	0,63	0,17	0,41
PT04AP	0,04	0,20	0,08	0,29
PT18BF	0,67	0,82	0,13	0,36
NPT10FC	0,12	0,35	0,40	0,63
NPT14CM	0,39	0,63	0,12	0,35
PT06DM	0,24	0,50	0,05	0,22
PT13MP	0,33	0,58	0,001	0,04
NPT11TRE	0,33	0,58	0,87	0,93
PT12SF	0,66	0,81	0,22	0,47

Fonte: a autora.

Nota: $r = \pm \sqrt{r^2}$

De acordo com a Tabela 16, pode-se verificar que os únicos pontos em que a concentração de nitrato teve uma relação significativa com os parâmetros carga do aquífero e precipitação foram os pontos NPT11TRE ($r = 0,93$) e PT18BF ($r = 0,82$), respectivamente. Para os outros pontos o valor máximo do coeficiente de correlação (r) encontrado, foi de aproximadamente 0,6 para os pontos PT01SP e NPT14CM (precipitação) e NPT10FC (carga do aquífero). Com isso, é possível observar que outros fatores, além da precipitação e carga do aquífero, contribuem para variação do íon nitrato nas águas subterrâneas da região estudada, como problemas com a rede coletora de esgoto, existência de grandes quantidades de fossas sépticas, bem como problemas com a drenagem urbana, associada às deficiências do sistema de limpeza pública e atividades antrópicas exercidas nas proximidades dos poços.

7. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

➤ Validação do método cromatográfico

- O método de análise para a determinação dos BTEX utilizado nesta pesquisa apresentou boa capacidade em gerar dados confiáveis e consistentes, tendo em vista que os resultados dos parâmetros avaliados na etapa de validação mostrou-se seletivo, repetitivo, linear, com boa recuperação (70 a 110%) e baixos limites de detecção (0,01 a 0,08 µg/L) e quantificação (0,04 a 0,32 µg/L), ou seja, atendeu às determinações recomendadas nos guias de validação de procedimentos analíticos (Resolução - RE nº 899/2003 – ANVISA e DOQ-CGCRE-008/2007 – INMETRO).

➤ Concentração de BTEX nas águas subterrâneas

- Os compostos BTEX foram detectados em todos os poços de monitoramento, entretanto as concentrações encontradas foram de < LDM – 0,22 µg/L (benzeno), < LDM – 2,63 µg/L (tolueno), < LDM - 4,48 µg/L (etilbenzeno) e 0,02 – 2,00 µg/L (Xilenos), ou seja, muito abaixo dos VMP estabelecido na legislação vigente.

- As baixas concentrações de BTEX encontradas na região estudada podem estar ligadas a falta de condições favoráveis do meio (características do solo, a profundidade do lençol freático) em permitir que o contaminante atinja o aquífero; a localização dos poços utilizados para coleta da água subterrânea, em relação aos tanques de armazenamento de combustíveis, não indicavam uma posição estratégica para detectar, de forma rápida, vazamentos nos sistemas de abastecimento de combustíveis (tanques e tubulações); além da possibilidade da ocorrência de atenuação natural.

- O Etilbenzeno e o o-xileno foram os compostos que apresentaram as maiores concentrações ao longo das campanhas em todos os poços de monitoramento, em relação aos outros compostos estudados.

- Os pontos PT12SF e PT18BF são os poços que apresentaram as maiores concentrações de BTEX ao longo das campanhas realizadas. No primeiro é possível que o problema esteja associado à operação de abastecimento dos tanques de armazenamento de combustíveis.

- A atividade comercial varejista de revenda de combustíveis automotivos exerce uma pressão negativa na região estudada, e com o passar do tempo essa pressão pode exceder o limite da capacidade de suporte do meio o que pode levar a problemas mais graves, como o aumento das concentrações destes contaminantes e uma disseminação deles por uma área maior.

➤ Atenuação natural

- Dentre os poços monitorados apenas nos pontos PT12SF, PT18BF e PT13MP foi possível constatar provável ocorrência de atenuação natural. No ponto PT12SF a atenuação natural pode ter ocorrido inicialmente pela via aeróbica e depois, com a diminuição do oxigênio dissolvido no meio, pela via anaeróbia (nitrato redução). No ponto PT18BF houve um indicativo de atenuação via ferro redução, entretanto as outras características do meio, como pH, indicaram que essa não foi a principal via metabólica. No ponto PT13MP a ferro redução pode ter sido a principal via metabólica, tendo em vista as altas concentrações do subproduto metabólico F_2^+ encontradas, e a simultânea detecção de baixas concentrações dos BTEX, principalmente o benzeno em que ficou abaixo do limite de detecção do método, nos meses de detecção das maiores concentrações de ferro ferroso.

- Através da análise dos parâmetros ORP, oxigênio dissolvido e pH pode-se verificar que os processos de biodegradação dos BTEX, nesta região, tendem a ser por via aeróbia, utilizando o oxigênio dissolvido comoceptor final de elétrons e com a sua exaustão a tendência na área estudada é a ocorrência de atenuação pela via metabólica nitrato redução, tendo em vista a sua disponibilidade no aquífero da região em altas concentrações.

➤ Variação do nível estático (NE) e mapas potenciométricos

- A variação do nível estático pode ser influenciada diretamente pelas precipitações, quando considerado os dois períodos climáticos existentes na região (seco e chuvoso).

- A variação do nível da água na região, em relação ao volume de precipitação, comportou-se de forma diferente para os pontos estudados, isso pode ter ocorrido devido a alterações físicas na área do entorno aos poços, bem como as atividades exercidas nas suas proximidades.

- Os poços localizados mais próximos ao mar e, conseqüentemente, próximos à região hoteleira da cidade, apresentaram um rebaixamento considerável no volume do aquífero nos períodos de alta estação na cidade. Uma superexploração nesta área é preocupante, uma vez que pode ocorrer salinização no aquífero da região por intrusão marinha.

➤ Variação da concentração de nitrato

- O nitrato passou a ser um parâmetro importante neste estudo, em função das altas concentrações deste íon que foram detectadas nas amostras de água dos poços monitorados, as quais variaram de 81,78 mg/L (PT18BF) a 0,78 mg/L (PT06DM), além de seu significado ambiental. Em 73% dos 11 poços monitorados foram detectas concentrações de nitrato acima do valor máximo permitido na legislação vigente, como CONAMA 396/2008 e Portaria 2914/2011 – Ministério da Saúde (10mg/L).

- Em todos os pontos monitorados houve uma diferença no comportamento da variação das concentrações de nitrato, quando considerado os períodos chuvoso e estiagem.

- A localização dos poços teve influência direta na contribuição ou não da precipitação e carga do aquífero, no aumento ou diminuição do nitrato na área estudada. O ponto que apresentou maior coeficiente de correlação do nitrato com a precipitação foi PT18BF ($r = 0,82$) e com a carga foi o ponto NPT11TRE ($r = 0,93$), já nos pontos PT01SP e NPT14CM (precipitação) e NPT10FC (carga do aquífero) foi de, respectivamente, 0,6.

- A análise dos coeficientes de correlação permite considerar outros fatores, além da precipitação e carga do aquífero, que podem ter contribuído para a variação do íon nitrato nas águas subterrâneas da região estudada, como problemas com a rede coletora de esgoto, existência de grandes quantidades de fossas sépticas, bem como problemas com a drenagem urbana, associada às deficiências do sistema de limpeza pública, além de atividades antrópicas exercidas nas proximidades dos poços.

REFERÊNCIAS

APHA, AWWA, WPCF (1998) - **Standard methods for the examination of water and wastewater**. American Public Health Association e outras, washington, D.C. 193p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEA – ABAS. **Estudos Hidrológicos**. Disponível em: < http://www.abas.org/estudos_termos.php>. Acesso em: 23 mar. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Norma para Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento – Método de purga – NBR 15847**. Rio de Janeiro, 2010.

ATKINS, P. e Paula, J. **Físico-Química**. 7ª ed , v.1, ed. LTC, 7ª ed., 356 p., 2003.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Trad. Maria A. L. R. 2a ed. Porto Alegre: Bookman, p. 622,2002.

BARCELONA, M. J. Reproducible Well-Purging Procedures and VOC Stabilization Criteria for Ground -Water Sampling. *Ground Water*. V. 32, n. 1. p. 12-22. 1994.

BARTON, L.L. HAMILTON, W.A. **Sulphate-reducing Bacteria. Environmental and Engineered Systems**. Cambridge University Press. 2007.

BATISTA, C. T.; VERISSIMO, C.U.V. Vulnerabilidade geoambiental da região Metropolitana de Fortaleza: análise comparativa de dois métodos com enfoque a processos erosivos. **Geociênc. (São Paulo)**, vol.31, no.1, p.47-56, 2012.

BEZERRA, P.G. **Contaminação de águas subterrâneas por BTEX na Bacia do Rio Lucaia, Salvador, Bahia**. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Universidade Federal de Bahia, Salvador, BA, 2011.

BEZERRA, P.G *et al.* Validação de Método Cromatográfico Acoplado ao *Purge and Trap* para Análises Ambientais. **Cadernos de Geociências**, v. 8, n. 1, maio 2011.

BIGARELLA, J. J. **The Barreiras Gro DONAIRE up in Northeastern Brazil**. *An. Acad. Bras. Ci.* v. 47, (suplemento), p. 366-392, 1975.

BORGHETTI, N.R.B.; BORGHETTI, J.R.; ROSA FILHO, E.F. **Aquífero Guarani: a verdadeira integração dos países do Mercosul**. Fundação Roberto Marinho. Curitiba, 2004, p. 2014.

BOTTURA, J.A. Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento. **Apostila do curso AESAS (Associação de Empresas Solos e Águas Subterrâneas)**. São Paulo, fevereiro, 2009.

BRASI. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, Resolução RE nº 899, de 29/05/2003. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 02 jun. 2003.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 273/2000**. Estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2000.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 319/2002**. Dá nova redação a dispositivos da Resolução CONAMA no 273/00, de 29 de novembro de 2000, que dispõe sobre a prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2002.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 396/2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2008.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420/2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientados 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. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2009.

BRASIL. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. **Resolução nº 15/2001**. Estabelece diretrizes gerais para a gestão de águas subterrâneas. Brasília, 2001.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Manual de procedimentos de vigilância em saúde ambiental relacionada à qualidade da água para consumo humano**. Brasília, DF, 2006. 284p. Série A. Normas e Manuais Técnicos.

BRASIL. **Portaria do Ministério da Saúde Nº 2914, DE 12 DEZEMBRO DE 2011**. (Federal). Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. (D.O.: 14.12.2011).

CAVALCANTE, I.N. **Fundamentos Hidrogeológicos para a Gestão Integrada de Recursos Hídricos na Região Metropolitana de Fortaleza, Estado do Ceará.** 1998. 153 f. Tese (Doutoramento em Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo/USP, São Paulo, 1998. BRASIL.

CAVALCANTE, R.M. *et al.*, Development of a headspace-gas chromatography (HS-GC-PID-FID) method for the determination of VOCs in environmental aqueous matrices: Optimization, verification and elimination of matrix effect and VOC distribution on the Fortaleza Coast, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 96. P. 337-343, 2010.

CARNEIRO, F.A.; VASCONCELOS, S.M.S.; SILVA, C.M.S.V. Estudo hidrogeológico do morro Santa Terezinha, Fortaleza/CE: uma avaliação da poluição antrópica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 15., 2008, Natal-RN. **Anais...**São Paulo: Águas Subterrâneas, 2008. p. 3-4.

CARNEIRO, P.M. **Remoção de BTEX em biorreatores anaeróbios sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas.** 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2012. BRASIL.

CARVALHO, D.F.; SILVA, L.D.B. **Hidrologia.** Disponível em: <<http://www.ufrj.br/institutos/it/deng/leonardo/downloads/APOSTILA/HIDRO-Cap2-CH.pdf>>. Acesso em: 13 jun. 2015.

CEARÁ. Secretaria dos Recursos Hídricos – 1992 – Plano Estadual dos Recursos Hídricos. Fortaleza – CE, 4 v.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas – Norma 6410**, 1998.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Procedimento para Amostragem de Poços.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/documentos/S704.pdf>>. Acesso em: 09 out.2014.

CHEN, Y.D.; BARKER, J.F. GUI, L. **A strategy for aromatic hydrocarbon bioremediation under anaerobic conditions and the impacts of ethanol: A microcosm study.** Journal of Contaminant Hydrology, v. 96, n. 1–4, p.17–31. 2008.

CHIARANDA, H.S. **Volatilização dos Compostos BTEX em Ambientes Subsuperficiais Contaminados com Gasolina e Etanol: Comparação entre Concentrações Medidas e Simuladas**. 2006. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006. BRASIL.

CHRISTENSEN, T.H.; BJERG, P.L.; BANWART, S.A.; JAKOBSEN, R.; HERON, G.; ALBRECHTSEN, H. Characterization of Redox Conditions in Groundwater Contaminant Plumes. **Journal of Contaminant Hydrology**. v.45, p.165-241, 2000.

CLEAN ENVIRONMENT BRASIL. **Manual de procedimento de purga por baixa vazão com equipamentos MicroPurge Basics**. Disponível em: <<http://www.clean.com.br/site/wp-content/uploads/2010/01/Guia-Amostragem-de-%C3%81gua-Subterr%C3%A2nea-Paulo.pdf>> Acesso em: 05 out. 2014.

CLEARY, R. W. **Águas Subterrâneas**. Flórida. USA. 2007. 117 p.

COLLINS, C. H; BRAGA, G. L; BONATO, P.S. **Fundamentos de Cromatografia**. 3ª ed. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2006.

CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, P. J. J. Natural biorremediation perspective for BTX – contaminated groundwater in Brazil: Effect of ethanol. **Wat. Sci. Tech.** v. 34, n. 7-8, p. 311-318, 1996.

COSTA, A. F.U & COSTA, R.T. 2004 – Imageamento Elétrico Bidimensional - Relatório Final - Mina de Manganês do Azul.60p

COSTA, A.H.R.; NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X. Biorremediação das águas subterrâneas impactadas por gasolina e etanol com o uso de nitrato. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, N° 2, p. 265-274, 2009.

DONAIRE, P.P.R. **Tratamento de Água Subterrânea Contaminada por BTEX utilizando fotocatalise heterogênea**. 2007. 93 f. Tese (Doutorado em Ciências), Departamento de Química Analítica, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas. 2007.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA – U.S. **Assessing UST corrective action technologies: early screenig of clean-up technologies for the saturated zone**. [S. l.]: USEPA, 1990. (EPA/600/2-90/027).

EPA - U. S. - *Environmental Protection Agency. Assessing ust corrective action Technologies: Early screening of clean – up Technologies for the saturated.* EPA/600-2-90/027, 1990. Boston, Massachusetts.

FARIAS, M.M.F. **Transporte de Etanol e Compostos Monoaromáticos do Solo para a Água Subterrânea em Experimentos de Campo.** 2011. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2011. Brasil.

FERNANDES, M.; CORSEUIL, H.X. **Atenuação Natural de Hidrocarbonetos em um Aquífero Contaminado com Gasolina com Etanol.** Disponível em: <http://rema.ufsc.br/wp-content/uploads/2014/10/2001_congres_FERNANDES-et-al.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2015.

FIRMINO, P.I.M. **Tratamento anaeróbio e microaróbio de águas sintéticas contaminadas por BTEX.** 2013. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2013.

FUNDAÇÃO CEARENSE DE METEOROLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS – FUNCEME. **Séries históricas de Chuvas do Posto Pluviométrico PICI.** Disponível em:<http://www.funceme.br/produtos/script/chuvas/Download_de_series_historicas/downloadHistoricos/postos/363.txt>. Acesso em: 15 mar. 2015.

GEBARA, S.S; RÉ-POPPI, N; NASCIMENTO, A.L.C.S. Métodos para Análises de Hpa e Btex em Águas Subterrâneas de Postos de Revenda de Combustíveis: Um Estudo de Caso em Campo Grande, Ms, Brasil. **Química Nova**, Vol. 36, No. 7, P. 1030-1037, 2013.

GOMES, D.F.; FRISCHKORN, H. Aspectos da hidrodinâmica do aquífero aluvial do rio Jaguaribe, em Limoeiro do Norte – Ceará. *Águas Subterrânea*, v. 23, n. 01, p. 45-68, 2009.

GOOGLE, *Programa Google Earth*, 2015.

HELENO, F. F *et al.* Otimização e Validação de Métodos Analíticos para determinação de BTEX em água utilizando extração por *Headspace* e Microextração em Fase Sólida. **Química Nova**, v 33, Nº 2, p. 329-336, 2010.

HIRATA, R.; ZOBY, J.L.G.; OLIVEIRA, F.R. Águas Subterrâneas: Reserva Estratégica ou Emergencial. In: BICUDO, C.E.M.; TUNDISI, J.G.; SCHEUENSTUHL, M.C.B. (Org.). **Águas do Brasil: Análises Estratégicas**. São Paulo: Instituto Botânica, 2010. p. 149-161.

INCA (INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER). Câncer no estômago. Disponível em: <http://www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=329> . Acesso em: 25 jan. 2016.

Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará – IPECE. **Perfil Básico Municipal 2014 de Fortaleza**. Disponível em: <http://www.ipece.ce.gov.br/publicacoes/perfil_basico/pbm-2014/Fortaleza.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2015.

Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará – IPECE. **Os Recursos Hídricos do Ceará: Integração, Gestão e Potencialidades**. Cleyber Nascimento de Medeiros, Daniel Dantas Moreira Gomes, Emanuel Lindemberg Silva Albuquerque, Maria Lúcia de Brito Cruz. (Organizadores). Fortaleza: IPECE, 2011. p. 268.

Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará – IPECE. **Mapa de localização geográfica, dimensões e limites do Estado do Ceará**. Disponível em: <<http://www2.ipece.ce.gov.br/atlas/capitulo1/11/111x.htm>>. Acesso em: 10 jul. 2015.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Ambiental (INMETRO). **DQO-CGCRE-0008: Orientação sobre validação de métodos analíticos**, Rio de Janeiro-RJ: Coordenação Geral de Acreditação, 2003.

KENNEDY, L.G., J.W. EVERETT, T. DEWERS, W. PICKINS, AND D. EDWARDS. Application of mineral iron and sulfide analysis to evaluate natural attenuation at fuel contaminated site. **J. Environ. Eng.** v.125, n.1, p. 47-56, 1999.

KOOPEN, W. 1948. **Climatologia, com um estudo de los clima de la Tierra**. México, FCE.

KUBOTA, T. **Contribuição À Química dos Compostos Voláteis dos Frutos do Nordeste: *Hancornia Speciosa* Gomes**. 2007. 143f. Dissertação (Mestrado em Química) – Núcleo de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, 2007.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993.

LANÇAS, F.M. **Extração em Fase Sólida – SPE**. São Carlos – SP: Rima, 2004.

LEAL, A S., **As Águas Subterrâneas no Brasil. O Estado das Águas no Brasil.** ANEEL,SIH,MMA,SRH Brasília- DF.2000

LIMA, C. C. U. de. **Caracterização sedimentológica e aspectos do Grupo Barreiras no litoral sul do estado da Bahia.** 141 f. 2002. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

LIMA, K.M.G. **Sensores Ópticos e Instrumentação para Determinação de Contaminantes em Águas.** 2009 147f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2009.

LOPES, V.S.M. **Avaliação Preliminar da Contaminação por BTEX, em Água Subterrânea de Poços Tubulares, no Município de Natal/RN.** 2011. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo) – Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011. BRASIL.

LWA Landesamt für Wasser und Abfall, Nordrhein Westfallen, Düsseldorf, 1989.

MABESOONE, J. M.; CAMPOS, E.; SILVA, A.; BEURLIN, K. Estratigrafia e origem do Grupo Barreiras em Pernambuco, Paraíba e Rio Grande do Norte. **Rev Bras Geoc.**, v. 2, p. 173-190, 1972.

MARCHETTI, M.D. **Tratamento de águas subterrâneas contaminadas com BTEX utilizando processo oxidativo de Fenton.**2009. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MARIANO, A.P. Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminadas com óleo diesel. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

MARTELLI, G.V. **Monitoramento da flutuação dos níveis de água em aquíferos freáticos para avaliação do potencial de recarga em área de afloramento do sistema aquífero Guarani em Cacequi – RS.** 2012. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Santa Maria – RS. Santa Maria - RS, 2012. BRASIL.

MAUS, V.W. **Modelagem computacional aplicada ao transporte de contaminantes em águas subterrâneas.** 2011. 99 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional) –

Curso de Pós – Graduação em Modelagem Computacional, Universidade Federal de Juiz de Fora – MG, Juiz de fora, 2011.

MAZZUCO, L.M. **Atenuação Natural de Hidrocarbonetos aromáticos em Aquíferos Contaminados com Óleo Diesel**. 2004. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004. BRASIL.

MEIRA, J.C.R. **Avaliação da Relação entre a Ocupação do Solo e a Qualidade Físico-química e Microbiológica do Aquífero Guarani em Mineiros (GO)**. 2014. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) – Curso de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2014. BRASIL.

MELQUIADES, R. A.; LOBO, I.; GUEDES, C. L. B.; PINTO, J. P. Análise de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em solos por headspace e cromatografia gasosa/detector de ionização de chama. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v.27, n.2, p.113-120, 2006.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. **Águas Subterrâneas: um recurso para ser conhecido e protegido**. Brasília, 2007. 40 p.

MOURA-FÉ, M.M. Barreiras: série grupos ou formação?. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v.7, n.6, p.1055-1061, 2014.

PEDROSA, T. R. M. A. M. **Caracterização de Plumas Contaminantes de Hidrocarbonetos em Postos de Abastecimento em Fortaleza, Usando o Método Eletromagnético Radar de Penetração do Solo (GPR)**. 2004. 135 f. Dissertação de Mestrado em Geologia, Centro de Ciências, UFC, Fortaleza, 2004.

Petrobrás Distribuidora S.A. – **Gasolina** –Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/gasolina!/ut/p/c504/wps/wcm/connect/portal+de+conteudo/produtos/automotivos/gasolina/composicao+da+gasolina>>. Acesso em: 19 maio 2014.

QUESADO JR.,N.; CAVALCANTE, I.N. **Hidrogeologia do Município de Fortaleza, Ceará – Brasil**. In: 1ST JOINT WORLD CONGRESS ON GROUNDWATER, 2000, Fortaleza. Anais do 1st Joint World Congress on Groundwater. 2000. v.1. p.1-18.

REINHARD, S.; SHANG, P.; KITANIDIS, E.; ORWIN, G.; HOPKINS, D.; LEBRO, A. In Situ BTEX Biotransformation under Enhanced Nitrate- and Sulfate-Reducing Conditions. **Environ. Sci. Technol.** n.31, p.28-36, 1997.

RESENDE A.V. Agricultura e qualidade da água: contaminação da água por nitrato. Editora EMBRAPA, Planaltina, 2002.

RIBANI, M. et al., Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n° 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, J. A. P. **Características Hidrogeológicas e Hidroquímicas da faixa costeira leste da região metropolitana de Fortaleza – Ceará**. 2001. 122 f. Dissertação de mestrado. Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza – CE, Fortaleza, 2001.

RIBEIRO, J.P.M *et al.* Análise da recarga no sistema aquífero granular e fissural na área do campus ampulha da Universidade Federal de Minas Gerais. **Geonomos**, v. 22, n° 2, p. 28-43, 2014.

SANTOS, G.C. **Avaliação da contaminação por BTEX nas águas de poços da região Metropolitana do Recife, resultante de vazamentos de postos de combustíveis**. 2008. 152 f. Dissertação. (Mestrado em Tecnologia Ambiental), Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP OS, Recife, 2008.

SCHNEIDER, J.B. *et al.* **Caracterização de águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos como etapa inicial para sua remediação**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26, 2011, Porto Alegre – RS.

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

SCHWARTENZBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEM, D.M. Environmental Organic Chemistry. New York: Jhon Wiley & Sons, Inc.. 1993. 681 p.

Secretaria Executiva Regional do Centro de Fortaleza – SERCEFOR. **Regional Centro**. Disponível em: <<http://www.fortaleza.ce.gov.br/regionais/regional-centro>>. Acesso em: 27 jul. 2015.

SERBENT, M.P. **Influência do Etanol e do Sulfato na Biodegradação de Compostos aromáticos em Águas Subterrâneas Contaminadas com Misturas de Combustíveis**. 2012. 192 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. BRASIL.

SILVA, L.C.M.; BROTO, M.E. **Nitrato em água: ocorrência e consequência**. Escola Superior de Química, Faculdade Oswaldo Cruz, São Paulo-SP. Disponível em: <<http://www.creasp.org.br/biblioteca/wp-content/uploads/2014/09/Nitrato-em-agua-1.doc>>. Acesso em: 02 maio 2015.

SILVA, P.C.A. **Reserva Hídrica: Aquífero Guarani e Seu Uso Sustentável**, 2011. 80f. Monografia (Especialização em Legislação e Políticas Públicas) – Programa de Pós-Graduação do Centro de Formação, Treinamento e Aperfeiçoamento da Câmara dos Deputados/Cefor, Brasília, 2011.

SILVA, R. L. B. **Contaminação de poços rasos no bairro Brisamar, Itaguaí, RJ, por derramamento de gasolina: concentração de BTEX e avaliação da qualidade da água consumida pela população**. 2002. 182 f. Dissertação (Doutorado em Ciências da Saúde pública) – Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2002.

SOLOMOS, T.W.G; FRYHLE, C.B. **Química Orgânica**. Tradução de Robson Mendes Matos, Rio de Janeiro: LTC, 2005. 715 p.

SORIANO JR, R.; REIS, F.A.G.V. Análise comparativa entre métodos de amostragem de águas subterrâneas. Eng. ambient. - Espírito Santo do Pinhal, v. 2, n. 1, p. 149-167, jan/dez 2005.

TAJRA A.A. **Aspectos Técnico-Construtivos dos Poços Tubulares e a Legislação Pertinente. Área Piloto de Fortaleza - Ceará**. 2001. 106 f. (Dissertação de Mestrado), UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, Fortaleza, 2001.

TIBURTIUS, E.R.L.; ZAMORA, P.P. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

USEPA. RCRA Ground-Water Monitoring: Draft Technical Guidance, PB93-39350, 1992.

VALENTE, A.L.P; AUGUSTO, F. Microextração por Fase Sólida. **Química Nova**, v.23, n. 4, p. 523-530, 2000.

VASCONCELOS, S. M. S. **Recarga do Aquífero Dunas/Paleodunas, Fortaleza-CE**. (Tese de Doutorado). 1999. 90 f. Universidade de São Paulo. 1999.

VESILIND, P. A.; MORGAN, S. M. *Introdução à engenharia ambiental*. São Paulo: Cengage Learning, 2013.

VIEIRA, F.C.S. **Toxicidade de Hidrocarbonetos Monoaromáticos do Petróleo sobre *Metamysidopsis elongata atlântica* (Crustacea: Mysidacea)**. 2004. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

VILAS BOAS, G. S. **Sedimentos terciários e quaternários do interior**. In: TEXTO explicativo para o mapa geológico do Estado da Bahia. Salvador: Secretaria da Indústria, Comércio e Mineração: Superintendência de Geologia e Recursos Minerais, 1996.

VILAS BOAS, G. S.; SAMPAIO, F. J.; PEREIRA, A. M. S. The Barreiras Group in the northeastern coast of the State of Bahia, Brasil: depositional mechanisms and processes. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 73, n. 3, p. 417-427, 2001.

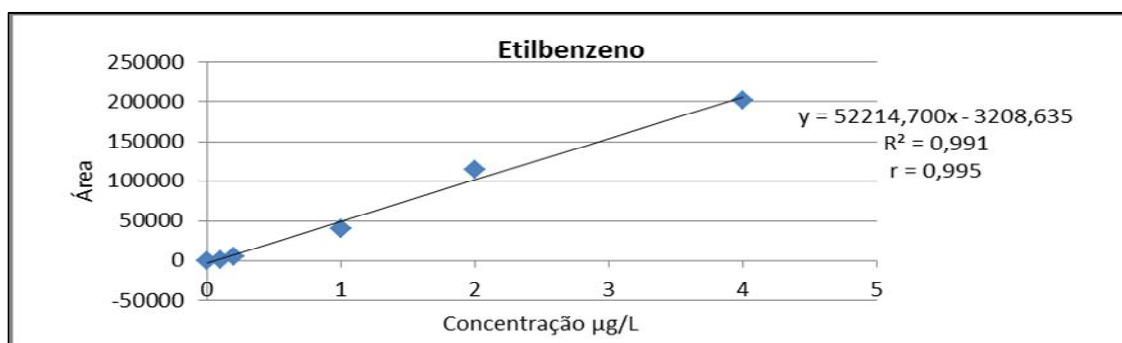
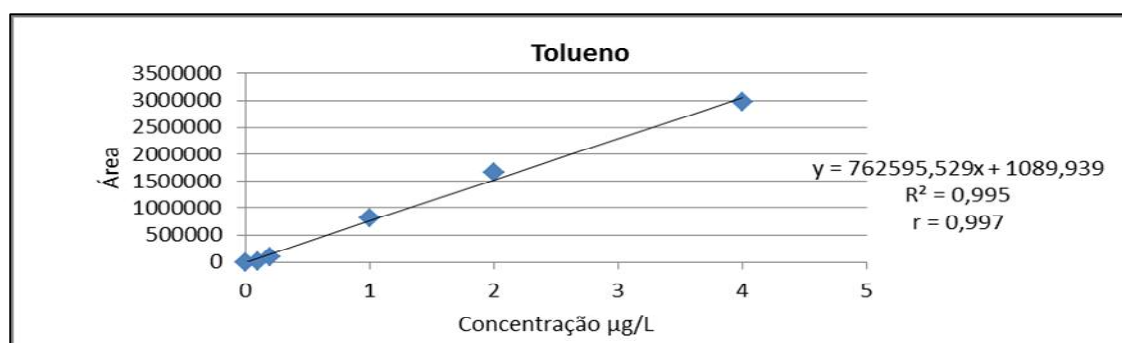
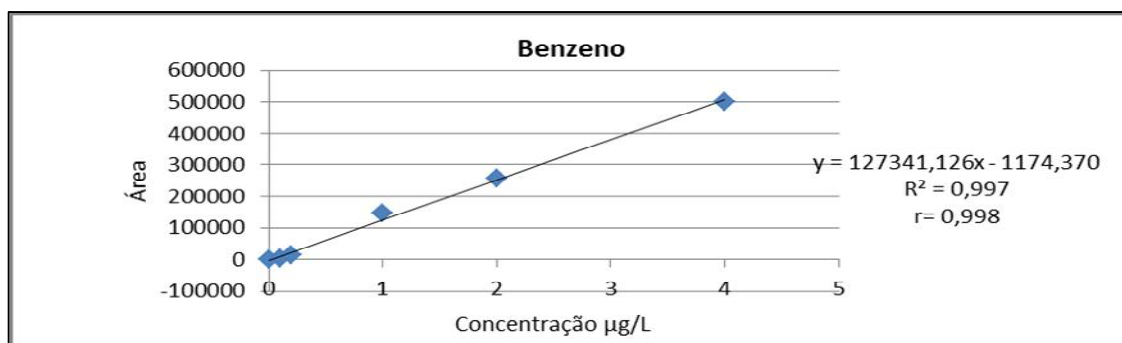
WEBER, B.D.; SANTOS, A.A. Utilização da biorremediação como ferramenta para o controle da degradação ambiental causada pelo petróleo e seus derivados. **Revista Engenharia Ambiental** – Espírito Santo do Pinhal, v. 10, n. 1, p. 114-133, 2013.

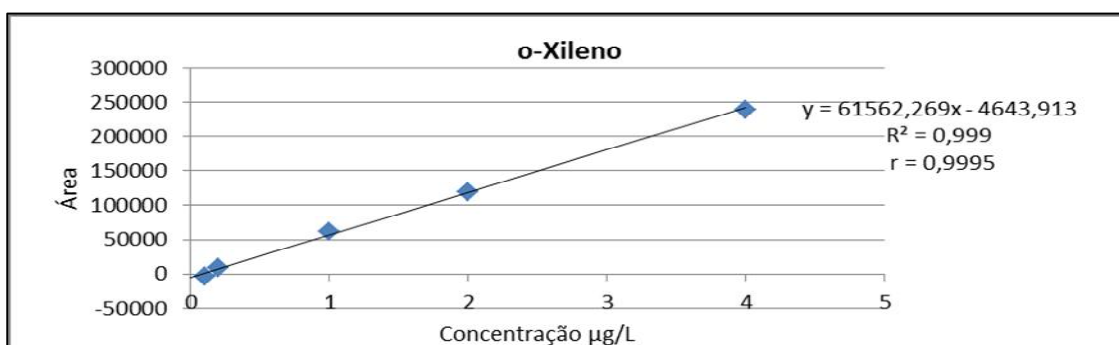
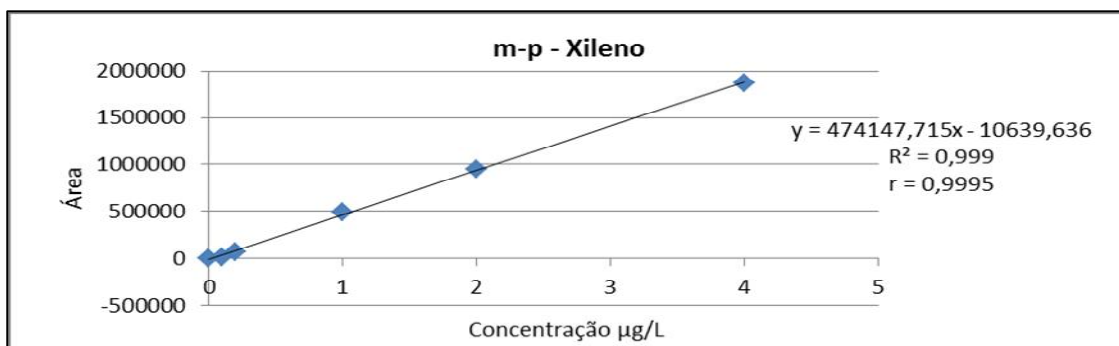
WEINER, J.M.; LAUCK, T.S.; LOVLEY, D.R. Enhanced Anaerobic Benzene Degradation with the Addition of Sulfate. **Bioremediation Journal**, v. 2, n. 3–4, p. 159–173. 1998.

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

APÊNDICE

APÊNDICE A - Gráfico das curvas de calibração para os compostos BTEX.





Fonte: a autora

ANEXO

ANEXO A - Lei Estadual nº 12.621, de 26 de agosto de 1996.

Leis Estaduais

Lei Nº 12.621, de 26 de Agosto de 1996 (DOE - 20.09.96).

O GOVERNADOR DO ESTADO DO CEARÁ

Faço saber que a Assembléia Legislativa decretou e eu sanciono a seguinte Lei:

Art. 1º - Toda a instalação de tanques subterrâneos de armazenagem de combustíveis automotivos deve, obrigatoriamente, ser realizada segundo normas técnicas expedidas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT.

Art. 2º - As medições de volume dos tanques subterrâneos de combustíveis deverão ser executadas através de régua calibrada, própria para este fim, ou outro dispositivo equivalente aprovado pelo Instituto Nacional de Metrologia - INMETRO. A utilização da régua implica na associação da tabela de arqueação de cada tanque.

Art. 3º - Os postos de serviços farão o controle de inventário de cada tanque, registrando no Livro de Movimento de Combustíveis (LMC), como previsto em Portaria do Departamento Nacional de Combustível - DNC.

Art. 4º - Todos os postos de serviços que executem lavagem de veículos devem possuir caixa separadora de água e óleo, conforme normas da ABNT.

Art. 5º - Todos os tanques que vierem a ser substituídos deverão atender às disposições constantes nesta Lei.

Art. 6º - Os postos de serviços que forem construídos a partir da vigência desta Lei, ficarão obrigados a adotar as medidas nela contidas, observando o seguinte:

§ 1º - O tanque deverá possuir, no mínimo, um acesso ao seu interior, tal que permita a inspeção por técnico especializado, sem que seja necessário qualquer serviço de corte em sua estrutura, atendendo a norma da ABNT.

§ 2º - Planta de situação e detalhes das instalações subterrâneas, dos sistemas de retenção de resíduos oleosos.

§ 3º - o tanque deverá estar protegido externamente por revestimento que não permita o ataque da corrosão ou por um sistema que inclui revestimento associado à proteção catódica, conforme as normas da ABNT ([1]).

§ 4º - A boca de recebimento de produto do tanque deve possuir adaptador de resgate rápido, para que o abastecimento só possa ser feito através do sistema tipo descarga selada, de modo que não seja possível o transbordamento durante o seu abastecimento ([2]).

§ 5º - As tubulações ligadas ao tanque devem possuir proteção contra corrosão, idêntica ou compatível com a usada no tanque ([3]).

§ 6º - A bomba de sucção deve possuir válvula de retenção junto a entrada de produto, alinhando-se sua utilização na extremidade da tubulação no interior do tanque, evitando-se assim, que, na falta de estanqueidade de tubo, ou produto vaze para o solo ([4]).

§ 7º - Deverá haver poços de inspeção ou qualquer outro sistema de detecção de vazamentos, independentemente do Livro de Movimentação de Combustível - LMC. A quantidade de poços de inspeção deve ser de tal forma dimensionada, que seja possível detectar um vazamento em qualquer tanque ou tubulação do sistema de abastecimento de combustível, num mínimo de 03 (três) ([5]).

§ 8º - Possuir sistema de drenagem de águas contaminadas com combustíveis, óleos ou graxas, independente do uso da drenagem pluvial ou de águas servidas. Esse sistema deverá separar a água dos demais contaminantes referidos ([6]).

§ 9º - Toda instalação elétrica em locais onde possa haver presença de vapores inflamáveis deve atender as normas da ABNT ([7]).

Art. 7º - Os postos de serviços, construídos antes da vigência desta Lei, ficarão obrigados a instalar os equipamentos de proteção ao meio ambiente, na ocasião das reformas que incluam a substituição das instalações subterrâneas, respeitando o prazo máximo de 03 (três) anos.

Art. 8º - O controle e a fiscalização da proteção ambiental nos postos de serviços serão realizados pela Superintendência Estadual do Meio Ambiente - SEMACE ([8]).

Art. 9º - Todos os postos de serviços deverão ser licenciados anualmente pela SEMACE, que inclusive autorizará ou não o seu funcionamento.

Art. 10 - os postos de serviços deverão exibir em local a ser visto com facilidade placa onde se comprove o licenciamento da SEMACE.

Art. 11 - As infrações a Lei n.º 12.621, de 26 de agosto de 1996, serão classificadas em leves, graves e gravíssimas, levando-se em consideração as circunstâncias atenuantes e agravantes, a seguir discriminadas ([9]):

I. Constituem circunstância atenuantes:

- a) Ter bons antecedentes com relação às disposições legais relativas à defesa do meio ambiente;
- b) Ter procurado, de modo efetivo e comprovado, evitar ou atenuar as conseqüências danosas do fato, ato ou omissão;
- c) Comunicar imediatamente à SEMACE a ocorrência de fato, ato ou omissão, que coloque ou possa colocar em risco o meio ambiente;
- d) Ter colaborado com os agentes encarregados da fiscalização e do controle ambiental;
- e) Ser infrator primário e a falta cometida pouco significativa para o meio ambiente.

II. Constituem circunstâncias agravantes:

- a) Ter o agente cometido anteriormente infração à legislação ambiental;
- b) Prestar informações inverídicas, alterar dados técnicos ou documentos;
- c) Procrastinar o atendimento dos agentes credenciados da SEMACE, por ocasião de inspeção à fonte de poluição ou degradação ambiental;
- d) Deixar de comunicar de imediato à SEMACE a ocorrência de fato, ato ou omissão, que coloque ou possa colocar em risco o meio ambiente;
- e) Ter a infração conseqüências graves para o meio ambiente ou cause risco ou dano à saúde pública;
- f) Os efeitos da infração terem atingido áreas de unidade de proteção ambiental ou comprometido a integridade dos recursos hídricos ou, ainda, recursos ambientais de ecossistemas litorâneos.
- g) Deixar de atender, de forma reiterada, as exigências da SEMACE.

Art. 12 - A inobservância das disposições contidas nesta Lei sujeitará os infratores às seguintes penalidades ([10]):

I. Advertência;

II. Multa (simples ou diária), de 50 (cinquenta) a 15.000 (quinze mil) vezes o valor nominal da Unidade Fiscal de Referência - UFIR, divulgada pelo Governo Federal na data de infração;

III. Embargo;

IV. Interdição definitiva ou temporária;

V. Perda ou restrição de incentivos e benefícios fiscais concedidos pelo Poder Público Estadual;

VI. Perda ou suspensão de participação em linhas de financiamento em estabelecimentos estaduais de crédito.

§ 1º - As penalidades previstas nos incisos III e VI deste artigo poderão ser aplicadas sem prejuízo das indicadas nos incisos I e I do mesmo artigo ([11]);

§ 2º - Sem obstar-se a aplicação das penalidades previstas neste artigo, é o poluidor obrigado, independente da existência de culpa a indenizar ou reparar os danos causados ao meio ambiente e a terceiros, afetados por sua atividade ([12]);

§ 3º - Na aplicação das multas de que trata o inciso II deste artigo, serão observados os seguintes limites ([13]):

I. De 50 (cinquenta) a 3.000 (três mil) vezes o valor nominal da UFIR na infrações leves;

II. De 3.001 (três mil e um) a 10.000 (dez mil) vezes o valor nominal da UFIR nas infrações graves;

III. De 10.001 (dez mil e um) a 15.000 (quinze mil) vezes o valor nominal da UFIR na infrações gravíssimas.

§ 4º - Nos casos de reincidência, a multa (simples ou diária) poderá ser aplicada pelo valor correspondente ao dobro da anteriormente imposta ([14]).

§ 5º - Caracteriza-se reincidência quando o infrator cometer nova infração, poluindo ou degradando o mesmo recurso ambiental, ar, água, solo ou subsolo poluído ou degradado pela infração anterior ou, ainda, não ter sanado a irregularidade constatada após o decurso do prazo concedido ou prolongado para sua correção ([15]).

§ 6º - Nos casos em que a infração for continuada, poderá a autoridade competente impor multa diária nos mesmos limites e valores estabelecidos no parágrafo sexto deste artigo ([16]).

§ 7º - A multa diária cessará quando corrigida a irregularidade, porém não ultrapassará o período de 30 (trinta) dias ocorridos, contados da data de sua imposição ([17]).

§ 8º - As multas poderão ter sua exigibilidade suspensa quando o infrator, por termo de compromisso aprovado pela autoridade ambiental que aplicou a penalidade, se obrigar à adoção de medidas específicas para cessar e corrigir a poluição ou degradação ambiental ([18]).

§ 9º - As penalidades de interdição, temporária ou definitiva, serão aplicadas nos casos de perigo iminente à saúde pública e, a critério da SEMACE, nos casos de infração continuada, implicando, quando for o caso, na cassação ou suspensão das licenças de que trata o artigo 11 desta Lei ([19]).

§ 10 - A penalidade de Embargo será aplicada no caso de atividade, obra ou empreendimentos executados sem a licença ambiental ou em desacordo com a licença concedida quando sua permanência contrariar as disposições desta Lei, do seu regulamento e das normas dela decorrentes ([20]).

Art. 13 - Esta Lei entrará em vigor na data de sua publicação, revogadas as disposições em contrário.

PALÁCIO DO GOVERNO DO ESTADO DO CEARÁ, em Fortaleza, aos 26 de agosto de 1996.

TASSO RIBEIRO JEREISSATI

Governador do Estado

[1] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[2] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[3] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[4] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[5] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[6] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[7] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[8] - Nova redação dada pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[9] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[10] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[11] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[12] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[13] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[14] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[15] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[16] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[17] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[18] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[19] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97

[20] - Acrescenta dispositivo dado pela Lei n.º 12.703, de 19 de junho de 1997 - DOE de 30.06.97