



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA: PETRÓLEO E MEIO**  
**AMBIENTE - POSPETRO**

**PAULA GIMENEZ BEZERRA**

**CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR BTEX NA**  
**BACIA DO RIO LUCAIA, SALVADOR, BAHIA**

Salvador  
2011

**PAULA GIMENEZ BEZERRA**

**CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR  
BTEX NA BACIA DO RIO LUCAIA, SALVADOR, BAHIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Joil José Celino

Co-orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Karina Santos Garcia

Salvador  
2011

TERMO DE APROVAÇÃO

PAULA GIMENEZ BEZERRA

CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR  
BTEX EM SALVADOR, BAHIA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Joil José Celino - Orientador  
Livre Docente e Doutor em Geologia Regional. pela UnB  
UFBA

Iara Brandão de Oliveira  
Doutor em Environmental Engineering pela University of Michigan  
UFBA

Mário Takayuki Kato  
Doutor em Tecnologia Ambiental pela WAU  
UFPE

Sérgio Luis Costa Ferreira  
Doutor em Química pela PUC-Rio  
UFBA

Salvador, 7 de fevereiro de 2011

Dedico este trabalho a toda minha família, Sandra, João, Luiza e Kiko, sem vocês eu não seria nada. Amo vocês!

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por todas as minhas conquistas, pela minha vida.

Obrigada a toda minha família, sem vocês eu nunca teria chegado onde cheguei. Obrigada, meu amor, por todo apoio e por sempre estar ao meu lado. Amo muito vocês!!

A Capes e Fapesb pelo apoio financeiro.

A Joil e Karina, por toda orientação e todo tempo perdido comigo!

Agradeço a todos do NEA, em especial Milena, sem você não teria feito metade desse trabalho; a Marcos, Sarah, Gisele, Zag, Taty e Ace, por toda colaboração, todo trabalho braçal e mental que fez o trabalho chegar ao fim!

Ao Prof. Sérgio Nascimento, por toda ajuda e contribuição.

A Magno, por todas as dúvidas tiradas, pessoalmente e pelo telefone, não importasse o quão idiotas elas fossem...

A todos os prof. do POSPETRO, pela contribuição e aprendizagem.

Agradeço enormemente a todos que direta ou indiretamente participaram desse trabalho e desse momento na minha vida.

Obrigada por tudo! Mas ainda vou precisar de muita ajuda... \o/

"Que eu consiga alcançar estrelas e tenha a sabedoria de guardá-las, para as situações de escuridão absoluta. Que quando nada mais parecer dar certo e a esperança tiver ficado para trás, corroída pelas traças na gaveta do esquecimento, eu invente. Que a raiva não me cegue. Que o medo não me trave. Que a liberdade não me assuste. E que nunca, jamais, em tempo algum, eu deixe de acreditar. Amém!"  
(Duda Araújo)

## RESUMO

Com o objetivo de se determinar os compostos voláteis BTEX em águas subterrâneas de postos de gasolina, foi implantado o método de determinação de compostos voláteis por *purge and trap* e espectrometria de cromatografia de massa (GC-MS), EPA 8260C e 5030C. A validação do método foi realizada através do estudo de seletividade, linearidade, sensibilidade, exatidão, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e robustez. A curva de calibração varia de 2 a 200  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com valores de recuperação dentro de um intervalo 70 a 120%, com precisão de 20%. Para se investigar a contaminação do aquífero da bacia do Rio Lucaia, Salvador, Bahia, por compostos derivados de petróleo devido a vazamentos de tanques combustíveis, foi determinada em amostras de águas subterrâneas, as concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), sulfato nitrato e ferro (II). A concentração de BTEX variou de 0,2-185,7  $\mu\text{g/L}$  nas águas subterrâneas e as concentrações de sulfato, nitrato e ferro (II) foram correlacionados com os níveis de BTEX e sua degradação natural. Apenas em dois pontos foram observados os níveis de BTEX muito acima do permitido pelo CONAMA, as outras foram abaixo do LD ou não foram detectadas. Uma segunda coleta foi realizada, verificando-se a redução do teor de BTEX nos pontos amostrais da Bacia do rio Lucaia em até 82%. Os valores de nitrato, sulfato e ferro (II) foram relacionados nas duas campanhas observando-se a provável degradação natural dos compostos tendo como aceptores preferenciais o nitrato e o ferro (III), bem como a não dispersão da contaminação em níveis críticos para a população. O trabalho apresentado faz parte do projeto "Contaminação de Águas Subterrâneas por Derivados de Petróleo e Etanol oriundos de Postos de Distribuição na Região Metropolitana de Salvador: Subsídios para a Remediação Ambiental." Aprovado no Edital 05/2007 pelo termo de outorga FAPESB – UFBA nº 8657 sobre os auspícios do Núcleo de Estudos Ambientais do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia.

**Palavras-chave:** BTEX; água subterrânea; cromatografia gasosa.

## Abstract

With the aim of determining the volatile compounds BTEX in groundwater from gas stations, was implemented the method for the determination of volatile compounds by purge and trap and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS ), EPA 8260C and 5030C. The method validation was performed through the study of selectivity, linearity, sensitivity, accuracy, precision, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and robustness. The calibration curve ranges from 2 to 200  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , with recovery values within a range from 70 to 120%, with 20% of precision. To investigate the contamination of the aquifer basin of Rio Lucaia, Salvador, Bahia, of compounds derived from oil due to leaks from fuel tanks, was determined in samples of groundwater, the concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX), sulfate, nitrate and iron (II). The concentration of BTEX ranged from 0.2 to 185.7  $\mu\text{g/L}$  in groundwater and the concentrations of sulfate, nitrate and iron (II) were correlated with levels of BTEX and its natural degradation. Only two spots were observed in the levels of BTEX far above those permitted by CONAMA, the others were below the LD or were not detected. A second test was conducted, which found a reduction in the amount of BTEX in the sampling points of river basin Luca up to 82%. The values of nitrate, sulfate and iron (II) were listed on two campaigns which revealed the possible natural degradation of compounds having preferred as acceptors nitrate and iron (III), and the non-dispersal of contamination on critical levels for the population. The work presented is part of the project "Groundwater Contamination by Petroleum and Ethanol derived from distribution stations in the Metropolitan Region of Salvador: Grants for Environmental Remediation." Accepted in the announcement by the term of grant05/2007 FAPESB - UFBA No 8657 on the auspice of the Núcleo de Estudos Ambientais do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia.

**Keywords:** BTEX; groundwater; gas chromatography.

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>APRESENTAÇÃO .....</b>   | <b>9</b>  |
| <b>CAPÍTULO 1 .....</b>   | <b>10</b> |
| 1 - INTRODUÇÃO .....  | 10        |
| 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....  | 12        |
| <b>2.1 LOCALIZAÇÃO / ASPECTOS CLIMÁTICOS.....</b>   | <b>12</b> |
| <b>2.2 GEOLOGIA E GEOMORFOLOGIA LOCAL.....</b>  | <b>15</b> |
| <b>2.3 CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA .....</b>  | <b>18</b> |
| <b>2.4 COMPOSTOS VOLÁTEIS E OS POÇOS COMBUSTÍVEIS.....</b>  | <b>19</b> |
| <b>2.5 AMOSTRAGEM .....</b>   | <b>21</b> |
| <b>2.6 VALIDAÇÃO .....</b>  | <b>23</b> |
| <b>2.7 ATENUAÇÃO NATURAL .....</b>  | <b>24</b> |
| 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....  | 25        |
| <b>CAPÍTULO 2 .....</b>   | <b>30</b> |
| VALIDAÇÃO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO ACOPLADO AO <i>PURGE AND TRAP</i> PARA ANÁLISES AMBIENTAIS.....  | 30        |
| <b>CAPÍTULO 3.....</b>  | <b>47</b> |
| INDICADORES GEOQUÍMICOS DE CONTAMINAÇÃO POR COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO NORDESTE DO BRASIL: UM ESTUDO DE CASO ..... | 47        |
| <b>CAPÍTULO 4.....</b>  | <b>66</b> |
| ATENUAÇÃO NATURAL DOS CONTAMINANTES BTEX EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO NORDESTE DO BRASIL.....   | 66        |
| <b>CONCLUSÃO .....</b>  | <b>78</b> |
| RECOMENDAÇÕES.....  | 79        |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>   | <b>80</b> |
| <b>APÊNDICE.....</b>  | <b>86</b> |

## APRESENTAÇÃO

O presente trabalho é formado por 4 capítulos. No Capítulo 1, intitulado “Introdução”, são apresentados a justificativa e os objetivos do trabalho, e uma revisão bibliográfica sobre os temas: a) localização e aspectos climáticos da área; b) geologia e geomorfologia local; c) caracterização hidrogeológica; d) compostos voláteis e poços combustíveis; e) amostragem; f) validação ; g) atenuação natural.

No Capítulo 2, intitulado “Validação de Método Cromatográfico Acoplado ao *Purge and Trap* para Análises Ambientais”, artigo submetido à revista científica **Química Nova**, é feita uma descrição da validação realizada para a implementação do método de análise para os compostos orgânicos voláteis de interesse benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), apresentando seus resultados e discussões.

No Capítulo 3, intitulado “Indicadores Geoquímicos de Contaminação por Compostos Orgânicos Voláteis em Águas Subterrâneas no nordeste do Brasil: um estudo de caso”, artigo submetido à revista científica **Química Nova**, é realizado um estudo preliminar de contaminação na bacia do Rio Lucaia, Salvador , Bahia, por compostos BTEX provenientes de postos de gasolina, bem como os resultados obtidos, discussões e conclusões retiradas do trabalho.

No Capítulo 4, intitulado “Atenuação Natural dos Contaminantes BTEX em Águas Subterrâneas no nordeste do Brasil”, artigo a ser submetido a revista científica internacional, é feito um estudo da contaminação da bacia do Rio Lucaia, através de comparações entre os dados de indicadores de contaminação e degradação natural dos compostos BTEX, coletados no decorrer do trabalho, apresentando os resultados, discussões e conclusões obtidas com o estudo.

## CAPÍTULO 1

### 1 - INTRODUÇÃO

Cada vez mais as águas subterrâneas vêm se tornando uma alternativa de abastecimento de água para o consumo da população, devido à escassez e à poluição das águas superficiais. O problema da ausência ou do inadequado tratamento do esgoto, junto à alarmante disposição de resíduos sólidos, exerce uma enorme pressão sobre os reservatórios urbanos, periurbanos e drenagens, justificando um alerta geral em relação à escassez qualitativa e quantitativa de água (TOMASONI, 2009).

Os problemas mais graves de contaminação das águas subterrâneas são atribuídos aos hidrocarbonetos aromáticos, ocorrendo, na maioria dos casos, devido ao vazamento de tanques subterrâneos que armazenam combustíveis derivados de petróleo (FORTE et al., 2007). Dentre os constituintes da gasolina, principal derivado do petróleo, os que merecem maior preocupação são os hidrocarbonetos voláteis monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), devido a sua toxicidade e solubilidade em água (CORSEUIL & ALVAREZ, 1996). Muitos dos postos combustíveis da Bahia, segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), foram instalados na década de 70, onde grande parte dos tanques enterrados nos postos combustíveis são construídos em aço, sem proteção contra corrosão, tendo em média uma vida útil de aproximadamente 25 anos (SANDRES, 2004; MARIANO, 2006).

A contaminação dos aquíferos, especialmente quando se tratam de aquíferos rasos, de elevada vulnerabilidade, como é o caso da região pesquisada, pode-se constituir em um grave problema de saúde pública, com sérios riscos e efeitos adversos na população quando estes mananciais são utilizados para consumo doméstico (NASCIMENTO, 2002).

A análise e monitoramento de aquíferos em áreas urbanas sujeitos à possíveis contaminações por compostos derivados de petróleo, proveniente de vazamentos de tanques combustíveis, já é realizada em outras cidades do Brasil e do mundo (FORTE et al., 2007; SANDRES, 2004; ROSELL et al., 2003; SILVA et al., 2002). Isso se faz necessário no caso em estudo, a bacia do Rio Lucaia, que engloba alguns dos bairros mais populosos da cidade de Salvador (Bahia – Brasil),

contendo uma população de aproximadamente 256 mil habitantes. Por ser uma área densamente povoada e de elevada exposição aos agentes e fontes de contaminações antrópicas, é de extrema importância avaliar o comprometimento do aquífero que é utilizado pela população. (NASCIMENTO, 2002; NASCIMENTO & BARBOSA, 2005).

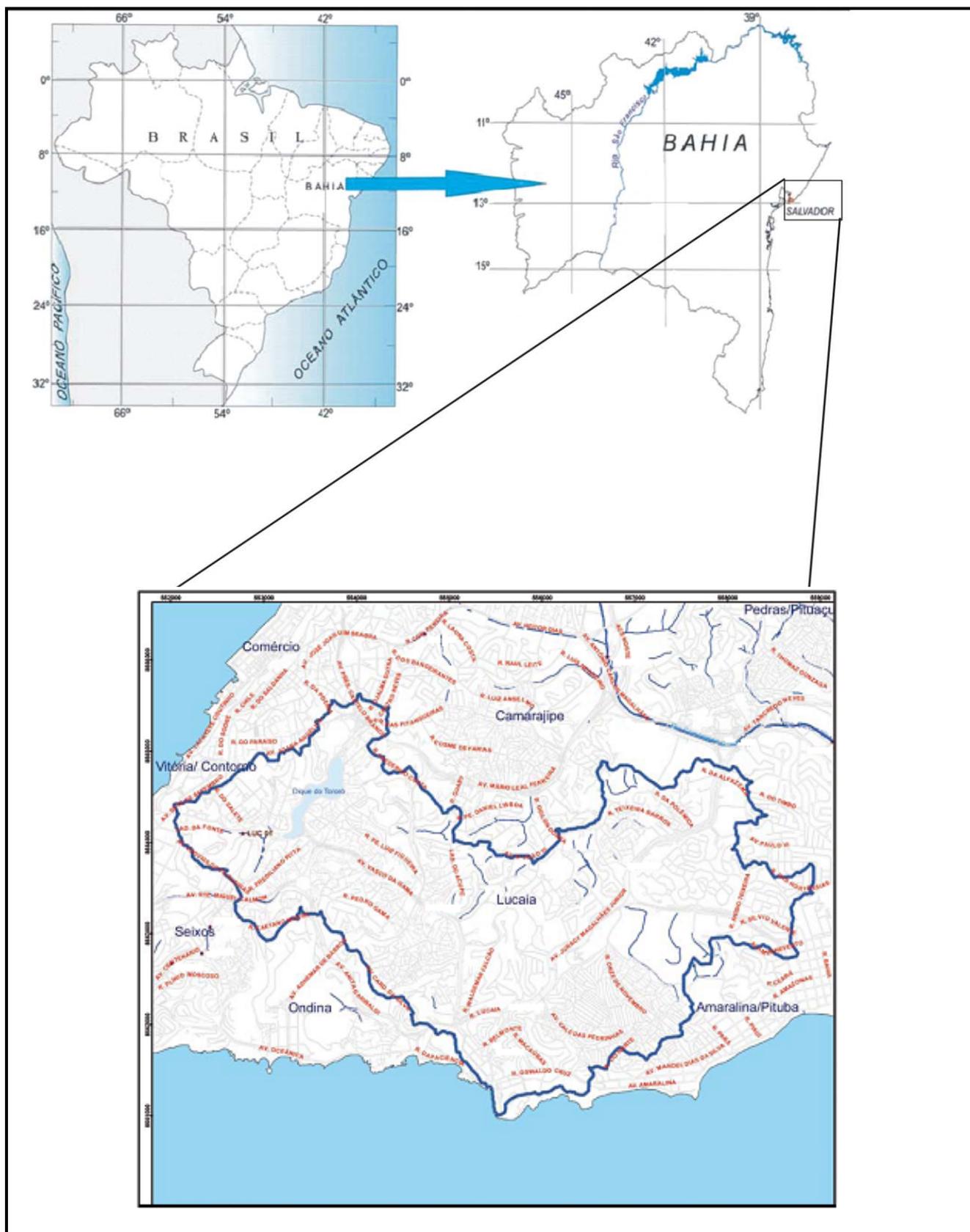
O objetivo do trabalho é avaliar e monitorar a contaminação das águas subterrâneas do aquífero da bacia do Rio Lucaia por compostos orgânicos voláteis (BTEX), através de cacimbas, fontes e poços de postos, determinando o grau de comprometimento ambiental e a possível atenuação natural desses compostos, observando o comportamento dos analitos e sua dispersão nas regiões vizinhas.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 LOCALIZAÇÃO / ASPECTOS CLIMÁTICOS

A área que corresponde à bacia do Rio Lucaia (Figura 1), localiza-se na capital do Estado da Bahia, situada na porção leste. Tal região está compreendida entre os paralelos 12° 58' 48",0 e 13° 00' 58".5 S e meridianos 39° 32' 05" ,2 W, apresentando aproximadamente 14 km<sup>2</sup> é integrada parcialmente ou totalmente pelos seguintes bairros: Campinas de Brotas, Acupe de Brotas, Engenho Velho de Brotas, Itagira, Rio Vermelho, Federação, Ondina, Tororó, Santa Cruz e Fazenda Garcia (NASCIMENTO & BARBOSA, 2005).

O município de Salvador cujo clima é do tipo Tropical (Figura 2) variando de super-úmido a úmido segundo o IBGE (2002), possui como período de maior precipitação os meses de Abril, Maio e Junho, com altos índices pluviométricos que podem ultrapassar os 1.500 mm anuais, com umidade relativa média do ar em torno de 70 a 80%, com pequeno excedente hídrico e evapotranspiração potencial (EP) maior que 1400 mm segundo Thornthwaite & Matther (SEI-1998). Os períodos mais secos, onde a precipitação varia de 90 a 120 mm correspondem aos meses de agosto e fevereiro (GONÇALVES & PEREIRA 1981). Em geral, apresenta totais pluviométricos mensais sempre superiores a 100 mm e temperatura média anual aproximadamente 25°C, com temperaturas mais elevadas no trimestre de janeiro à março e mais amenas em julho e agosto.



**Figura 1:** Mapa de localização da bacia do Rio Lucaia. Modificado de (NASCIMENTO & BARBOSA, 2005 e SANTOS et al., 2010).

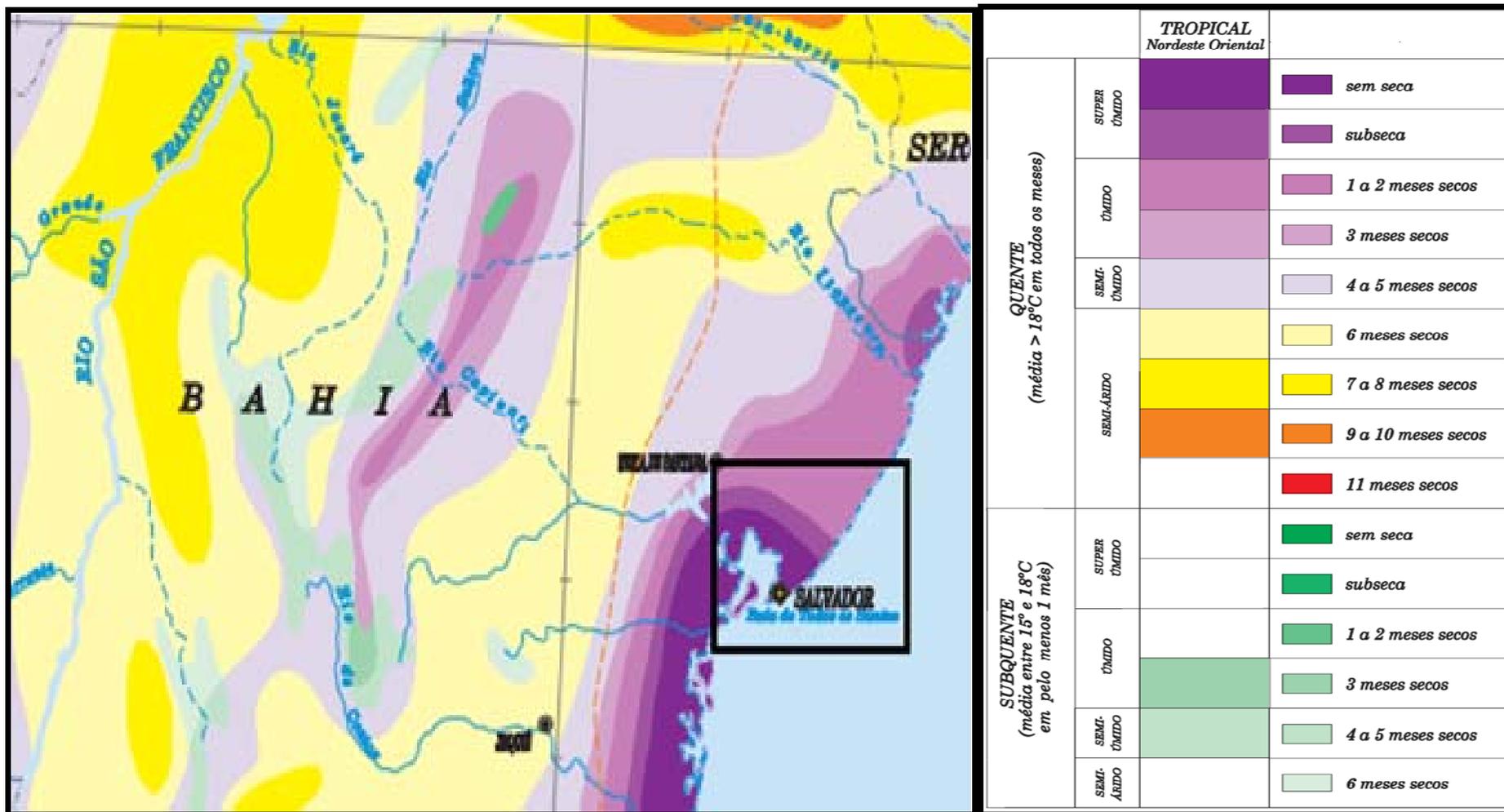


Figura 2: Mapa de clima. Fonte: IBGE, 2002. (Escala 1:5.000.000).

## 2.2 GEOLOGIA E GEOMORFOLOGIA LOCAL

Na área de trabalho, inserida no Cráton do São Francisco, ocorrem rochas metamorfisadas como granulitos e migmatitos paleoproterozóicos, granitos e rochas de caráter sedimentar do mesozóico, assim como os sedimentos terciários do grupo Barreiras e as formações superficiais quaternárias (Figura 3). As rochas cristalinas da bacia do Rio Lucaia, são altamente metamorfisadas integradas por granulitos monzoníticos-monzodiorítico com mineralogia formada por plagioclásio, quartzo, microclina, piroxênios, e apatita, biotita, opacos e hornblenda como minerais acessórios, encontrados a leste e, por granulitos tonalíticos-charnoenderbíticos a oeste, com mineralogia essencial similar à mencionada acima, porém proporções modais características desta litologia e possuindo apenas apatita e zircão como representantes dos minerais acessórios. Tais granulitos estão distanciadas por uma estrutura rúptil conhecida como Falha do Iguatemi (BARBOSA et al., 2005, NASCIMENTO et al., 2005).

A dissecação, favorecida pelo clima atuante, acusa as influências estruturais sobre o modelado local, originando planaltos rebaixados com encostas íngremes como nos bairros de Brotas, Federação e Ondina, cuja altitude varia entre 50 e 70 m, e, morros e colinas convexas nas proximidades do Itaigara e Rio Vermelho. A grande quantidade de fraturas e falhas preferencialmente alinhadas na direção SO-NE, facilitou a ação dos agentes do intemperismo, principalmente da água, assim, a área, em geral, é recoberta por uma camada de alteração.

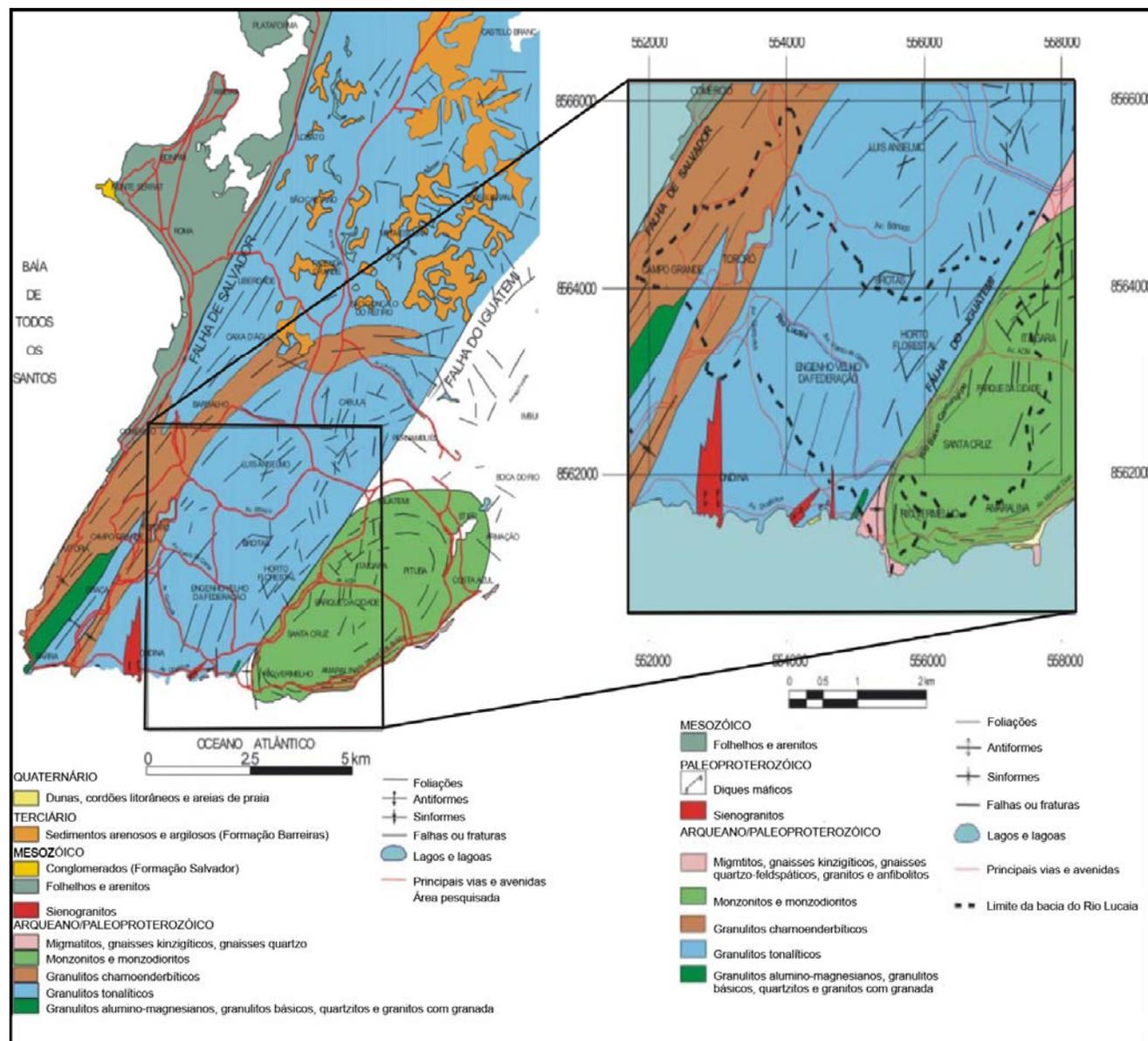
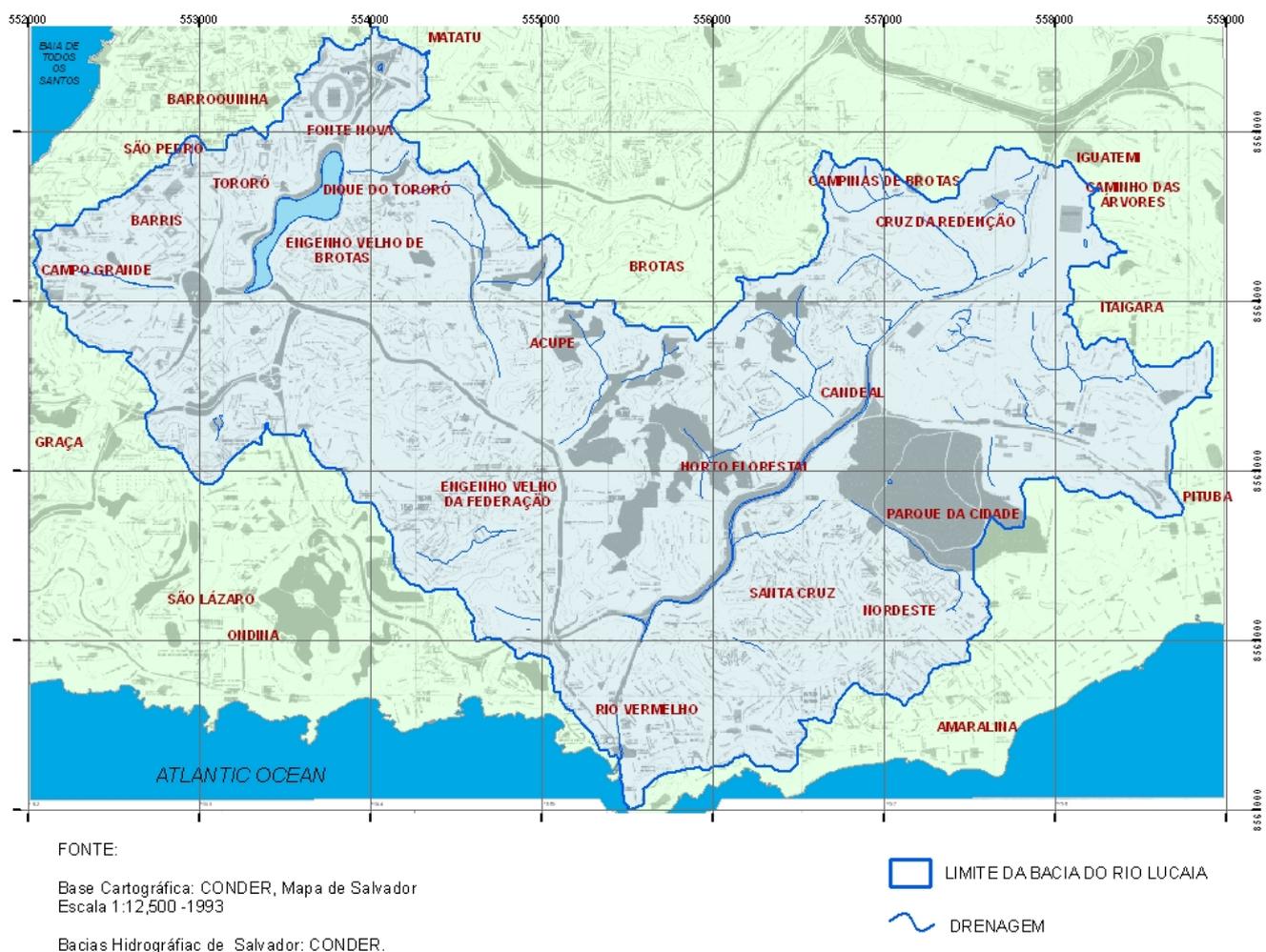


Figura 3: Mapa Geológico de Salvador com destaque na bacia do Rio Lucaia. Modificado de (BARBOSA et al., 2005).

A bacia do Rio Lucaia (Fig.4) encontra-se submetida a fenômenos de erosão e movimentos de massa intensificados pela ocupação humana especialmente na escarpa que limita os dois planos do município de Salvador e ao longo dos vales das vertentes íngremes, enquanto o escoamento superficial difuso e concentrado elementar aumentam os sulcos e ravinas. A rede de drenagem mostra-se controlada pelas falhas e fraturas presentes, que foram escavadas pela erosão formando vales adaptados às estruturas (BRAZÃO & ARAÚJO, 1981).



**Figura 4:** Bacia Hidrográfica do Rio Lucaia (SANTOS et al., 2010).

O espesso manto de alteração existente em toda a área inclui saprólitos e solos residuais areno-argilosos e argilosos com espessura de um a dois metros (NUNES et al., 1981) podendo alcançar, algumas vezes, mais de 30 metros. Tais

solos correspondem aos Argissolos vermelho-amarelo álicos e Argissolos Vermelho Amarelo Distrófico.

De acordo com Nascimento & Barbosa (2005), nas bacias hidrográficas de Salvador podem haver leques coluviais ou depósitos de talus com fragmentos de rochas cristalinas oriundos do intemperismo físico, dando origem a solos transportados.

### **2.3 CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA**

As águas subterrâneas que alimentam a bacia do Rio Lucaia são provenientes de dois aquíferos sobrepostos cuja recarga ocorre por infiltração direta das chuvas ou dos escoamentos superficiais, logo possui alto risco de contaminação.

O aquífero superior é composto pelos solos, pouco espessos, com níveis hidrostáticos, em sua maioria, de 2 a 3 m. Assim, os poços existentes neste aquífero são rasos no máximo 10 m de profundidade. Este aquífero possui baixa capacidade de armazenamento de água devido a sua porosidade e pequena espessura, porém a descarga proveniente da produção dos poços é compensado pela recarga pluvial (alta pluviosidade no local) contínua durante todo o ano, mantendo o aquífero, praticamente em estado estacionário, ou seja, sem grandes alterações do nível de água (NASCIMENTO & BARBOSA, 2005).

O outro aquífero é classificado como fissural, pois a água é armazenada e flui nas fraturas das rochas do embasamento cristalino dispostas abaixo do solo. Este tipo de aquífero possui capacidade de armazenamento inferior ao primeiro e heterogênea, pois a capacidade é dependente da diferenciada distribuição da densidade de fraturamento no embasamento. Os poços perfurados para produção de água, neste aquífero, possuem maiores profundidades, cerca de 52 m e, embora alguns produzam águas, também, do aquífero poroso acima, as vazões medidas nos poços evidenciam o baixo potencial hidrogeológico.

Quanto à qualidade da água desses aquíferos, conforme Nascimento & Barbosa (2005), foram encontrados três tipos de água na região: cloretada sódica, cloretada cálcio-magnésiana e bicarbonatada sódica. A predominante foi a cloretada sódica (68 % dos pontos avaliados), seguida pela cloretada cálcio-

magnesiana (28%). Assim sendo, o cátion sódio e o ânion cloreto são os íons mais presentes nas amostras coletadas.

## **2.4 COMPOSTOS VOLÁTEIS E OS POÇOS COMBUSTÍVEIS**

A bacia do Rio Lucaia localiza-se em uma região densamente povoada, possuindo um grande número de oficinas mecânicas, retíficas, garagens de ônibus e muitos postos combustíveis, locais com atividades de estocagem de combustíveis, envolvendo riscos de acidentes e vazamentos, por conseqüência, danos causados nos solos e águas subterrâneas.

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo (ANP), existem no Brasil 31.435 postos de revenda, dentre eles 1471 na Bahia e 183 na cidade de Salvador (ANP, 2004). A situação torna-se ainda mais crítica levando em consideração que a vida útil dos tanques de combustível é de aproximadamente 25 anos (MARIANO, 2006). Grande parte dos tanques enterrados nos postos combustíveis são construídos em aço, sem revestimento, ou seja, sem proteção contra corrosão (SANDRES, 2004). A partir do ano de 2000 esses tanques vêm sendo substituídos por outros mais seguros devido à implantação da legislação nº 319 de dezembro de 2002 elaborada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), do Ministério do Meio Ambiente, (BRASIL, 2002).

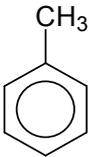
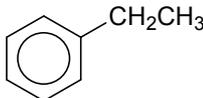
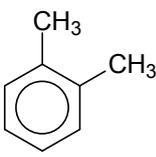
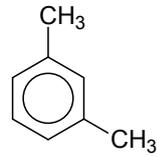
A gasolina comercializada no Brasil recebe a adição de alguns compostos com o propósito de melhorar sua octanagem. Estas misturas variam significativamente, com enxofre, compostos de oxigênio e constituintes voláteis como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) (HORNIG et al., 2008; AHMAD et al. 2007; LOURENÇO, 2006). Estes compostos correspondem aos indicadores específicos utilizados para se caracterizar a contaminação de áreas por gasolina (MINDRINSZ, 2006), pois são solúveis em água e, portanto, são os poluentes que primeiro atingirão as águas subterrâneas. Os compostos BTEX são os hidrocarbonetos mais abundantes da gasolina, podendo representar uma parcela de 18% a 25% em massa, sendo 11% de benzeno, 26% de tolueno, 11% de etilbenzeno e 52% de xilenos, sendo os constituintes que merecem maior preocupação, devido a sua toxicidade e solubilidade em água (ANP, 2004; CORSEUIL & ALVAREZ, 1996).

A contaminação de aquíferos por compostos voláteis BTEX têm sido enfoque de muitos estudos nas últimas décadas (FARHADIAN et.al, 2008; TIBURTIUS et al.,

2005; MALIYEKAL et al., 2004; ROSELL et al., 2003; GOBATO, et al., 2001; KAO & WANG, 2000; MENÉNDEZ et.al, 2000; NADIM et al., 2000; SILVA et al., 2000; CORSEUIL & MARINS, 1997; GERSBERG et al., 1995).

O grupo de compostos BTEX é formado pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (orto, meta e para). São hidrocarbonetos aromáticos, voláteis, menos densos que a água e de alta toxicidade. São compostos solúveis em água, sendo o etilbenzeno e o benzeno o de menor e maior solubilidade (Tab.1), respectivamente. A volatilidade dos compostos pode ser analisada através das suas pressões de vapor, que corresponde à pressão exercida por um vapor sobre seu líquido de origem, ao atingirem o equilíbrio. Assim, quanto maior a pressão de vapor de um líquido, mais volátil ele será. Dentre o grupo do BTEX, o composto mais volátil é o benzeno, sendo os xilenos os menos voláteis.

**TABELA 1:** Características físico-químicas dos BTEX

| Características                                  | Benzeno   | Tolueno   | Etilbenzeno   | o-Xileno   | m-Xileno  | p-Xileno  |
|--|---|---|---|--|---|---|
| Estrutura Química                                |  |  |  |  |  |  |
| Fórmula Química                                  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>   | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>   | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>  | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>   | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>  | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>  |
| Peso Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )            | 78  | 92  | 106   | 106  | 106   | 106   |
| Solubilidade em água (µg.L <sup>-1</sup> ) 25° C | 1700  | 515   | 152   | 175  | 158   | 198   |
| Pressão de vapor (mm Hg) a 20° C                 | 95,2  | 28,4  | 9,5   | 6,6  | 8,0   | 7,0   |

Esses compostos são grandes depressores do sistema nervoso central, podendo causar toxicidade crônica, mesmo que em pequenas concentrações. O benzeno, reconhecido como o mais tóxico dos BTEX, é comprovadamente uma substância carcinogênica, podendo causar leucemia se ingerida, mesmo em baixas concentrações e períodos não muito longos de tempo. Uma exposição aguda, ou seja, à altas concentrações e curtos períodos de tempo, por inalação ou ingestão, pode causar até mesmo a morte (SILVA, 2002).

No Brasil, a gasolina comercializada possui um percentual obrigatório de vinte e cinco por cento de adição de álcool etílico anidro combustível (BRASIL, 2006). O etanol adicionado adquire grande importância, pois sua presença altera o comportamento da gasolina em relação à solubilidade, mobilidade e degradação. Em eventos como estes, os compostos orgânicos de baixa solubilidade vão se dissolvendo gradualmente dependendo significativamente de sua densidade relativa à água (i.e., 1,0 kg/L) formando plumas de águas poluídas na direção do fluxo da água, contaminando o aquífero. Líquidos menos densos que a água formam uma camada sobre a parte superior do lençol freático, incluindo-se a fração BTEX da gasolina, tornando-se agressores e grande aliados ao processo de contaminação dos solos e dos mananciais (CRAIG et al., 2006; LI et al., 2006; HORNIG et al., 2008). Em sistemas subsuperficiais, os principais aspectos que podem afetar o comportamento dos BTEX em presença de etanol, segundo Fernandes & Corseuil (1996) são: o aumento da solubilidade dos BTEX em água, através do fenômeno de cossolvência com o etanol, e o aumento da mobilidade dos BTEX dissolvidos na água em presença de etanol, que dificulta a biodegradação natural dos BTEX, o que aumenta a persistência desses compostos em água (SILVA et al., 2002).

Os padrões de potabilidade no Brasil estão previstos na portaria federal 518/2004 do Ministério da Saúde, onde a concentração máxima permitida para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos são de  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $170 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente (BRASIL, 2004).

## **2.5 AMOSTRAGEM**

Ao realizar a coleta, manuseio ou armazenamento de amostras de água subterrânea, perdas incontroláveis dos compostos voláteis podem facilmente influenciar o resultado em uma ou mais ordens de grandeza (HEWITT & MYERS, 1999). Em casos extremos, a perda por manuseio e coleta equivocados pode levar o analista a obter um falso negativo, não sendo possível a determinação dos analitos quando na verdade eles estão presentes na amostra.

Com respeito à amostragem de água subterrânea, uma recente preocupação chamou a atenção em como obter amostras que sejam representativas do ambiente, como condições de fluxo da água a depender da profundidade. Essa preocupação

levou ao desenvolvimento do método de amostragem por baixa-vazão ( $< 1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) (WYLIE, 2010).

A amostragem por baixa-vazão é uma metodologia que reduz a perturbação tipicamente causada ao aquífero por um bombeamento brusco. O bombeamento lento, com baixa vazão, minimiza o revolvimento do solo e o isolamento da água, já que as amostras devem representar a formação da água e a mobilidade dos contaminantes, e não a água estagnada. (HEWITT & MYERS, 1999; WYLIE, 2010).

Uma célula de fluxo pode ser usada para monitorar os parâmetros indicativos da qualidade da água durante a coleta de poços de monitoramento amostrados pelo Método de Baixa-Vazão (Low-Flow Sampling). É responsável pelo monitoramento do pH, temperatura, Eh, oxigênio dissolvido e condutividade em tempo real em linha, sem que a água entre em contato com o ambiente externo.

A célula de fluxo foi projetada para distribuir o fluxo d'água de maneira equitativa e eliminar as bolhas de gases dissolvidos de modo eficiente, permitindo uma resposta mais precisa. Outro ponto importante durante a coleta é certificar-se que o recipiente coletor seja completamente cheio com a amostra, a fim de se evitar bolhas de ar que possam permitir a volatilização dos compostos, resultando em um falso negativo (HEWITT & MYERS, 1999).

Devido à necessidade de se analisar esses compostos em baixas concentrações, a cromatografia ocupa um lugar de destaque quando se refere à separação, de espécies químicas. Os mesmos são isolados da matriz ambiental e analisados por cromatografia a gás (CG) e detecção por ionização em chama (DIC) ou espectrometria de massas (EM). Porém, os métodos analíticos mais sensíveis recorrem a processos de pré-concentração, onde muitas técnicas estão disponíveis a depender da aplicação desejada, dentre elas a microextração em fase sólida (MEFS), aplicação de *headspace*, estático e dinâmico, o *purge and trap* e o acoplamento de mais de uma técnica, como é o caso da aplicação de *headspace* e extração através de MEFS (HELENO et al., 2010; MENÉNDEZ et al., 2000; GOBATO & LANÇAS, 1999). Assim, muitas técnicas de extração têm sido empregadas para aumentar o limite de detecção de BTEX em água e dentre elas destacam-se a utilização do sistema *Purge and Trap*, método padrão recomendado pela *U.S. Environmental Protection Agency* (US EPA), que consiste no borbulhamento de um gás inerte (hélio ultrapuro), à temperatura ambiente, em uma amostra aquosa (GAUJAC, 2006). Desta forma, os compostos voláteis são

eficientemente transferidos da fase aquosa para a fase vapor. O vapor é transferido para uma pequena coluna recheada de material adsorvente (trap), onde os componentes são retidos. Após o término da purga, o trap é aquecido sob fluxo de hélio, proporcionando a dessorção dos analitos que são imediatamente transferidos para o cromatógrafo a gás por meio de uma linha de transferência aquecida. O purge and trap é uma técnica de extração e concentração de amostras comumente utilizada para análises de compostos orgânicos voláteis (COVs) em matrizes aquosas, removendo a maioria dos COVs, podendo ser utilizada para quantificar concentrações mínimas ( $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). É uma técnica sensível, seletiva, simples de ser utilizada e que não requer nenhum pré-tratamento da amostra (WYLIE, 2010).

Existem, porém, algumas limitações que envolvem a implantação e utilização deste sistema, como por exemplo, o custo elevado do equipamento e do gás ultrapuro, problemas freqüentes de vazamentos em linha de transferência. (GAUJAC, 2006; SILVA et al., 2002; SILVA et al., 2000).

## **2.6 VALIDAÇÃO**

Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação. O objetivo da validação consiste em demonstrar que o método analítico é adequado para o seu propósito (BRITO et al., 2003). 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 (RIBANI et al., 2004).

No Brasil, há duas agências credenciadoras para verificar a competência de laboratórios de ensaios, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) e o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial), que disponibilizam guias e parâmetros para o procedimento de validação de métodos analíticos, respectivamente, a Resolução ANVISA RE nº 899, de 29/05/2003 e o documento INMETRO DOQ-CGCRE-008, de março/2003.

Os parâmetros de validação de métodos analíticos que serão avaliados envolvem Seletividade, Função da Resposta (gráfico analítico), Intervalo de Trabalho, Linearidade, Sensibilidade, Exatidão, Precisão, Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) (LANÇAS, 2004).

## 2.7 ATENUAÇÃO NATURAL

Os hidrocarbonetos do petróleo podem estar sujeitos a um conjunto de processos naturais combinados, como dissolução, biodegradação, volatilização, que reduzem a persistência, mobilidade e a massa dos contaminantes no meio ambiente (SCHNEIDER et al, 2005). O conceito de biorremediação intrínseca (atenuação natural) é o fenômeno associado à atuação de microorganismos que possuem a capacidade de degradar certos compostos, tais como os BTEX, dentro de aquíferos, transformando-os em dióxido de carbono e água (SILVA, 2002).

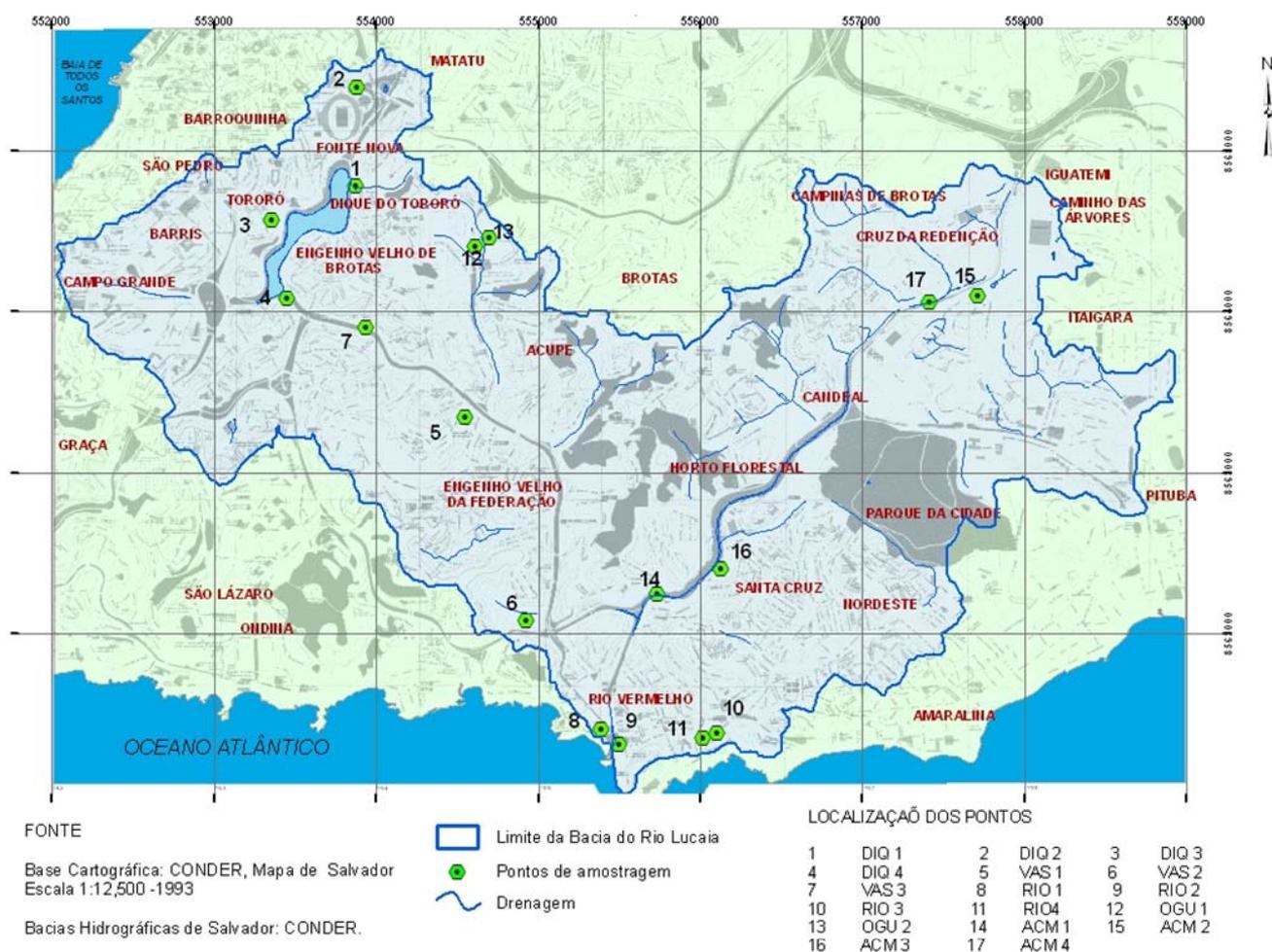
A biorremediação intrínseca é uma estratégia de gerenciamento que se baseia em mecanismos naturais de atenuação para remediar contaminantes dissolvidos na água e vem ganhando maior aceitação, principalmente em locais contaminados por derramamentos de derivados de petróleo, como o que acontece em postos de gasolina. (CORSEUIL & MARINS, 1997).

O método denominado de Atenuação Natural Monitorada (ANM) é um avanço da tecnologia pois utiliza os processos naturais que, sob condições favoráveis, agem sem intervenção humana, degradando, diminuindo e limitando o movimento dos contaminantes em ambientes subsuperficiais (MALAMUD et al, 2005).

Compostos BTEX são os indicadores específicos usados para se caracterizar a contaminação de áreas por gasolina para a série C6 e C8, por ser o grupo de compostos constituintes deste produto mais solúveis em água (BAIRD, 2002). A biorremediação anaeróbia pode ser considerada para a recuperação de locais com derrames de gasolina, especialmente nas proximidades da fonte de contaminação, que é uma zona invariavelmente anaeróbia. De um modo geral, os compostos orgânicos são oxidados (perdem elétrons) por um composto aceptor, que é reduzido (ganha elétron), através de uma reação de oxi-redução. Neste tipo de degradação, os receptores preferenciais de elétrons são o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), o íon ferro (III), o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), o manganês (IV), e o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), entre outros (SILVA, 2002; ROYCHOUDHURY & MERRETT, 2006; NUNES & CORSEUIL, 2007).

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

As coletas foram feitas em 17 pontos entre poços e cacimbas rasos (Fig. 5), medindo entre 8 e 10m de profundidade. Foram obtidas 13 amostras no período chuvoso, de 5 a 13 de julho de 2010, e 11 amostras no período seco, de 17 a 22 de dezembro de 2010, sendo 7 pontos coincidentes com a primeira coleta e 4 novos. Na Tabela 2 encontram-se a localização e características de cada ponto amostral.



**Figura 5:** Localização dos poços de água subterrânea na Bacia do Rio.

**TABELA 2:** Descrição e localização dos pontos amostrais.

|    | <b>Amostra</b> | <b>UTM</b> |        | <b>Nível da Água (m)</b> | <b>Descrição</b>          |
|----|----------------|------------|--------|--------------------------|---------------------------|
| 1  | DIQ 1          | 8564759    | 553887 | 0,58                     | Poço de posto combustível |
| 2  | DIQ 2          | 8565379    | 553881 | 0,35                     | Poço de posto combustível |
| 3  | DIQ 3          | 8564570    | 553359 | 1,07                     | Cacimba                   |
| 4  | DIQ 4          | 8564088    | 553467 | 0,28                     | Poço de posto combustível |
| 5  | VAS 1          | 8563333    | 554555 | 3,18                     | Poço de posto combustível |
| 6  | VAS 2          | 8562067    | 554929 | 1,84                     | Poço de posto combustível |
| 7  | VAS 3          | 8563893    | 553941 | 0,35                     | Poço de posto combustível |
| 8  | RIO 1          | 8561390    | 555391 | 3,00                     | Poço de posto combustível |
| 9  | RIO 2          | 8561304    | 555509 | 1,85                     | Poço caseiro              |
| 10 | RIO 3          | 8561383    | 556109 | 0,85                     | Poço caseiro              |
| 11 | RIO 4          | 8561346    | 556020 | 3,49                     | Poço de posto combustível |
| 12 | OGU 1          | 8564400    | 554615 | 1,40                     | Poço de posto combustível |
| 13 | OGU 2          | 8564423    | 554662 | 2,88                     | Poço caseiro              |
| 14 | ACM 1          | 8562242    | 555746 | 2,38                     | Poço de posto combustível |
| 15 | ACM 2          | 8564099    | 557723 | 4,33                     | Poço de posto combustível |
| 16 | ACM 3          | 8562403    | 556118 | 4,00                     | Poço de posto combustível |
| 17 | ACM 4          | 8564060    | 557436 | 2,83                     | Poço de posto combustível |

Para a amostragem foi utilizada a bomba peristáltica de baixa vazão Solinst, modelo, 410, acoplada a uma célula de fluxo MicroPurge basics, modelo MP20 para amostragem de Baixa Vazão (Low-Flow Sampling) (Fig. 6). Foram medidos, em campo, os parâmetros físico-químicos na água: pH, Eh, temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido. Após essas medidas as amostras foram acondicionadas de duas formas: em vials de vidro de 40 mL com tampa e septo de teflon, para determinação de BTEX, e em frascos de polietileno de 500 mL, para a determinação de nitrato, sulfato e ferro (II), sendo preenchidos até a boca e sem bolhas e resfriados à 4°C até a chegada ao laboratório LEPETRO (Laboratório de Estudos do Petróleo) do Instituto de Geociências (IGEO), UFBA, onde foram analisadas no

mesmo dia. As amostras coletadas nos frascos plásticos foram filtradas com filtro de acetato antes das determinações.



**Figura 6:** Coleta da água subterrânea em campo (a) e equipamento utilizado (b).

Para a determinação do BTEX na água foram utilizadas as metodologias EPA 8260C e 5030C. As análises de compostos orgânicos voláteis em água foram realizadas através da técnica de *purge and trap* (P&T), modelo 3100 da Tekmar, associada à cromatografia gasosa acoplado com espectrômetro de massas (CG-EM) com detector íon trap, respectivamente modelos CP-3800 e SATUM 2200, ambos da Varian.

Na Tabela 3, encontram-se as condições do método para a determinação de BTEX em águas subterrâneas.

**TABELA 3:** Condições cromatográficas para determinação de BTEX em águas subterrâneas.

| <b>Sistema Purge and Trap</b>         |   |
|---------------------------------------|---|
| Tempo de purga com gás nitrogênio     | 11 minutos  |
| Trap                                  | Vocarb 3000   |
| Tempo de dessorção                    | 4 minutos   |
| Temperatura de dessorção              | 225°C   |
| <b>Sistema CG-EM</b>                  |   |
| Coluna                                | Sílica fundida: VF – 5 ms, 30 m x 0,25 mm, 0,25 µm de espessura de filme (Varian) |
| Gás de arraste                        | Hélio, 1 mL.min <sup>-1</sup>   |
| Divisão de fluxo ( <i>split</i> )     | 1:90  |
| Temperatura da linha de transferência | 150°C   |
| Temperatura da coluna                 | 35°C (2min); 10°C.min <sup>-1</sup> até 60°C; 15°C.min <sup>-1</sup> até 200°C    |

A curva de calibração foi obtida a partir de um mix de padrão de BTEX em metanol, de concentração 2,0 mg.mL<sup>-1</sup>, de onde foi preparada uma solução estoque de 10 ppm de BTEX, para a posterior diluição dos pontos da curvas, variando entre 2 a 200 µg.L<sup>-1</sup>. Foi utilizado como padrão interno uma solução de clorobenzeno-d5 100 µg.mL<sup>-1</sup>, obtida através da diluição de um padrão de 5,0 mg.mL<sup>-1</sup>. As diluições dos pontos da curva foram feitos em água ultrapura Milli-Q. Todos os padrões utilizados foram da marca AccuStandard. As mesmas foram analisadas em duplicatas e triplicatas para avaliar a homogeneidade das mesmas nos pontos coletados, sendo 20% e 10% do total de amostras, respectivamente.

Em paralelo às análises de BTEX foram realizadas as determinação de: sulfato, através de kits da Hach, segundo método SulfaVer 4 com análise em espectrofotômetro de UV- VIS da Varian, modelo Cary 50 Probe, numa faixa de 450 nm; nitrato, utilizando-se kits Hach, segundo método NitraVer 5 e leitura em espectrofotômetro Cary, da Varian, numa faixa de 400 nm e determinação de íon  $Fe^{2+}$  dissolvido, segundo método colorimétrico 3500-Fe D, que consiste na reação do ferro solúvel com a 1,10-fenantrolina, formando um complexo alaranjado de intensidade de cor em proporção direta com a concentração de  $Fe^{2+}$ , que foi lido posteriormente também em espectrofotômetro Cary, da Varian, numa faixa de 510 nm (EATON et al., 1995).

Para o tratamento estatístico dos dados obtidos, foram utilizados os seguintes programas: InStat, da GraphPad, para o tratamento descritivo inicial; Statistica 7.0, Statsoft, para a análise de agrupamento (cluster) e Canoco 4.5, para a análise de ordenamento (redundância).

As curvas geradas de isotores para os compostos BTEX foram feitas utilizando-se o software Surfer Demo 9.

## CAPÍTULO 2

P. G. Bezerra<sup>1, a</sup>, J. J. Celino<sup>1</sup>, K. S. Garcia<sup>1</sup>, S. Rocha<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Núcleo de Estudos Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Rua Barão de Geremoabo, s/n, Sala 305<sup>a</sup>, Federação, CEP 40170-290, Salvador, Bahia.

VALIDAÇÃO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO ACOPLADO AO *PURGE AND TRAP* PARA ANÁLISES AMBIENTAIS

<sup>a</sup> Correspondência com o autor, [pagimbezerra@gmail.com](mailto:pagimbezerra@gmail.com)

## Validation of Chromatographic Method Coupled to Purge and Trap for Environmental Analysis

**Abstract** - The method of determination of volatiles by Purge and Trap coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), EPA 8260C and 5030C, was implanted in the Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), for determining the volatile compounds BTEX concentrations in groundwater of gasoline stations areas. The method validation was performed by studying selectivity, linearity, sensitivity, accuracy, precision, detection limit (DL), quantification limit (QL) and robustness. The calibration curve ranges from 2 to 200  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , with accuracy values within a range from 70 to 120%, with 20% precision.

**Keywords:** Purge and Trap, GC-MS, BTEX

## INTRODUÇÃO:

Os hidrocarbonetos derivados de petróleo são contaminantes que podem ser encontrados no solo e em lençóis freáticos, resultado do vazamento de tanques combustíveis subterrâneos. Os compostos orgânicos voláteis, benzeno, etilbenzeno, tolueno e a mistura de xilenos (BTEX), são os principais componentes da gasolina, sendo tóxicos e de alta solubilidade em água, gerando impactos à saúde humana e ao ecossistema, principalmente por ser uma classe importante de poluentes que pode ser encontrado em qualquer região urbana e industrial da sociedade atual<sup>1-4</sup>.

Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), muitos dos postos combustíveis da Bahia foram instalados sem proteção contra corrosão, tendo em média uma vida útil de aproximadamente 25 anos<sup>5</sup>. Os padrões de qualidade para águas subterrâneas no Brasil estão previstos na resolução 396/2008 do CONAMA, onde a concentração máxima permitida para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos são de  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $24 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente<sup>6</sup>.

O método recomendado para a determinação dos compostos voláteis, entre eles os BTEX, é o de dessorção térmica, baseado na pré-concentração da amostra utilizando-se um adsorvente sólido, acoplado à cromatografia a gás. O método padrão recomendado pela *U.S. Environmental Protection Agency* (US EPA) é o *Purge and Trap*, que consiste no borbulhamento de um gás inerte (hélio ultrapuro), à temperatura ambiente, em uma amostra aquosa<sup>7</sup>. Desta forma, os compostos voláteis são eficientemente transferidos da fase aquosa para a fase vapor, e são transferidos para uma pequena coluna recheada de material adsorvente (trap), onde os componentes são retidos. Após o término da purga, o trap é aquecido sob fluxo de hélio, proporcionando a dessorção dos analitos que são imediatamente

transferidos para o cromatógrafo a gás por meio de uma linha de transferência aquecida<sup>7,8</sup>.

Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação, que consiste em demonstrar que o método analítico é adequado para o seu propósito<sup>9</sup>. 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<sup>10</sup>. Métodos normalizados, como os dos compêndios conceituados, já são métodos validados e não é necessário proceder ao processo completo de validação desde que não ocorram alterações significativas dos mesmos. Entretanto, a conformidade dos métodos normalizados usados deve ser verificada sob condições reais de uso, sendo de responsabilidade do analista/laboratório verificar se as características de desempenho prescritas no método oficial podem ser obtidas<sup>11</sup>.

Os parâmetros de validação de métodos analíticos que serão avaliados envolvem seletividade, função da resposta (gráfico analítico), intervalo de trabalho, linearidade, sensibilidade, exatidão, precisão (repetitividade, precisão intermediária e reprodutividade), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e robustez<sup>12</sup>.

A seletividade refere-se à capacidade de detecção de substâncias em meio à matriz, avaliando o grau de interferência de espécies que possam estar presentes na matriz, garantindo que o pico de resposta é exclusivamente da espécie de interesse<sup>10</sup>.

A linearidade refere-se à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, fornecendo resultados

diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação<sup>10,12</sup>.

A sensibilidade é a capacidade do método em distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas e pode ser analisada através do coeficiente angular (inclinação) das curvas de calibração para cada composto<sup>13</sup>.

A robustez mede a sensibilidade que um método apresenta frente a pequenas variações, ou seja, quando seus resultados não são afetados por pequenas modificações em seus parâmetros analíticos, mostrando sua confiabilidade em condições normais de operação<sup>10,12</sup>. Os limites de detecção e quantificação, respectivamente, representam a menor concentração da substância em estudo que pode ser detectada, sem necessariamente ser possível de se quantificar (LD), e a menor concentração de analito que pode ser quantificada (LQ).

A precisão mede a capacidade de um analista de repetir ou reproduzir um resultado analítico, tendo condições experimentais próximas ou não tão próximas, respectivamente. Já a exatidão mede o desvio do valor obtido em uma análise quando comparado com um valor assumido como real<sup>12</sup>.

A metodologia de determinação dos compostos BTEX foi implantada no laboratório LEPETRO (Laboratório de Estudos do Petróleo), do Instituto de Geociências (IGEO), da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

## **METODOLOGIA:**

As metodologias implantadas no laboratório LEPETRO foram baseadas nos EPA 8260C e 5030C, para determinação de compostos orgânicos voláteis (COV's) em água subterrânea através de cromatografia gasosa acoplado com espectrômetro de massas (CG-EM) com detector íon trap, respectivamente modelos CP-3800 e SATUM 2200, ambos da Varian. Os parâmetros iniciais foram os descritos pelos EPA's, e otimizados para o ambiente laboratorial.

As amostras utilizadas na validação são de água subterrânea, coletadas em poços dentro do campus da Universidade Federal da Bahia (UFBA), provenientes de um pré-teste. Os padrões e a curva de calibração foram obtidos a partir de um mix de padrão de BTEX em metanol, de concentração  $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ , de onde foi preparada uma solução estoque de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de BTEX, para a posterior diluição dos pontos da curvas, que variaram de 2 a  $200 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ . Como padrão interno foi utilizado uma solução de clorobenzeno-d5  $100 \text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$ , obtida através da diluição de um padrão de  $5,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ . As diluições dos pontos da curva e os brancos foram feitos em água ultrapura Milli-Q. Todos os padrões utilizados foram da marca AccuStandard.

Na Tabela 1, encontram-se as condições do método para a determinação de BTEX em águas subterrâneas.

**TABELA 1:** Condições cromatográficas para determinação de BTEX em águas subterrâneas.

| <b>Sistema Purge and Trap</b>         |   |
|---------------------------------------|---|
| Tempo de purga com gás nitrogênio     | 11 minutos  |
| Trap                                  | Vocarb 3000   |
| Tempo de dessorção                    | 4 minutos   |
| Temperatura de dessorção              | 225°C   |
| <b>Sistema CG-EM</b>                  |   |
| Coluna                                | Sílica fundida: VF – 5 ms, 30 m x 0,25 mm, 0,25 µm de espessura de filme (Varian) |
| Gás de arraste                        | Hélio, 1 mL.min <sup>-1</sup>   |
| Divisão de fluxo ( <i>split</i> )     | 1:90  |
| Temperatura da linha de transferência | 150°C   |
| Temperatura da coluna                 | 35°C (2min); 10°C.min <sup>-1</sup> até 60°C; 15°C.min <sup>-1</sup> até 200°C    |

Abaixo, uma descrição resumida dos estudos dos parâmetros de validação:

- **Seletividade:** Uma amostra fortificada com padrão de concentração conhecida (25µg.L<sup>-1</sup>) foi injetado no CG-EM e comparado com uma amostra isenta de analitos (branco), onde foi comparada a presença de interferentes nos tempos de retenção característicos dos analitos, bem como a separação e resolução dos picos.

- **Linearidade e Faixa de Trabalho:** Para o estudo da linearidade, primeiramente, foram feitos padrões de BTEX com concentrações de 2, 5, 10, 25, 50, 100, 150, 200, 300, 400  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Para cada composto foi gerado um gráfico de concentração x área do pico, verificando-se até que concentração a linearidade da curva era observada. Juntamente com os gráficos foram apresentados a equação da reta e o coeficiente de determinação ( $r^2$ ). A melhor faixa de trabalho escolhida consiste no intervalo em que a curva é linear.

- **Sensibilidade:** A sensibilidade foi estudada através das curvas de calibração, comparando-se os valores dos coeficientes angulares. Quanto maior o valor do coeficiente angular da curva, maior a sensibilidade do composto.

- **Precisão e Exatidão:** Para se estudar exatidão do método, foram realizados ensaios de recuperação, onde foram adicionados a brancos as concentrações inferior, intermediária e superior correspondentes à curva de calibração, no caso, soluções de 2, 50 e 200  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , em triplicatas. A precisão foi estudada semelhantemente, através de padrões em triplicatas dos pontos inferiores da curva, 2 e 5  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Após injeção, os resultados foram comparados, calculadas as médias e desvios e aplicados às fórmulas, sendo que para análise de traços, os intervalos aceitáveis estão entre 70 e 120%, com precisão  $\pm 20\%$ .

Precisão:

$$\text{RSD}(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

Exatidão:

$$\text{Recuperação}(\%) = \frac{\text{valor obtido}}{\text{valor adicionado}} \times 100$$

onde,

RSD = desvio padrão relativo

s = desvio padrão da resposta

$\bar{x}$  = média dos valores

- **Limites de Quantificação (LQ) e Detecção (LD):** Os limites foram determinados através da menor concentração detectada pelo equipamento, a qual foi encontrada através de injeções de padrões diluídos, partindo de 1, 0,5, 0,4, 0,3  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , assim sucessivamente. O menor valor detectado pelo equipamento foi então injetado dez vezes, calculando-se os desvios e aplicando as fórmulas para calcular os limites de detecção e quantificação:

$$\text{LD} = 3,3 \times \frac{s}{S.C} \qquad \text{LQ} = 10 \times \frac{s}{S.C}$$

onde,

s = desvio padrão da resposta

S = inclinação ou coeficiente angular da curva analítica

C = concentração utilizada

- **Robustez:** Para o estudo da robustez foram testadas pequenas variações nas condições cromatográficas, como alterações na vazão da fase móvel (de 1,0 mL/min para 0,9 e 1,1 mL/min) e na programação da temperatura da linha de transferência do pré-concentrador (*purge and trap*) para o cromatógrafo (de 150°C para 149 e 151°C), sendo observadas as alterações na resposta (área do pico e tempo de retenção).

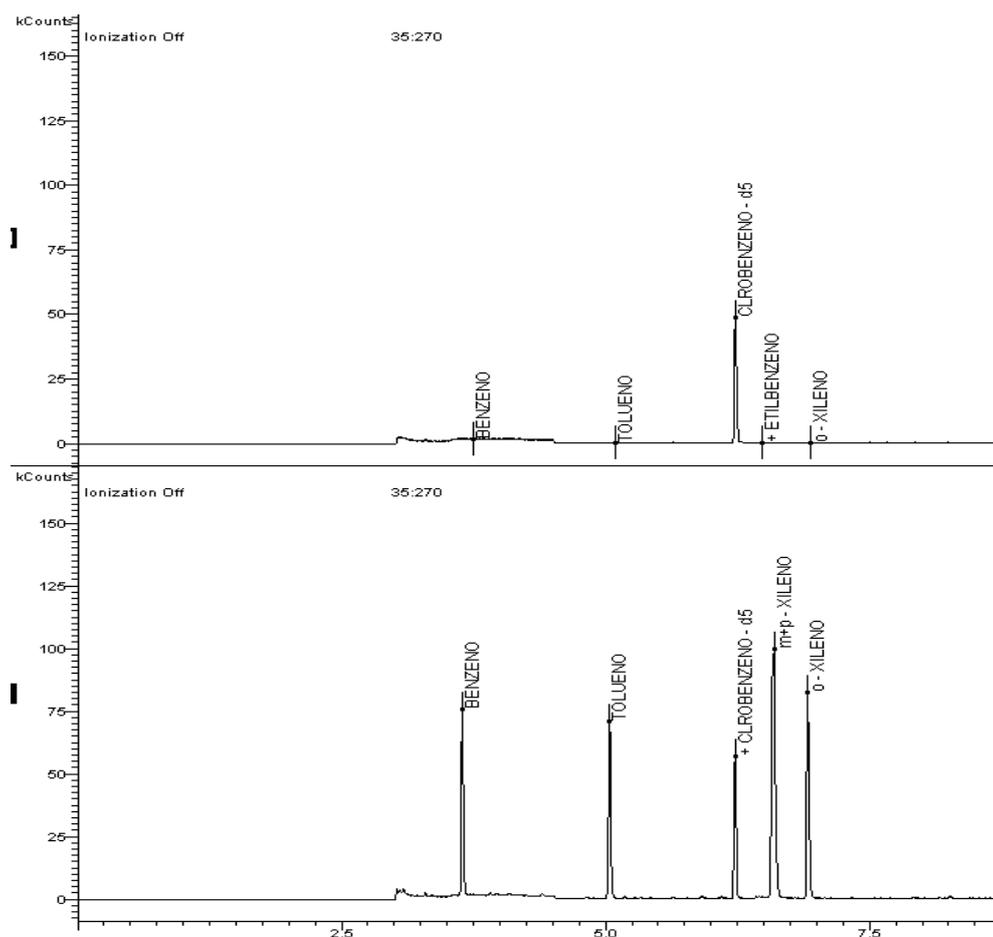
Tendo as metodologias validadas, foram determinadas as concentrações de compostos voláteis BTEX em águas subterrâneas provenientes de postos de

gasolinas, com o intuito de se estudar os níveis de contaminação desses compostos tóxicos nos aquíferos da bacia do Rio Lucaia.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

### - Seletividade

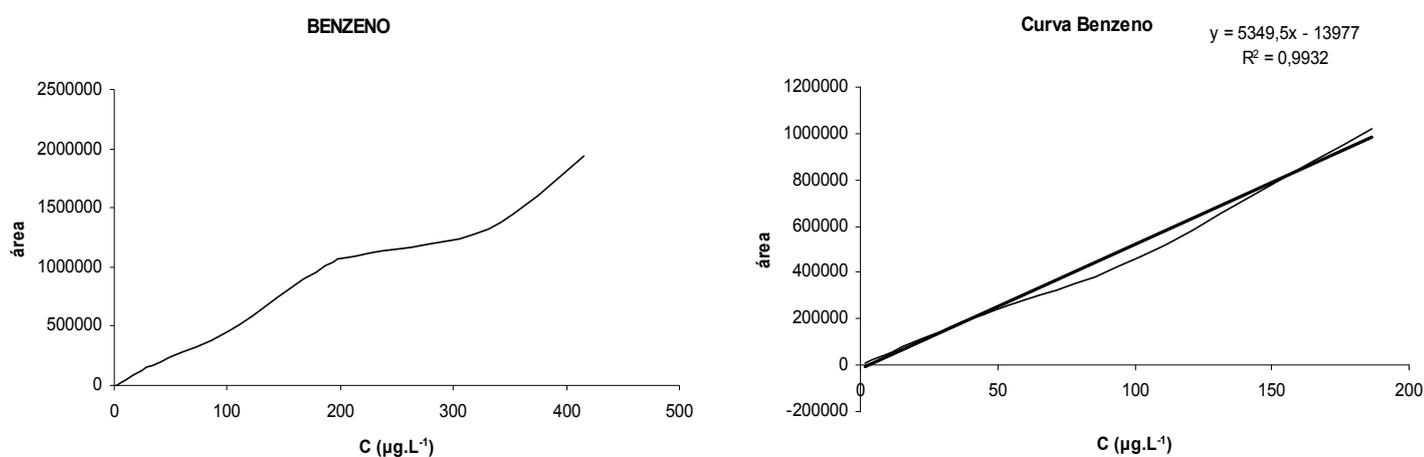
Comparando-se o cromatograma do branco com a da amostra fortificada de  $25 \mu\text{g.L}^{-1}$  de BTEX, na Figura 1, não é observado nenhum interferente eluindo no tempo de retenção dos compostos de trabalho, mostrando uma boa seletividade para os compostos estudados.



**Figura 1** - Cromatograma de um branco (acima) e de padrão de  $25 \mu\text{g.L}^{-1}$  (abaixo), ilustrando a ausência de interferentes na matriz (água subterrânea).

## - Linearidade e Faixa de Trabalho

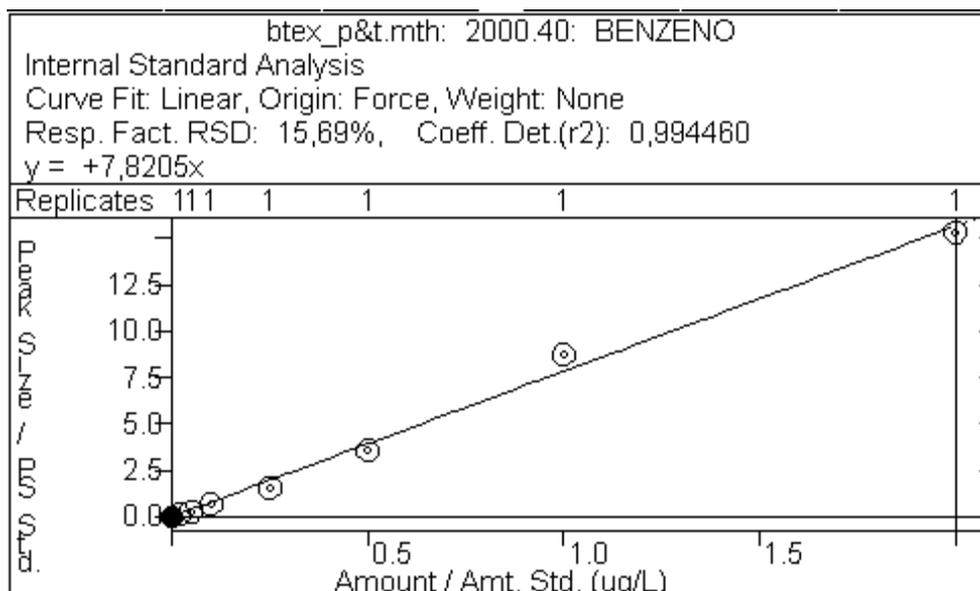
Para o estudo de linearidade dos compostos BTEX, pôde-se observar que a melhor faixa de trabalho é até  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ , em que a curva de calibração foi construída com as concentrações de 2, 5, 10, 25, 50, 100 e  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ . O mesmo perfil do benzeno (Fig. 2) também foi encontrado para os demais analitos.



**Figura 2** - Curvas representando estudo de linearidade para o benzeno ( $y=5349,5x-13977$ ,  $r^2=0,9932$ ).

## - Sensibilidade

Através do coeficiente angular (inclinação) das curvas de calibração para cada composto, foi possível observar que o etilbenzeno é o composto mais sensível ao método, seguido do o-xileno, m e p-xilenos, tolueno, e por último o benzeno, que possui o coeficiente angular de menor valor, sendo o composto menos sensível (Fig. 3).



**Figura 3** - Curva de calibração para o benzeno. ( $y = 7,8205x$ ,  $r^2 = 0,994460$ )

Abaixo encontram-se os parâmetros relacionados às curvas de calibração, para cada composto volátil.

**TABELA 2:** Parâmetros da curva de calibração para os compostos BTEX.

| Composto    | Equação da Reta | $r^2$  |
|-------------|-----------------|--------|
| Benzeno     | $7,8205x$       | 0,9944 |
| Tolueno     | $8,5304x$       | 0,9999 |
| Etilbenzeno | $14,8333x$      | 0,9998 |
| o-Xileno    | $13,5393x$      | 0,9993 |
| m+p-Xileno  | $12,3385x$      | 0,9979 |

### - Precisão e Exatidão

A exatidão e precisão obtidas através de ensaios de recuperação encontram-se nas Tabelas 3 e 4, onde para a exatidão foram utilizados os pontos de menor e maior valor de concentração, juntamente com o ponto intermediário da curva de calibração, e para a precisão, utilizou-se os pontos de menor concentração, geralmente os que apresentam uma maior disparidade na reprodução. Observa-se que os valores encontrados correspondem ao intervalo aceitável entre 70 e 120%, com precisão  $\pm 20\%$  (RIBANI et al., 2004).

**TABELA 3:** Valores de Recuperação (%) encontrados para os compostos BTEX.

| Concentração<br>( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) | Recuperação (%) |         |             |            |          |
|--|-----------------|---------|-------------|------------|----------|
|  | Benzeno         | Tolueno | Etilbenzeno | m+p-Xileno | o-Xileno |
| 2  | 71              | 94      | 85          | 85         | 92       |
| 50                                       | 80              | 91      | 89          | 92         | 91       |
| 200                                      | 81              | 86      | 83          | 83         | 84       |

**TABELA 4:** Valores de desvio padrão relativo (RSD %) encontrados para os compostos BTEX.

| Concentração<br>( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) | RSD (%) |         |             |            |          |
|--|---------|---------|-------------|------------|----------|
|  | Benzeno | Tolueno | Etilbenzeno | m+p-Xileno | o-Xileno |
| 2  | 4       | 14      | 9           | 6          | 14       |
| 5  | 8       | 16      | 8           | 8          | 8        |

### - Limites de Quantificação (LQ) e Detecção (LD):

Os dados obtidos para o cálculo dos limites de detecção e quantificação para cada composto encontram-se na Tabela 5, onde foram realizadas um total de dez injeções de um padrão de  $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$  para a determinação.

**TABELA 5:** Valores de LD e LQ encontrados para os compostos BTEX ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

| N=10      | Benzeno       | Tolueno       | Etilbenzeno   | m+p-Xileno    | o-Xileno      |
|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| desvio    | 0,0712        | 0,0974        | 0,0181        | 0,0681        | 0,0776        |
| S         | 9,5454        | 13,1009       | 21,4245       | 17,8875       | 18,6955       |
| <b>LD</b> | <b>0,0616</b> | <b>0,0614</b> | <b>0,0070</b> | <b>0,0314</b> | <b>0,0342</b> |
| <b>LQ</b> | <b>0,1865</b> | <b>0,1859</b> | <b>0,0211</b> | <b>0,0952</b> | <b>0,1037</b> |

Assim, foram observados limites de detecção e quantificação para o método entre  $0,007$  a  $0,062 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $0,02$  e  $0,19 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente.

### - Robustez:

As alterações observadas nas modificações da vazão da fase móvel de  $1,0 \text{ mL/min}$  para  $0,9$  e  $1,1 \text{ mL/min}$  e na programação da temperatura do line do purge and trap para o cromatógrafo (de  $150^\circ\text{C}$  para  $149$  e  $151^\circ\text{C}$ ), não causaram diferenças significativas nos parâmetros de identificação e quantificação dos analitos de interesse, revelando que o método utilizado é robusto.

## **Aplicação do método validado à análises ambientais**

Aplicando-se a metodologia validada, foram estudadas as possíveis contaminações de compostos voláteis BTEX nos aquíferos da bacia do Rio Lucaia, Salvador, Bahia, devido ao uso intenso das águas subterrâneas pela população local. Foram determinadas as concentrações desses compostos tóxicos em 13 amostras de águas subterrâneas provenientes de poços presentes em postos de gasolinas. Das amostras coletadas 62% apresentaram valores inferiores aos de limites de detecção do método (LDM) e somente dois pontos obtiveram um valor acima do limite recomendado pela resolução 396/2008 do CONAMA, referente ao benzeno (185,7 e 9,8  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

### **CONCLUSÃO:**

O método para determinação dos compostos voláteis BTEX foi validado, obtendo-se bons resultados de linearidade, seletividade, sensibilidade, precisão, exatidão e limites de detecção e quantificação, permitindo a determinação dos compostos propostos em um curto tempo de corrida (aproximadamente 12 minutos). A validação permitiu a otimização e implementação no laboratório de análises ambientais para o estudo de contaminação de aquíferos da cidade de Salvador. Foram encontrados valores acima dos indicados pela resolução 396/2008 do CONAMA somente em dois dos pontos coletados.

## AGRADECIMENTOS:

Este trabalho é um reflexo do apoio financeiro concedido pela FAPESB através do Termo de Outorga – no. APR0365/2008, Edital 005/2007, Pedido n. 8657/2007 e pelo financiamento das análises laboratoriais através do CTPETRO - FAPEX – PETROBRAS - CNPq (no. 2201074500) Agência Nacional de Petróleo (ANP).

## REFERÊNCIAS:

1. Kao, C. M., Wang, C. C. *Water Res.* **2000.** 34, 3413.
2. Kuntasal, O. O.; Karman, D.; Wang, D., Tuncel, S. G., Tuncel, G. *J. Chromatogr., A.* **2005.** 1099. 43.
3. Tiburtius, E. R. L.; Peralta-Zamora, P. P; Emmel, A.; Leal, E.S. *Quím. Nova.* **2005.** 28. 61.
4. Zalel, A.; Yuval; Broday, D. M. *Environ. Pollut. (Oxford, U. K.).* **2008.** 156. 553.
5. Mariano, A. P. *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2006.
6. Ministério do Meio Ambiente. Portaria ministerial n. 396, de 3 de abril de 2008. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: novembro 2009.
7. Gaujac, A. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Sergipe, Brasil, 2006.

8. Silva, R. L. B.; Barra, C.M.; Monteiro, T.C.N., Brilhante, O. M. *Cad. Saúde Pública*, **2002**, *18*, 1599.
9. Brito, N, M.; Amarante, O. P. J.; Polese, L.; Ribeiro, M. L. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. E Meio Ambiente*. **2003**. *13*. 129.
10. Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C. *Quím. Nova*. **2004**. *27*. 771.
11. ISO/IEC 17025:1999(E). *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. Genebra, 1999.
12. Lanças, F. M. *Validação de métodos cromatográficos de análise*. São Carlos, SP. 2004.
13. Leite, F. *Validação análise química*. 4ª Ed. Campinas, SP. 2002.

### **CAPÍTULO 3**

Paula Gimenez Bezerra\*, Joil José Celino, Karina Santos Garcia, Milena Rocha de Oliveira

Núcleo de Estudos Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Rua Barão de Geremoabo, s/n, Sala 314 A, Federação, CEP 40170-290, Salvador, Bahia.

**INDICADORES GEOQUÍMICOS DE CONTAMINAÇÃO POR COMPOSTOS  
ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO NORDESTE DO  
BRASIL: UM ESTUDO DE CASO**

\*Correspondência com o autor, [pagimbezerra@gmail.com](mailto:pagimbezerra@gmail.com)

Geochemical Indicators of Contamination by Volatile Organic Compounds in  
Groundwater in Northeastern Brazil: a case study

**Abstract:**

This work investigated the groundwater contamination of the basin of Rio Lucaia aquifer, Salvador, Bahia, for petroleum hydrocarbons leaking from fuel tanks. It was determined in 17 samples of groundwater, the concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX), sulfate, nitrate and iron (II). The concentration of BTEX ranged from 0.2 to 185.7  $\mu\text{g.L}^{-1}$  and the concentrations of sulfate, nitrate and iron (II) were correlated with levels of BTEX undergoing natural degradation. In only two points BTEX levels were observed far above the permitted by CONAMA resolution 396/2008, while the others were below the LD.

**Keywords:** BTEX, groundwater, contamination.

## INTRODUÇÃO:

Os problemas mais graves de contaminação das águas subterrâneas são atribuídos aos hidrocarbonetos aromáticos, ocorrendo, na maioria dos casos, devido ao vazamento de tanques subterrâneos que armazenam combustíveis derivados de petróleo<sup>1</sup>. Dentre os constituintes da gasolina, principal derivado do petróleo, os que merecem maior preocupação são os hidrocarbonetos voláteis monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), devido a sua toxicidade e solubilidade em água<sup>2</sup>. Esses compostos são grandes depressores do sistema nervoso central, podendo causar toxicidade crônica, mesmo que em pequenas concentrações. O benzeno, reconhecido como o mais tóxico dos BTEX, é comprovadamente uma substância carcinogênica, podendo causar leucemia se ingerida, mesmo em baixas concentrações e períodos não muito longos de tempo. Uma exposição aguda, ou seja, à altas concentrações e curtos períodos de tempo, por inalação ou ingestão, pode causar até mesmo a morte<sup>3</sup>. De acordo com o US EPA (U.S. Environmental Protection Agency) há suficiente indicação que o benzeno é potencialmente carcinogênico, em estudos em animais e humanos. Trabalhadores expostos a altas concentrações de benzeno no ambiente de trabalho tiveram aumento na incidência de leucemia.

Muitos dos postos combustíveis da Bahia, segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), foram instalados na década de 70, onde grande parte dos tanques enterrados nos postos combustíveis é construída em aço, sem proteção contra corrosão, tendo em média uma vida útil de aproximadamente 25 anos<sup>4,5</sup>. Os padrões de qualidade para águas subterrâneas no Brasil estão previstos na resolução 396/2008 do CONAMA, onde a concentração máxima permitida para o benzeno,

tolueno, etilbenzeno e xilenos são de  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $24 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente<sup>6</sup>.

No Brasil, a gasolina comercializada possui um percentual obrigatório de vinte e cinco por cento de adição de álcool etílico anidro combustível<sup>7</sup>. O etanol adicionado adquire grande importância, pois sua presença altera o comportamento da gasolina em relação à solubilidade, mobilidade e degradação. Em eventos como estes, os compostos orgânicos de baixa solubilidade vão se dissolvendo gradualmente dependendo significativamente de sua densidade relativa à água (i.e.,  $1,0 \text{ kg.L}^{-1}$ ) formando plumas de águas poluídas na direção do fluxo da água, contaminando todo o volume do aquífero. Líquidos menos densos que a água formam uma camada sobre a parte superior do lençol freático, incluindo-se a fração BTEX da gasolina, tornando-se agressores e grande aliados ao processo de contaminação dos solos e dos mananciais<sup>8,9,10</sup>. Em sistemas subsuperficiais, os principais aspectos que podem afetar o comportamento dos BTEX em presença de etanol, segundo Fernandes & Corseuil (1996) são: o aumento da solubilidade dos BTEX em água pelo fenômeno de cossolvência e o aumento da mobilidade dos BTEX dissolvidos na água em presença de etanol, e o retardo da biodegradação natural dos BTEX, devido a preferência da microbiota pela degradação do etanol, o que aumenta a persistência desses compostos em água<sup>11</sup>.

A análise e monitoramento de aquíferos em áreas urbanas sujeitos à contaminações por compostos derivados de petróleo, proveniente de vazamentos de tanques combustíveis, já é realizada em outras cidades do Brasil e do mundo, tornando-se necessário o estudo na bacia do Rio Lucaia, na cidade de Salvador (Bahia – Brasil), uma área densamente povoada (256 mil habitantes) e de elevada exposição aos agentes e fontes de contaminações antrópicas<sup>1,11-15</sup>.

Ao realizar a coleta, manuseio ou armazenamento de amostras de água subterrânea, perdas incontroláveis dos compostos voláteis podem facilmente influenciar o resultado em uma ou mais ordens de grandeza<sup>16</sup>. Na amostragem de água subterrânea, o método de amostragem por baixa-vazão ( $< 1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) possibilita a redução da perturbação causada ao aquífero por um bombeamento brusco, minimizando o revolvimento do solo e o isolamento da água, tornando assim as amostras mais representativas<sup>16,17</sup>.

O processo de atenuação natural dos compostos derivados do petróleo consiste na redução de massa, concentração e mobilidade dos contaminantes na água subterrânea ao longo do tempo e distância do local de derramamento, devido a processos físico-químicos e biológicos naturais, podendo ocorrer em condições aeróbicas ou anaeróbicas. A bioremediação natural dos monoaromáticos é o método principal de degradação para esses compostos, onde estudos indicam que mais de 90% da remoção de BTEX através dessa abordagem deve-se ao processo de degradação natural<sup>18</sup>. De um modo geral, os compostos orgânicos são oxidados por um composto aceptor, que é reduzido, através de uma reação de oxi-redução. Na biodegradação aeróbia, o oxigênio dissolvido é o receptor de elétrons, sendo o aceptor preferencial dos microorganismos, devido ao maior ganho de energia nesse tipo de reação. Na degradação anaeróbia, os receptores de elétrons são o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), o íon ferro (III), o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), o manganês (IV), e o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), entre outros<sup>3,19</sup>. Em aquíferos contaminados por compostos derivados de petróleo, as condições anaeróbicas são as principais vias de biodegradação, a depender da concentração presente de oxigênio dissolvido<sup>20</sup>.

A bacia do Rio Lucaia (Bahia – Brasil), é uma área densamente povoada e de elevada exposição aos agentes e fontes de contaminações antrópicas,

constituindo um grave problema de saúde pública, com sérios riscos e efeitos adversos na população quando seus mananciais são utilizados para consumo doméstico<sup>15</sup>. O objetivo do presente trabalho foi avaliar e monitorar a contaminação das águas subterrâneas do aquífero da bacia do Rio Lucaia por compostos orgânicos voláteis (BTEX), através de cacimbas, fontes e poços de postos, determinando o grau de comprometimento ambiental.

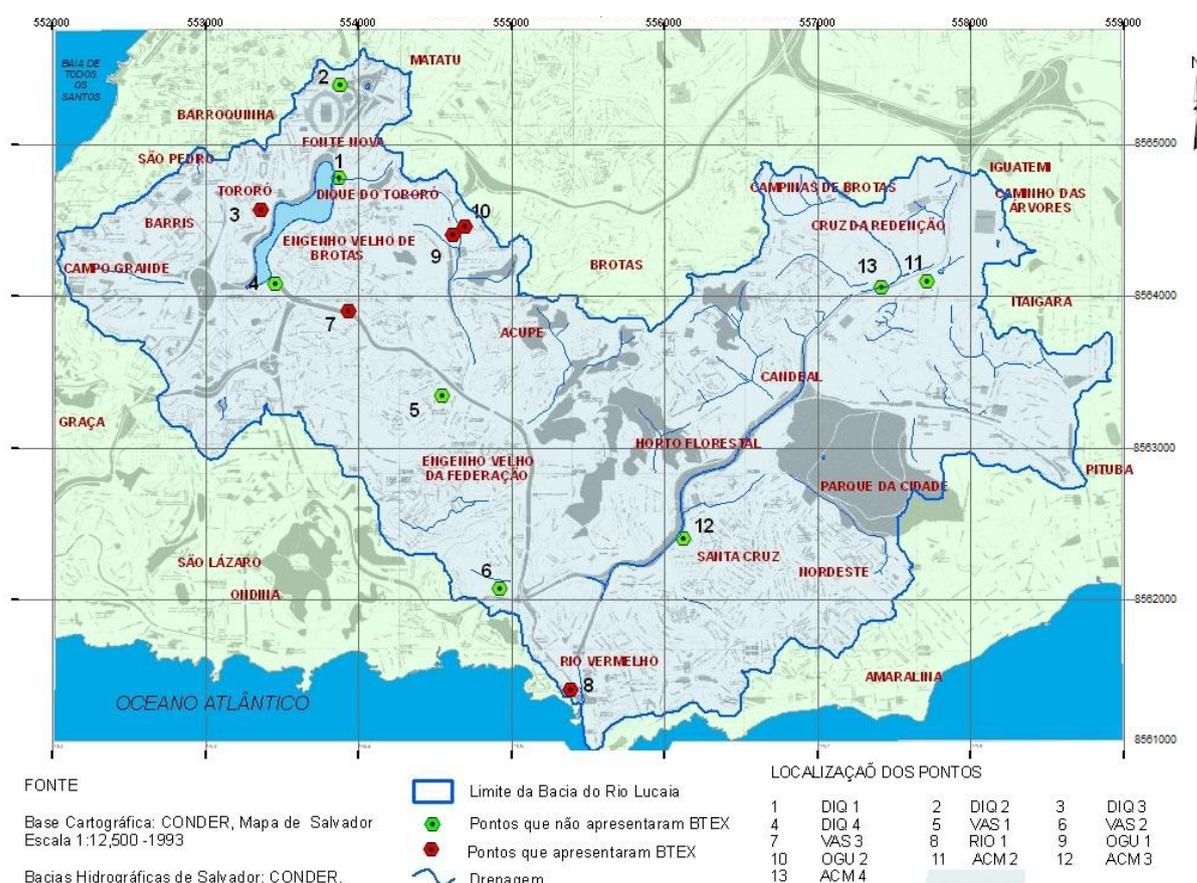
## **MATERIAIS E MÉTODOS**

A área que corresponde à bacia do Rio Lucaia (Figura 1), localiza-se na capital do Estado da Bahia, situada na porção leste. Tal região está compreendida entre os paralelos 12° 58' 48",0 e 13° 00' 58",5 S e meridianos 39° 32' 05" ,2 W, apresentando aproximadamente 14 km<sup>2</sup>, sendo integrada parcialmente ou totalmente pelos seguintes bairros: Campinas de Brotas, Acupe de Brotas, Engenho Velho de Brotas, Itaigara, Rio Vermelho, Federação, Ondina, Tororó, Santa Cruz e Fazenda Garcia).

As águas subterrâneas que alimentam a bacia do Rio Lucaia são provenientes de dois aquíferos sobrepostos (um raso e um fissural) cuja recarga ocorre por infiltração direta das chuvas ou dos escoamentos superficiais, logo possui alto risco de contaminação. O aquífero raso (superior) é composto por solos, pouco espessos, com níveis hidrostáticos, em sua maioria, de 2 a 3 m. Assim, os poços existentes neste aquífero têm no máximo 10 m de profundidade. Este aquífero possui baixa capacidade de armazenamento de água devido a sua porosidade e pequena espessura, porém a descarga proveniente da produção dos poços é compensado pela recarga pluvial (alta pluviosidade no local) contínua durante todo o

ano, mantendo o aquífero, praticamente em estado estacionário, ou seja, sem grandes alterações do nível de água<sup>15</sup>.

O outro aquífero é classificado como fissural, pois a água é armazenada e flui nas fraturas das rochas do embasamento cristalino dispostas abaixo do solo. Este tipo de aquífero possui capacidade de armazenamento inferior ao primeiro e heterogênea, pois a capacidade é dependente da diferenciada distribuição da densidade de fraturamento no embasamento. Os poços confeccionados para produção de água neste aquífero possuem profundidade elevada, em torno de 52 m e, embora alguns produzam, também, do aquífero poroso acima, as vazões medidas nos poços evidenciam o baixo potencial hidrogeológico.



**Figura 1:** Localização dos poços de água subterrânea. Bacia do Rio Lucaia e principais Bairros.

As amostras foram coletadas no período chuvoso, de 5 a 13 de julho de 2010, num total de 13 pontos entre poços e cacimbas rasos, medindo entre 8 e 10 m de profundidade, através de bomba peristáltica de baixa vazão Solinst, modelo, 410, acoplada a uma célula de fluxo MicroPurge basics, modelo MP20 para amostragem de Baixa Vazão (Low-Flow Sampling). Em campo foram medidos os parâmetros físico-químicos na água: pH, Eh, temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido. Após essas medidas as amostras foram acondicionadas de duas formas: em vials de vidro de 40 mL com tampa e septo de teflon, para determinação de BTEX, e em frascos de polietileno de 500 mL, para a determinação de nitrato, sulfato e ferro (II), sendo preenchidos até a boca e sem bolhas e resfriados à 4°C até a chegada ao laboratório LEPETRO (Laboratório de Estudos do Petróleo) do Instituto de Geociências (IGEO), UFBA, onde foram analisadas no mesmo dia. As amostras coletadas nos frascos plásticos foram filtradas com filtro de acetato antes das determinações. A determinação do BTEX na água foi realizada utilizando a metodologia EPA 8260C e 5030C. As análises de compostos orgânicos voláteis em água foram realizadas através da técnica de *purge and trap* (P&T), modelo 3100 da Tekmar, associada à cromatografia gasosa acoplado com espectrômetro de massas (CG-EM) com detector íon trap, respectivamente modelos CP-3800 e SATUM 2200, ambos da Varian. A quantificação dos compostos de interesse foi feita através do método de padronização interna, como recomenda a EPA.

A curva de calibração foi obtida a partir de um mix de padrão de BTEX em metanol, de concentração 2,0 mg.mL<sup>-1</sup>, de onde foi preparada uma solução estoque de 10 ppm de BTEX, para a posterior diluição dos pontos da curvas, que variaram de 2 a 200 µg.L<sup>-1</sup>. Como padrão interno foi utilizado uma solução de clorobenzeno-d5 100 µg.mL<sup>-1</sup>, obtida através da diluição de um padrão de 5,0 mg.mL<sup>-1</sup>. As

diluições dos pontos da curva foram feitos em água ultrapura Milli-Q. Todos os padrões utilizados foram da marca AccuStandard. Para avaliar a homogeneidade das amostras nos pontos coletados, as mesmas foram analisadas em duplicatas e triplicatas, sendo 20% e 10% do total de amostras, respectivamente.

Em paralelo às análises de BTEX foram realizadas as determinação de: sulfato, através de kits da Hach, segundo método SulfaVer 4 com análise em espectrofotômetro de UV- VIS da Varian, modelo Cary 50 Probe, numa faixa de 450 nm; nitrato, utilizando-se kits Hach, segundo método NitraVer 5 e leitura em espectrofotômetro Cary, da Varian, numa faixa de 400 nm e determinação de íon  $\text{Fe}^{2+}$  dissolvido, segundo método colorimétrico 3500-Fe D, que consiste na reação do ferro solúvel com a 1,10-fenantrolina, formando um complexo alaranjado de intensidade de cor em proporção direta com a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , que foi lido posteriormente também em espectrofotômetro Cary, da Varian, numa faixa de 510 nm<sup>21</sup>.

Para o tratamento estatístico dos dados obtidos, foram utilizados os seguintes programas: InStat, da GraphPad, para o tratamento descritivo inicial; Statistica 7.0, Statsoft, para a análise de agrupamento (cluster) e Canoco 4.5, para a análise de ordenamento (redundância).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO:**

Na Tabela 1 encontram-se os valores das coordenadas geográficas (UTM), pH, Eh, temperatura, sólidos totais dissolvidos (STD), oxigênio dissolvido (O.D.), condutividade e nível estático dos poços coletados. Na Tabela 2 encontram-se as

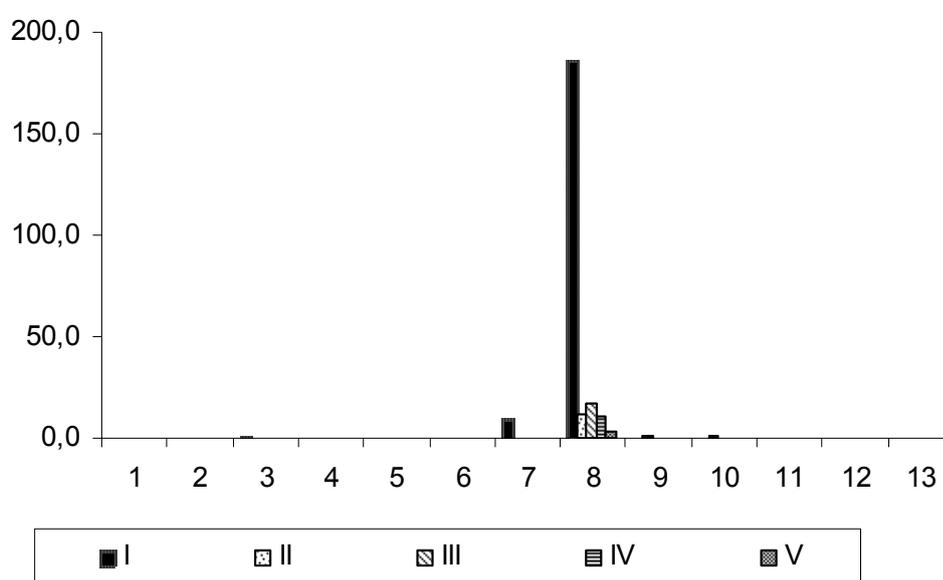
concentrações obtidas das análises, os valores citados na literatura e os valores reguladores no Brasil.

**Tabela 1.** Localização e parâmetros físico-químicos obtidos nos poços da bacia do Rio Lucaia.

| Pontos* | UTM     |        | pH   | Eh (mV) | Temp. (°C) | STD (g.L <sup>-1</sup> ) | O.D. (mg.L <sup>-1</sup> ) | Cond. (mS.cm <sup>-1</sup> ) | Nível Estático (m) |
|---------|---------|--------|------|---------|------------|--------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------|
| 1       | 8564759 | 553887 | 8,85 | 13,00   | 25,40      | 0,40                     | 6,08                       | 0,61                         | 0,58               |
| 2       | 8565379 | 553881 | 5,87 | 13,00   | 25,62      | 0,30                     | 6,42                       | 0,40                         | 0,35               |
| 3       | 8564570 | 553359 | 5,51 | 3,00    | 25,76      | 0,30                     | 4,99                       | 0,64                         | 1,07               |
| 4       | 8564088 | 553467 | 6,55 | 68,00   | 27,14      | 0,40                     | 3,41                       | 0,34                         | 0,28               |
| 5       | 8563333 | 554555 | 5,22 | 15,00   | 26,95      | 0,30                     | 4,98                       | 0,48                         | 3,18               |
| 6       | 8562067 | 554929 | 5,18 | 8,00    | 28,02      | 0,30                     | 4,39                       | 0,50                         | 1,84               |
| 7       | 8563893 | 553941 | 5,84 | -55,00  | 27,26      | 0,30                     | 4,19                       | 0,41                         | 0,35               |
| 8       | 8561390 | 555391 | 5,93 | -145,00 | 30,39      | 0,60                     | 2,52                       | 0,89                         | 3,00               |
| 9       | 8564400 | 554615 | 5,80 | -35,00  | 25,61      | 0,30                     | 5,78                       | 0,48                         | 1,40               |
| 10      | 8564423 | 554662 | 3,87 | 40,00   | 25,89      | 0,30                     | 3,95                       | 0,47                         | 2,88               |
| 11      | 8564099 | 557723 | 5,25 | 35,00   | 28,83      | 0,30                     | 3,42                       | 0,43                         | 4,33               |
| 12      | 8562403 | 556118 | 4,99 | 33,00   | 28,15      | 0,40                     | 5,19                       | 0,55                         | 4,00               |
| 13      | 8564060 | 557436 | 4,53 | 121,00  | 26,47      | 0,20                     | 4,77                       | 0,38                         | 2,83               |

Analisando-se os resultados obtidos de BTEX nos 13 pontos coletados (Fig. 2), observa-se que em sua grande maioria os teores encontrados foram baixos, onde 62% das amostras coletadas apresentaram valores inferiores aos de limites de detecção do método (LDM). Somente dois pontos de coleta obtiveram um valor acima do indicado pelo CONAMA, referente ao benzeno, RIO 1 (185,7 µg.L<sup>-1</sup>) e VAS 3 (9,8 µg.L<sup>-1</sup>).

Segundo resolução do CONAMA n. 396/2008, art. 3º, parágrafo IV, a água analisada enquadra-se como classe 3: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, para as quais não é necessário o tratamento em função dessas alterações, mas que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante, devido às suas características hidrogeoquímicas naturais.



\***Legenda:** 1 - DIQ 1; 2 - DIQ 2; 3 - DIQ 3; 4 - DIQ 4; 5 - VAS 1; 6 - VAS 2; 7 - VAS 3; 8 - RIO 1; 9 - OGU 1; 10 - OGU 2; 11 - ACM 2; 12 - ACM 3; 13 - ACM 4.

**Figura 2:** Concentração de BTEX, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , nos pontos coletados na bacia do Rio Lucaia, em julho de 2010. Onde: (I) benzeno, (II) tolueno, (III) etilbenzeno, (IV) m+p-xileno, (V) o-xileno.

**Tabela 2.** Valores obtidos comparados à literatura e ao CONAMA.

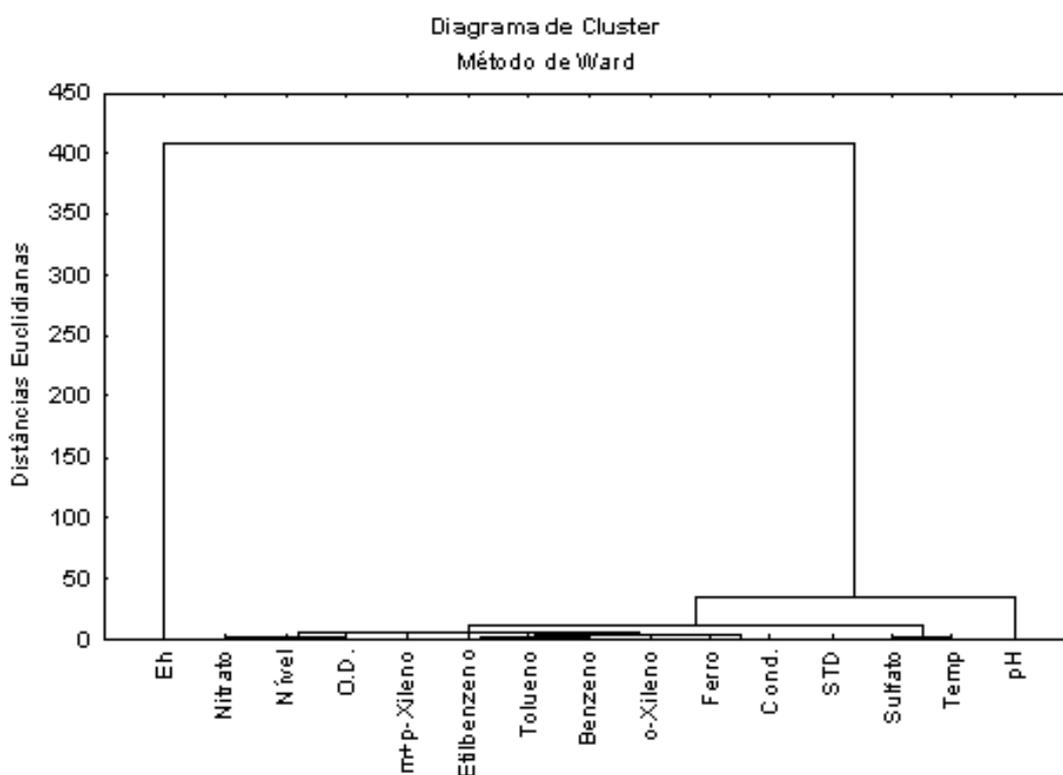
| <b>Parâmetros Analisados</b>            | <b>Concentrações Obtidas (2010)</b> | <b>Silva et al. (2002)</b> | <b>Nascimento &amp; Barbosa (2005)</b> | <b>Ministério da Saúde (2004)</b> | <b>CONAMA (2008)</b> |
|---|-------------------------------------|----------------------------|--|-----------------------------------|----------------------|
| Benzeno ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )        | 0,6 - 185,7                         | 509,0 - 521,0              | —                                      | 5                                 | 5                    |
| Tolueno ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )        | 0,4 - 11,3                          | 14,0 - 17,0                | —                                      | 170                               | 24                   |
| Etilbenzeno ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )    | 0,2 - 16,9                          | 3,2                        | —                                      | 200                               | 200                  |
| Xilenos ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )        | 0,3 - 10,9                          | 17,0 - 85,0                | —                                      | 300                               | 300                  |
| O.D. ( $\text{mg.L}^{-1}$ )             | 2,5 - 6,4                           | 1,6 - 4,2                  | 0,4 - 6,4                              | >6                                | —                    |
| Sulfato ( $\text{mg.L}^{-1}$ )          | 4,5 - 86,8                          | 5,0 - 22,0                 | 4,1 - 59,4                             | 250                               | 5                    |
| Nitrato ( $\text{mg.L}^{-1}$ )          | 0,03 - 8,42                         | 1,0 - 8,0                  | 1,3 - 41,0                             | 10                                | 0,3                  |
| $\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | 0,47                                | < 0,2                      | 16 - 5480*                             | 0,3*                              | 0,3*                 |

\* Concentração de ferro total

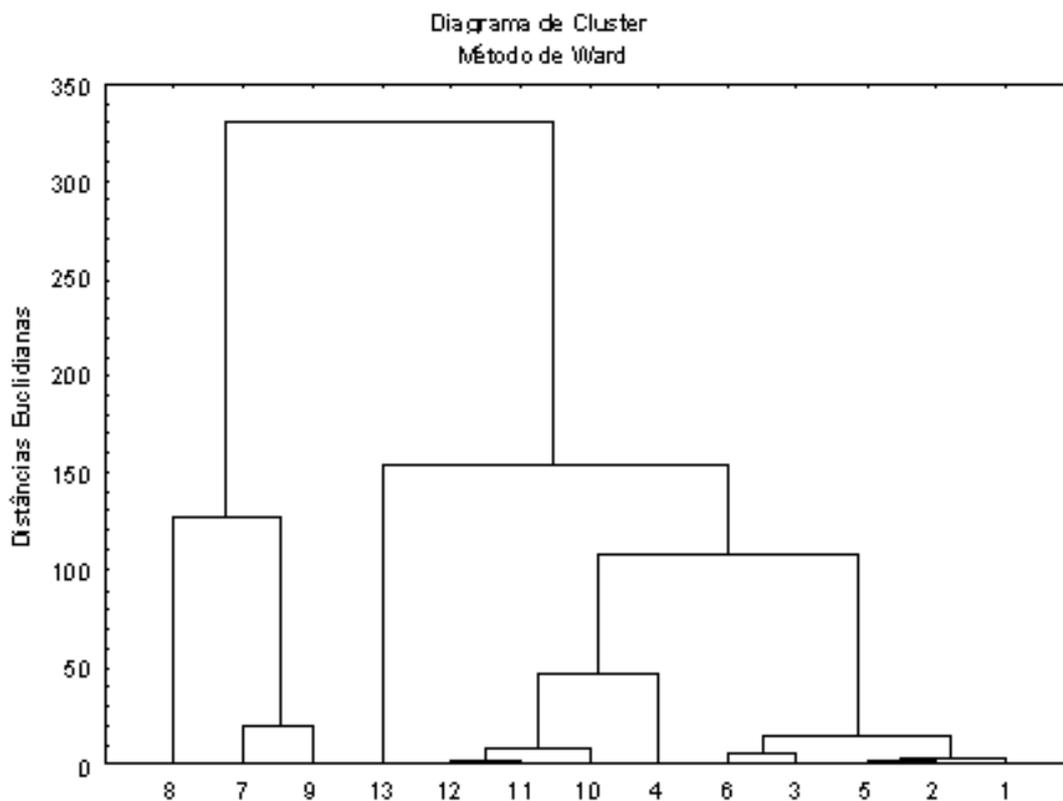
Um estudo preliminar sobre o efeito da atenuação natural do BTEX foi realizado, tendo como parâmetros a concentração dos aceptores de elétrons  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , sendo que dessas espécies medidas, foi avaliada a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , que é a forma reduzida do acceptor  $\text{Fe}^{3+}$ . Através de estudos estatísticos, nota-se que a variável Eh tem uma importância diferenciada das outras variáveis analisadas, assim como os pontos RIO 1, VAS 3 e OGU 1 são diferenciados dos demais pontos amostrados, provavelmente devido às suas características de maior contaminação (Fig. 3 e 4). A significância de cada variável ambiental obtida foi testada estatisticamente, onde é observado através da Figura 5, que as mais significativas no ambiente com presença dos analitos foram o Eh, o ferro (II), a condutividade, os sólidos totais dissolvidos e a temperatura. Foi encontrada uma relação extremamente significativa entre os compostos BTEX e o Eh e  $\text{Fe}^{2+}$ , onde se observa que quanto menor o valor do Eh, mais favorecida é a presença e degradação dos BTEX, que é diretamente proporcional aos valores encontrados de  $\text{Fe}^{2+}$ , sendo um dos indícios do consumo de  $\text{Fe}^{3+}$  na degradação dos compostos.

Assim, no ponto mais crítico de coleta (RIO 1), onde foi encontrado um teor igual a  $185,7 \mu\text{g.L}^{-1}$  de benzeno, foi também encontrado  $0,47 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , o dobro do teor encontrado por Silva et al (2002), após uma avaliação da qualidade da água de poços residenciais do Rio de Janeiro, quanto à presença BTEX após dois anos da ocorrência de um vazamento de gasolina do tanque de armazenamento de combustível.

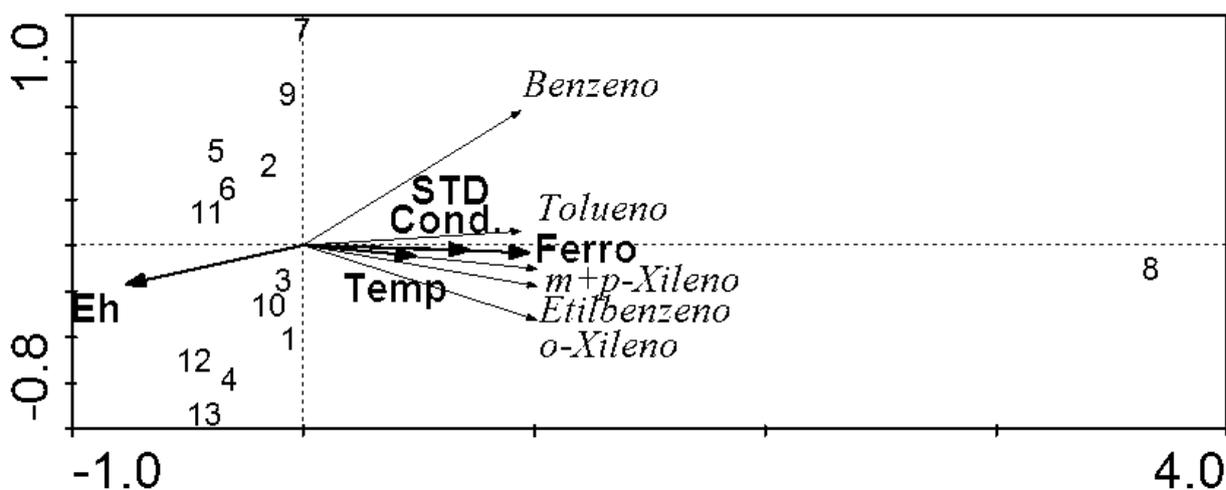
Na Tabela 1, os pontos com os valores mais negativos de Eh correspondem aos pontos com maior concentração de BTEX, VAS 3, RIO 1 e OGU 1, respectivamente. O ponto OGU 1 é intermediário aos dois grupos, poços contaminados e poços não contaminados, pois, apesar de apresentar teores de BTEX abaixo dos valores reguladores, suas características estão mais próximas aos poços com contaminação do que com os outros, como mostra a Fig. 4.



**Figura 3:** Dendrograma representando o agrupamento das variáveis obtidas nos poços localizados na bacia do Rio Lucaia, BA, em julho/2010.



**Figura 4:** Dendrograma representando o agrupamento dos poços coletados na bacia do Rio Lucaia, BA, em julho/2010.



**Figura 5:** Diagrama de ordenação representando a relação das variáveis com os BTEX e os pontos de coleta.

Quanto aos valores dos aceptores de elétrons, a ordem de degradação dos BTEX energeticamente favorável é o oxigênio ( $O_2$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), íon ferro (III), o sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), nessa ordem. Observa-se que os valores de oxigênio dissolvido (3,4 a 6,4  $mg.L^{-1}$ ) e de nitrato (0,03 a 8,42  $mg.L^{-1}$ ) encontram-se em níveis moderados, estando de acordo com o encontrado por Silva et al. (2002). Comparando-se os valores de nitrato com os valores obtidos por Nascimento & Barbosa (2005), na mesma área de estudo, nota-se que os valores diminuíram, estando também os valores de oxigênio em concordância. Já os valores de sulfato obtidos estão acima do que os encontrados nos dois trabalhos.

Em sua grande maioria, os hidrocarbonetos de petróleo são biodegradáveis sob condições aeróbicas. O oxigênio é um co-substrato que pode ter iniciado o mecanismo de biodegradação e, depois do metabolismo ter se iniciado, pode também funcionar como aceptor de elétron, gerando energia. Porém, a baixa solubilidade do oxigênio em água torna-se a maior limitação da biodegradação aeróbica na subsuperfície. Em altas concentrações de hidrocarboneto, esse tipo de biodegradação pode não ser suficiente para consumi-los completamente. Assim, quando o oxigênio é esgotado e o nitrato está presente, os microorganismos anaeróbicos facultativos utilizarão o nitrato como aceptor final de elétron em substituição ao oxigênio<sup>23</sup>. Analisando em conjunto as concentrações de BTEX, oxigênio dissolvido e nitrato, pode-se concluir que, provavelmente, houve atenuação natural por estes dois aceptores de elétron, iniciando-se com o oxigênio, porém, sendo sustentado pelo nitrato, e, possivelmente, iniciando-se o consumo também de ferro (III), indicado nos pontos de maior concentração de benzeno. Os teores de sulfato são relativamente altos, indicando que este aceptor não foi utilizado no processo de biodegradação.

**CONCLUSÃO:**

A disponibilidade tanto de ferro (III) quanto de nitrato (aceptores de elétron) nos aquíferos da bacia do Rio Lucaia provavelmente contribuiu para a ocorrência da atenuação natural, sobretudo anaeróbica, dos BTEX (biodegradação) no sítio de estudo. A concentração de benzeno, acima de trinta vezes maior que a permitida pelo CONAMA, indica que este hidrocarboneto aromático, tóxico, está presente em altas concentrações no local.

Os poços com maior índice de contaminação estão localizações no bairro do Rio Vermelho e na Av. Vasco da Gama, ou seja, suas águas são inadequadas para consumo da população, já que propiciam risco ao desenvolvimento de doenças como o câncer. Devem ser dados esclarecimentos à população próxima dos locais estudados acerca do perigo de consumir água de poço sem avaliação precisa e confiável.

É importante que o monitoramento da água de poço, ministrado pela distribuidora responsável pelo posto, deve ser acompanhado pelo órgão público competente sobre o assunto para fiscalizar e avaliar sua qualidade, protegendo a população local de possíveis agressões à saúde.

**AGRADECIMENTOS:**

Este trabalho é um reflexo do apoio financeiro concedido pela FAPESB através do Termo de Outorga – no. APR0365/2008, Edital 005/2007, Pedido n. 8657/2007 e pelo financiamento das análises laboratoriais através do CTPETRO -

FAPEX – PETROBRAS - CNPq (no. 2201074500) Agência Nacional de Petróleo (ANP).

#### REFERÊNCIAS:

1. Forte, E. J., Azevedo, M. S., Oliveira, R. C., Almeida, R. *Quím. Nova.* **2007.** 30, 1539.
2. Corseuil, H. X.; Alvarez, J. J. P.; *Water Sci. Technol.* **1996,** 34, 311.
3. Silva, R. L. B. *Tese de Doutorado,* Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Brasil, 2002.
4. <http://www.anp.gov.br>, acessado em 24 abril 2009.
5. Mariano, A. P. *Tese de Doutorado,* Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2006.
6. Ministério do Meio Ambiente. Portaria nº 396, de 3 de abril de 2008. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>, acessado em novembro 2009.
7. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 51, de 22 de fevereiro de 2006. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=16453>, acessado em 24 abril 2009.
8. Craig J. R., Rabideau A. J., Suribhatlaet R. *Advances in Water Resources.* **2006,** 29, 99.
9. Li L., Benson C. H., Lawson E. M. *J. Contam. Hydrol.* **2006,** 83, 89.

10. Hornig, G; Northcott K.; Snape I.; Stevens G. *Cold Regions Science and Technology*. **2008**, 53, 83.
11. Silva, R. L. B.; Barra, C.M.; Monteiro, T.C.N., Brilhante, O. M. *Cad. Saúde Pública*, **2002**, 18, 1599.
12. Nascimento, S. A. M. *Relatório Final Convênio UFBA/Embasa/Fapex*. Universidade Federal da Bahia. 2002.
13. Rosell, M.; Lacorte, S.; Ginebreda, A.; Barceló, D. *J. Chromatogr., A*. **2003**, 995, 171.
14. Sandres, G. C. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2004.
15. Nascimento, S. A. M.; Barbosa, J. S. F. *Revista Brasileira de Geociências*. **2005**, 35, 543.
16. Hewitt, A. D.; Myers, K. F. *Special report 99-16 of US Army Corps of Engineers: Cold Regions Research & Engineering Laboratory*. Hanover, 1999.
17. <http://www.chem.agilent.com>, acessada em dezembro de 2009.
18. Farhadian, M.; Vachelard, C.; Duchez, D.; Larroche, C. *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 5296.
19. Nunes, C. C.; Corseuil, H. X. *Engenharia Sanitária Ambiental*. **2007**, 12, 259.
20. Rouychoudhury, A. N.; Merrey, G. L. *Sci. Total Environ.* **2006**, 366, 262.
21. Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E. *Standard Methods: Examination of water and wastewater*. 19<sup>th</sup> ed.,. Washington, 1995.

22. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Disponível em: <http://www.cvs.saude.sp.gov.br>, acessado em novembro 2009.
23. Borden, R. C.; Gomez, C. A.; Becker, M. T. *Ground Water*. **1995**. 33, 180.

## CAPÍTULO 4

P. G. Bezerra<sup>1, a</sup>, J. J. Celino<sup>1</sup>, K. S. Garcia<sup>1</sup>, M. R. de Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Núcleo de Estudos Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Rua Barão de Geremoabo, s/n, Sala 305<sup>a</sup>, Federação, CEP 40170-290, Salvador, Bahia.

<sup>a</sup> Correspondência com o autor, pagimbezerra@gmail.com

### ATENUAÇÃO NATURAL DOS CONTAMINANTES BTEX EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO NORDESTE DO BRASIL

Resumo - Com intuito de investigar a contaminação e atenuação dos compostos BTEX provenientes de vazamentos de tanques combustíveis no aquífero da bacia do Rio Lucaia, Salvador, Bahia, determinou-se em amostras de água subterrânea as concentrações dos voláteis aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), sulfato, nitrato e ferro (II) em dois períodos distintos. As concentrações dos compostos foram comparadas, verificando-se a redução do teor de BTEX nos pontos amostrais em até 82%. Curvas de isotores foram geradas, observando-se o comportamento dos compostos e a relação do Eh e do consumo de nitrato com a atenuação natural dos BTEX, verificando-se que não ocorre uma grande dispersão em níveis críticos e perigosos para a população.

Abstract - In order to investigate the contamination and attenuation of BTEX compounds from fuel tank leaks into the Basin of Rio Lucaia aquifer, Salvador, Bahia, it was determined in samples of groundwater concentrations of volatile aromatics benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX), sulfate, nitrate and iron (II) in two distinct periods. The concentrations of compounds were compared to ascertain the yield reduction of BTEX in the sampling points up to 82%. Isotenor curves were generated by observing the behavior of composites and the relation of Eh and nitrate consumption with natural attenuation of BTEX, verifying that it does not occur in a wide spread critical levels and dangerous for the population.

## INTRODUÇÃO

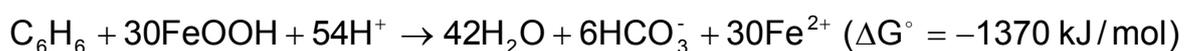
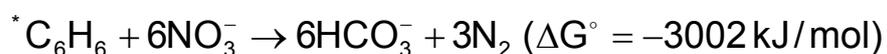
Os problemas mais graves de contaminação das águas subterrâneas são atribuídos aos hidrocarbonetos aromáticos, ocorrendo, na maioria dos casos, devido ao vazamento de tanques subterrâneos que armazenam combustíveis derivados de petróleo (FORTE et al., 2007). Dentre os constituintes da gasolina, principal derivado do petróleo, os que merecem maior preocupação são os hidrocarbonetos voláteis monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), devido a sua toxicidade e solubilidade em água (CORSEUIL & ALVAREZ, 1996). Segundo a resolução 396/2008 do CONAMA, as concentrações máximas permitidas para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos são de  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $24 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente (BRASIL, 2008). Esses compostos são grandes depressores do sistema nervoso central, podendo causar toxicidade crônica, mesmo que em pequenas concentrações. O benzeno, dentre os compostos BTEX, é reconhecido como o mais tóxico e o mais solúvel em água, apresentando lenta degradação em condições anaeróbicas onde geralmente é o hidrocarboneto monoaromático que mais avança nas plumas dissolvidas de contaminação (CUNNINGHAM et al, 2001; COSTA et al., 2009).

A bioremediação natural dos monoaromáticos derivados do petróleo é o método principal de degradação para esses compostos, onde estudos indicam que mais de 90% da remoção de BTEX deve-se ao processo de degradação natural (FARHADIAN et al, 2007). Assim, a Atenuação Natural Monitorada (ANM) é uma tecnologia que utiliza os processos de atenuação natural que, sob condições favoráveis, agem sem intervenção humana diminuindo, degradando e limitando o movimento dos contaminantes em ambientes subsuperficiais. (MALAMUD et al, 2005).

Compostos BTEX são os indicadores específicos usados para se caracterizar a contaminação de áreas por gasolina para a série C6 e C8, por ser o grupo de compostos constituintes deste produto mais solúveis em água (BAIRD, 2002). Em aquíferos contaminados por compostos derivados de petróleo, as condições anaeróbicas são as principais vias de biodegradação, onde, de um modo geral, os compostos orgânicos são oxidados por um composto aceptor, que é reduzido, através de uma reação de oxi-redução. Neste tipo de degradação, os receptores preferenciais de elétrons são o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), o íon ferro (III), o sulfato

(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), o manganês (IV), e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), entre outros (SILVA, 2002; ROYCHOUDHURY & MERRETT, 2006; NUNES & CORSEUIL, 2007).

Quando a quantidade de oxigênio é baixa e o nitrato está presente (ou outras formas oxidadas de nitrogênio), alguns microrganismos anaeróbios utilizam nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ao invés de oxigênio como acceptor final de elétrons. Uma vez que as quantidades de oxigênio e nitrato reduzem, os microrganismos podem utilizar o íon férrico (Fe<sup>3+</sup>) como acceptor de elétrons, sendo este convertido para a sua forma reduzida Fe<sup>2+</sup>. Grandes quantidades de ferro na forma férrica estão presentes em sedimentos de muitos aquíferos e esta pode ser uma potencial fonte desse composto para a biodegradação. Redutores de sulfato podem potencialmente biodegradar o BTEX, porém, é um processo relativamente lento e, quando ocorre, usualmente acontece no centro da pluma, longe das bordas não contaminadas (aeróbias) da água subterrânea (CORSEUIL & ALVAREZ, 1996; MARIANO, 2006). Abaixo as possíveis rotas de degradação do benzeno, juntamente com sua energia livre de Gibbs, mostrando que a reação é mais favorável de ocorrer quanto menor for o seu valor.

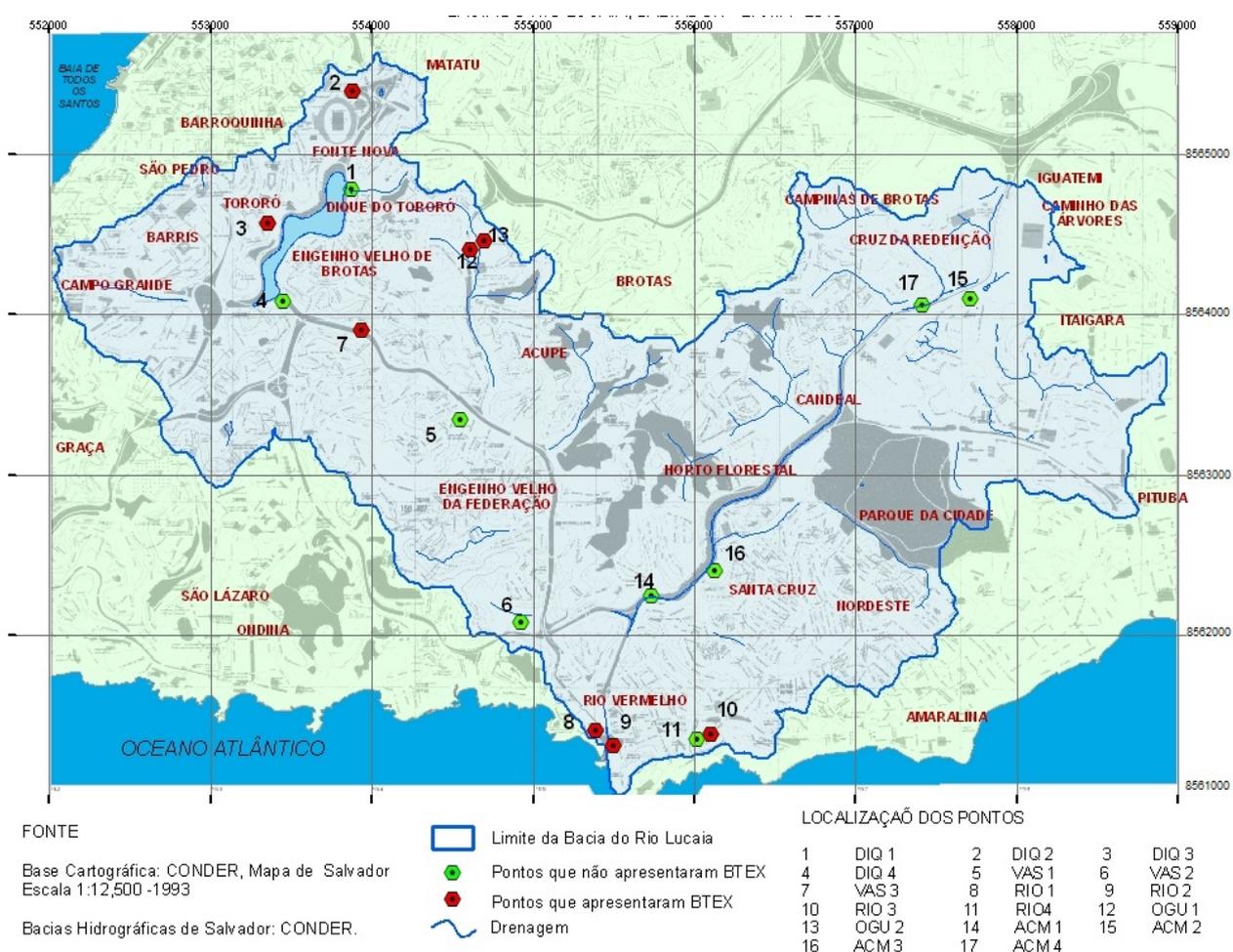


\* Dados retirados de Anderson (1996).

A bacia do Rio Lucaia (Bahia – Brasil), é uma área densamente povoada e de elevada exposição aos agentes e fontes de contaminações antrópicas, constituindo um grave problema de saúde pública, com sérios riscos e efeitos adversos na população quando seus mananciais são utilizados para consumo doméstico (NASCIMENTO & BARBOSA, 2005). O objetivo do trabalho foi avaliar e monitorar a contaminação das águas subterrâneas do aquífero da bacia do Rio Lucaia por compostos orgânicos voláteis (BTEX), através de cacimbas, fontes e poços de postos, determinando o grau de comprometimento ambiental e a possível ocorrência da atenuação natural desses compostos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A área correspondente à bacia do Rio Lucaia (Figura 1), localiza-se na capital do Estado da Bahia, e situa-se na porção leste. Tal região está compreendida entre os paralelos  $12^{\circ} 58' 48",0$  e  $13^{\circ} 00' 58",5$  S e meridianos  $39^{\circ} 32' 05",2$  W, apresentando aproximadamente  $14 \text{ km}^2$  e é integrada parcialmente ou totalmente pelos seguintes bairros: Campinas de Brotas, Acupe de Brotas, Engenho Velho de Brotas, Itaigara, Rio Vermelho, Federação, Ondina, Tororó, Santa Cruz e Fazenda Garcia).



**Figura 1:** Localização dos poços de água subterrânea. Bacia do Rio Lucaia e principais Bairros.

As coletas foram feitas em 17 pontos entre poços e cacimbas rasos (Fig. 5), medindo entre 8 e 10m de profundidade. Foram obtidas 13 amostras no período chuvoso, de 5 a 13 de julho de 2010, e 11 amostras no período seco, de 17 a 22 de dezembro de 2010, sendo 7 pontos coincidentes com a primeira coleta e 4 novos, através de bomba peristáltica de baixa vazão Solinst, modelo, 410, acoplada a uma célula de fluxo MicroPurge basics, modelo MP20 para amostragem de Baixa Vazão (Low-Flow Sampling). Foram medidos, em campo, os parâmetros físico-químicos na água: pH, Eh, temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido. Após essas medidas as amostras foram acondicionadas de duas formas: em vials de vidro de 40 mL com tampa e septo de teflon, para determinação de BTEX, e em frascos de polietileno de 500 mL, para a determinação de nitrato, sulfato e ferro (II), sendo preenchidos até a boca e sem bolhas e resfriados à 4°C até a chegada ao laboratório LEPETRO (Laboratório de Estudos do Petróleo) do Instituto de Geociências (IGEO), UFBA, onde foram analisadas no mesmo dia. As amostras coletadas nos frascos plásticos foram filtradas com filtro de acetato antes das determinações.

Para a determinação do BTEX na água foram utilizadas as metodologias EPA 8260C e 5030C. As análises de compostos orgânicos voláteis em água foram realizadas através da técnica de *purge and trap* (P&T), modelo 3100 da Tekmar, associada à cromatografia gasosa acoplado com espectrômetro de massas (CG-EM) com detector íon trap, respectivamente modelos CP-3800 e SATUM 2200, ambos da Varian. A quantificação dos compostos de interesse foi feita através do método de padronização interna, como recomenda a EPA.

A curva de calibração foi obtida a partir de um mix de padrão de BTEX em metanol, de concentração 2,0 mg.mL<sup>-1</sup>, de onde foi preparada uma solução estoque de 10 ppm de BTEX, para a posterior diluição dos pontos da curvas, variando entre 2 a 200 µg.L<sup>-1</sup>. Foi utilizado como padrão interno uma solução de clorobenzeno-d5 100 µg.mL<sup>-1</sup>, obtida através da diluição de um padrão de 5,0 mg.mL<sup>-1</sup>. As diluições dos pontos da curva foram feitos em água ultrapura Milli-Q. Todos os padrões utilizados foram da marca AccuStandard. As mesmas foram analisadas em duplicatas e triplicatas para avaliar a homogeneidade das mesmas nos pontos coletados, sendo 20% e 10% do total de amostras, respectivamente.

Em paralelo às análises de BTEX foram realizadas as determinação de: sulfato, através de kits da Hach, segundo método SulfaVer 4 com análise em

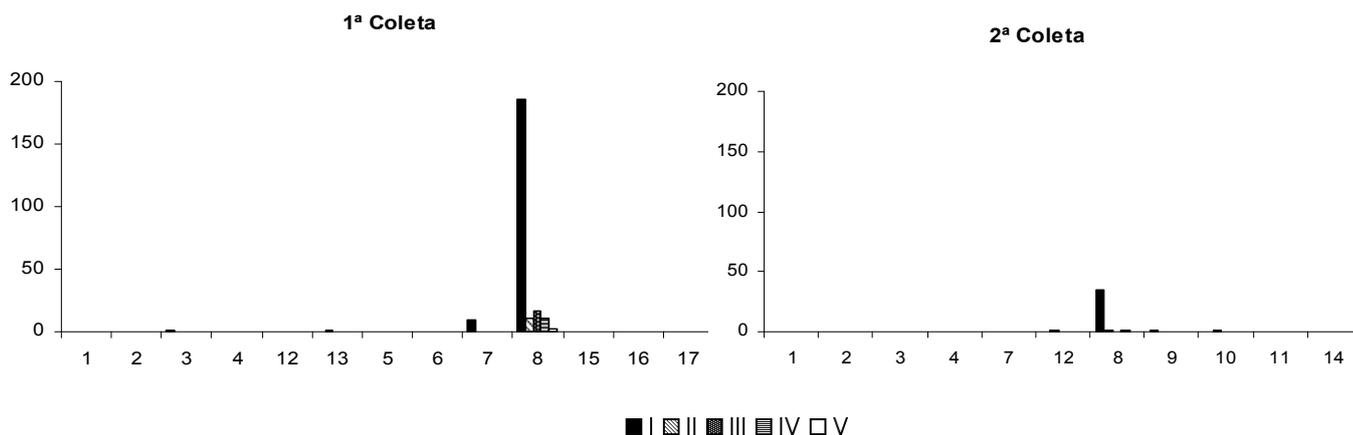
espectrofotômetro de UV- VIS da Varian, modelo Cary 50 Probe, numa faixa de 450 nm; nitrato, utilizando-se kits Hach, segundo método NitraVer 5 e leitura em espectrofotômetro Cary, da Varian, numa faixa de 400 nm e determinação de íon  $\text{Fe}^{2+}$  dissolvido, segundo método colorimétrico 3500-Fe D, que consiste na reação do ferro solúvel com a 1,10-fenantrolina, formando um complexo alaranjado de intensidade de cor em proporção direta com a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , que foi lido posteriormente também em espectrofotômetro Cary, da Varian, numa faixa de 510 nm (EATON et al., 1995).

As curvas geradas de isoteores para os compostos BTEX foram feitas utilizando-se o software Surfer Demo 9.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO:**

Segundo resolução do CONAMA n. 396/2008, art. 3º, parágrafo IV, a água analisada enquadra-se como classe 3: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, para as quais não é necessário o tratamento em função dessas alterações, mas que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante, devido às suas características hidrogeoquímicas naturais.

Analisando-se os resultados obtidos de BTEX nas duas campanhas, observa-se que na maioria dos pontos coletados nos dois períodos a concentração de BTEX diminuiu, como se observa na Fig. 2, variando de 0 a 185,7  $\mu\text{g/L}$  (1ª coleta) e 0 a 35,0  $\mu\text{g/L}$  (2ª coleta), sendo o ponto 8 (RIO 1) o que apresentou maiores concentrações nas duas campanhas.



**\*Legenda:** 1 - DIQ 1; 2 - DIQ 2; 3 - DIQ 3; 4 - DIQ 4; 5 - VAS 1; 6 - VAS 2; 7 - VAS 3; 8 - RIO 1; 9 - RIO 2; 10 - RIO 3; 11 - RIO 4; 12 - OGU 1; 13 - OGU 2; 14 - ACM 1; 15 - ACM 2; 16 - ACM 3; 17 - ACM 4.

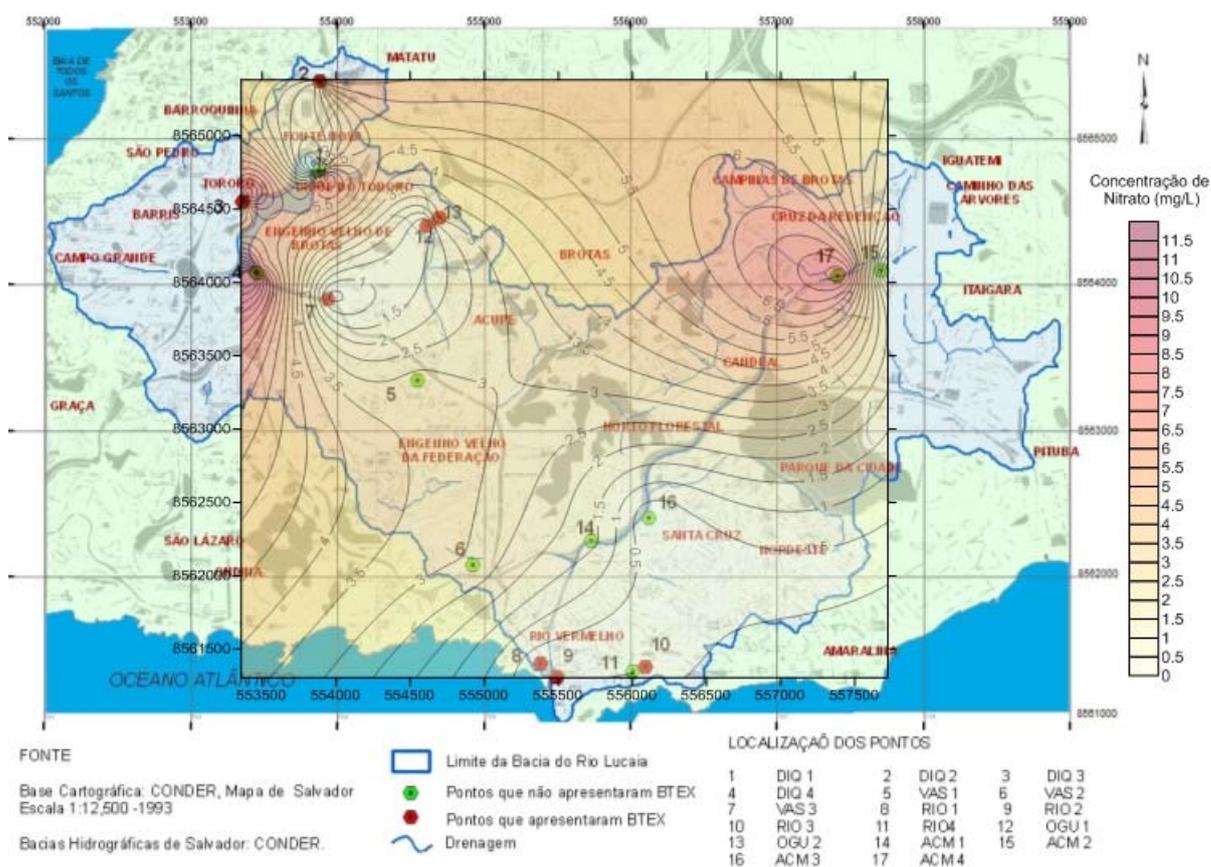
**Figura 2:** Concentração de BTEX, em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , nos pontos coletados na bacia do Rio Lucaia, em julho de 2010. Onde: (I) benzeno, (II) tolueno, (III) etilbenzeno, (IV) m+p-xileno, (V) o-xileno.

Em Bezerra et al. (2011), foi realizado um estudo preliminar sobre a atenuação natural do BTEX frente aos aceptores de elétrons nitrato, ferro (III) e sulfato, onde foi evidenciado através de estudos estatísticos a importância da variável Eh para a degradação dos compostos nos pontos contaminados. Assim, quanto mais negativo o Eh do meio, mais favorável será a reação de oxidação dos BTEX.

Quanto aos valores dos aceptores de elétrons, a ordem preferencial de degradação dos BTEX, do ponto de vista termodinâmico, é o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), íon ferro (III), o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), respectivamente. Quando comparados os valores dos aceptores encontrados, observa-se ainda valores baixos de nitrato na primeira (0 – 8,42  $\text{mg.L}^{-1}$ ) e na segunda coleta (0,03 – 11,35  $\text{mg.L}^{-1}$ ), e valores maiores de  $\text{Fe}^{2+}$  nos locais com as maiores concentrações de BTEX, variando de 0 a 0,42  $\text{mg.L}^{-1}$  na primeira coleta, e de 0,10 – 1,80  $\text{mg.L}^{-1}$  na segunda, indicando realmente a possível ocorrência de atenuação natural desses compostos, principalmente por nitrato e ferro (III), mais acentuada na segunda campanha. Os valores de sulfato, na segunda coleta (30,70 – 140,81  $\text{mg.L}^{-1}$ ), continuam altos quando comparados com a primeira

coleta (5,09 – 86,77 mg.L<sup>-1</sup>), indicando que este aceptor não foi consumido na degradação dos BTEX.

A partir dos dados coletados nas duas campanhas, foram geradas curvas de isotores para o nitrato (Fig. 3), Eh (Fig. 4), e para o BTEX (Fig. 5), mostrando a dispersão dos compostos na bacia do Rio Lucaia.



**Figura 3:** Curva de isotores para o nitrato.

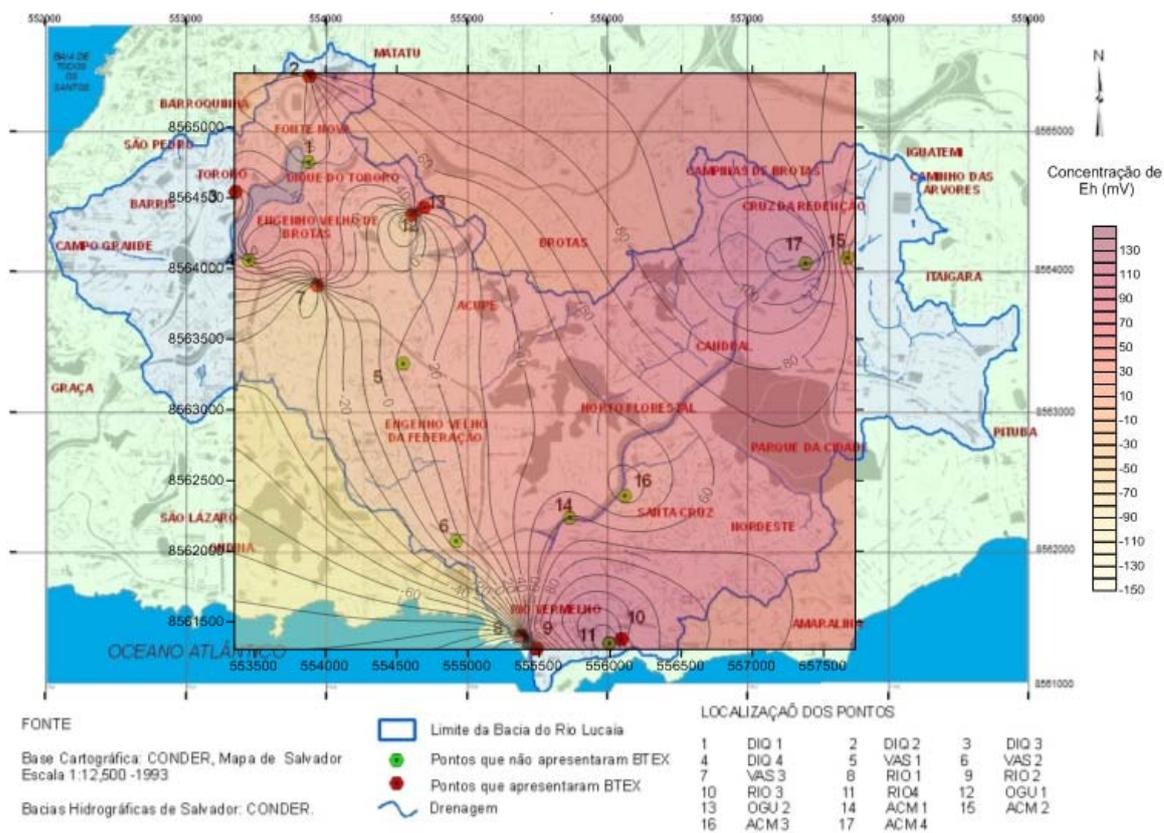


Figura 4: Curva de isoteores para o Eh.

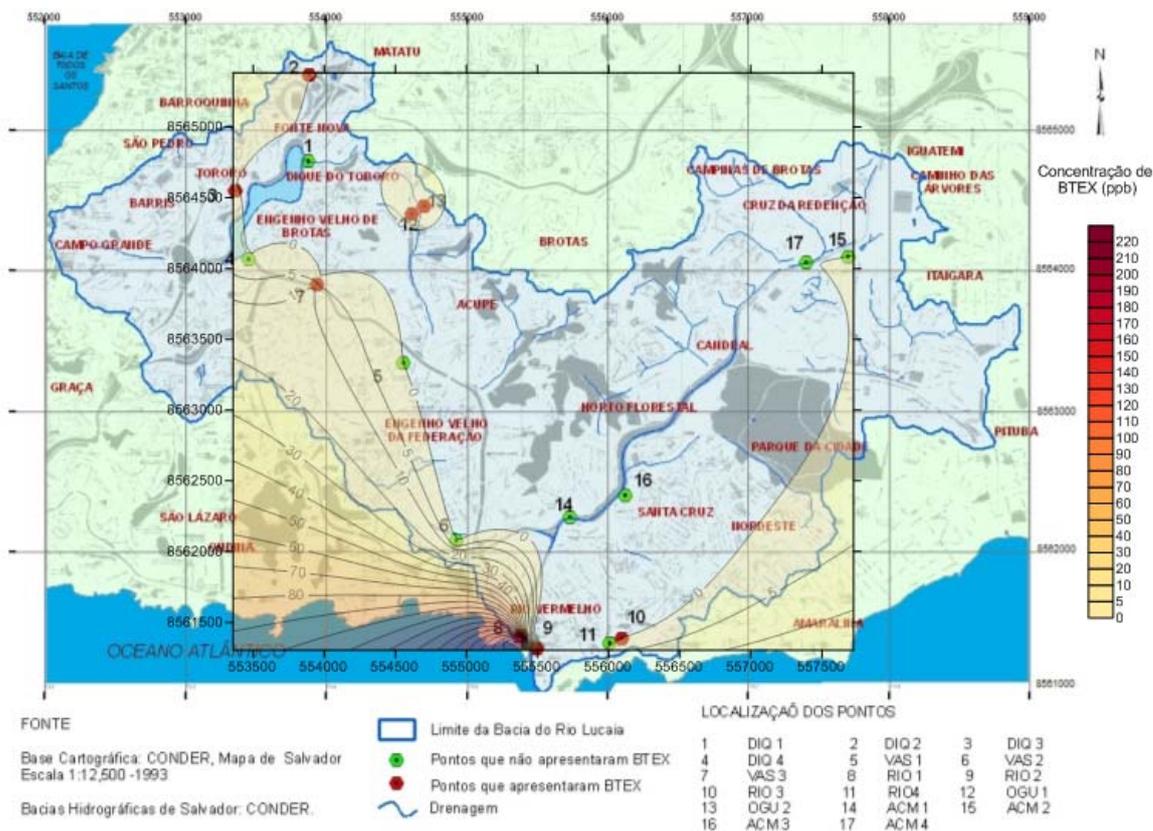


Figura 5: Curva de isoteores para s BTEX.

Através das curvas de isotores é possível observar que a contaminação de BTEX nas águas subterrâneas concentra-se na região do Rio Vermelho, local onde foram encontradas as maiores concentrações de benzeno,  $185,7 \mu\text{g.L}^{-1}$  na primeira coleta e  $35,0 \mu\text{g.L}^{-1}$  na segunda. Na região com os maiores teores de BTEX encontram-se os menores valores de Eh, indicando ambientes redutores, mais favoráveis à oxidação e degradação dos BTEX, como é observado para o nitrato, indicando valores baixos nos locais contaminados devido justamente ao seu consumo para a atenuação dos compostos voláteis.

### **CONCLUSÃO:**

A comparação das duas coletas apresentadas mostra uma redução significativa nas concentrações de BTEX, principalmente o benzeno, tendo uma diminuição de 82% em 6 meses. A coleta de dados permitiu a construção de curvas de isotores, mostrando a dispersão dos aceptores de elétrons nitrato, sulfato e ferro (III), produzindo ferro (II), sendo mais uma evidência da atenuação natural dos compostos BTEX, onde a contaminação, mesmo centralizada na região do Rio Vermelho, não apresenta uma grande disseminação em níveis críticos para a população, já que o possível foco de contaminação, o ponto RIO 1, teve uma grande redução de concentração, e seus arredores apresentam valores muito baixos de BTEX ( $0,2 - 0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), estando abaixo do exigido pelo CONAMA.

Assim, a tendência é que o BTEX seja inteiramente consumido sem que seja necessária a interferência do homem, uma vez que o foco da contaminação esteja sob controle.

### **REFERÊNCIAS:**

ANDERSON G. M. **Thermodynamics of natural systems**. John Wiley and Sons, Inc.; 1996.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2ª Edição, 2002.

BEZERRA, P. G.; CELINO, J. J.; GARCIA, K. S.; OLIVEIRA, M. R. Indicadores Geoquímicos de Contaminação por Compostos Orgânicos Voláteis em Águas

Subterrâneas no nordeste do Brasil: um estudo de caso. **Química Nova**. (Em andamento), 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Portaria ministerial n. 396, de 3 de abril de 2008. Lex: DOU n.66, 07/04/2008, seção I, p 64-68. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: novembro 2009.

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

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.

CUNNINGHAM, J. A. RAHME, H.; HOPKINS, G. D.; LEBRON, C.; REINHARD, M. Enhanced in situ bioremediation of BTEXcontaminated groundwater by combined injection of nitrate and sulfate. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 1663-1670, 2001.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. **Standard Methods: Examination of water and wastewater**. Ed. 19. Washington, USA. 1995.

FARHADIAN, M.; VACHELARD, C.; DUCHEZ, D.; LARROCHE, C. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review. **Bioresource Technology**. n. 99, p 5296-5308, 2008.

FORTE, E. J., AZEVEDO, M. S., OLIVEIRA, R. C., ALMEIDA, R. Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho – Rondônia. **Química Nova**. v. 30, n. 7, p. 1539-1544, jul 2007.

MALAMUD, E. S. T.; AMORIM JÚNIOR, C. J.; ROSÁRIO, M.; CORSEUIL, H. X. **Avaliação da Atenuação Natural dos Contaminantes BTEX e ETANOL em um Derramamento Controlado de Gasolina Através do Balanço de Massa**. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande, 2005. [online]. Disponível em: < <http://www.remas.ufsc.br/Publicacoes/apcn034.pdf>>. Acesso em: 27 de dezembro de 2010.

MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. 2006. 147 p. Dissertação (Doutorado Profissional em Geociências e Meio Ambiente). – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP. Orientador Prof.º Dr. Daniel Marcos Bonotto.

NASCIMENTO, S. A. M.; BARBOSA, J. S. F. Qualidade da água do aquífero freático no alto cristalino de Salvador, Bacia do Rio Lucaia, Salvador, Bahia. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 35, n. 4, p 543-550, 2005.

NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 12, n.3, p.259-265. 2007.

ROUYCHOUDHURY, A. N.; MERRETT, G. L. Redox pathways in a petroleum contaminated shallow sandy aquifer: Iron and sulfate reductions. **Science of the Total Environment**, n.366, p.262-274. 2006.

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. Orientadores: Prof.º Dr. Ogenis Magno Brilhante e Prof. Dr. Teófilo Carlos do Nascimento Monteiro.

## CONCLUSÃO

O método para determinação dos compostos voláteis BTEX foi validado, otimizado e implementado no laboratório de análises ambientais (NEA) para o estudo de contaminação de aquíferos da cidade de Salvador. Obtiveram-se bons resultados de linearidade, seletividade, sensibilidade, precisão, exatidão, limites de detecção e quantificação e robustez, permitindo uma análise simples, rápida e sensível.

O estudo da contaminação na bacia do Rio Lucaia foi realizado, onde foi encontradas concentrações de benzeno muito acima que a permitida pelo CONAMA, indicando que este hidrocarboneto aromático, tóxico, provém de algum tipo de fonte de contaminação, provavelmente posto combustível local.

A comparação das duas coletas apresentadas mostra uma redução significativa nas concentrações de BTEX, principalmente o benzeno, tendo uma diminuição de 82% em 6 meses. Com os dados obtidos foram criadas curvas de isotores, mostrando a dispersão dos aceptores de elétrons nitrato, sulfato e ferro (II) produzido, sendo mais uma evidência da atenuação natural dos compostos BTEX.

A região localizada no Rio Vermelho, onde apresentam os maiores índices de contaminação, não apresenta uma grande disseminação em níveis críticos para a população, já que seus arredores apresentam valores muito baixos ( $0,2 - 0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) de BTEX, estando abaixo do exigido pelo CONAMA. O provável foco de contaminação, o ponto 8 (RIO 1), teve uma grande redução da concentração de BTEX, e, assim, imagina-se que os compostos continuarão a ser consumidos sem que seja necessária a interferência do homem, uma vez que o foco da contaminação esteja controlado.

É importante que o monitoramento da água desse poço seja acompanhado pelos órgãos ambientais competentes para fiscalizar e avaliar sua qualidade, protegendo a população local de possíveis agressões à saúde.

## RECOMENDAÇÕES

O trabalho pôde ser realizado com a colaboração da população, que nos permitiu realizar a amostragem em seus locais de trabalho e até mesmo em casa. Uma das dificuldades encontradas foi a falta de acesso e conhecimento de uma parte da população que preferiu não contribuir com o trabalho, limitando os pontos amostrais.

Outros tipos de trabalhos poderiam ser realizados nessa área, com o intuito de ganhar a confiança da população, sendo possível:

- Aumentar a malha amostral, o que permitiria um estudo sobre plumas de contaminação na área estudada;

- Expansão do estudo para outras áreas e aquíferos de Salvador.

Em conjunto novas análises podem ser realizadas, com o intuito de complementar o estudo de contaminação, como por exemplo:

- Determinação de outros compostos derivados do petróleo, como HPA's, HTP's e metais associados;

- Avaliação da atenuação natural através da relação entre consumo dos aceptores de elétrons e produção dos seus metabólitos, como dióxido de carbono e amônia.

## REFERÊNCIAS

AHMAD, F.; SCHNITKER, P. S.; NEWELLET, C. J. Remediation of RDX- and HMX-contaminated groundwater using organic mulch permeable reactive barriers. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 90, p.1-20, 2007.

ANDERSON G. M. **Thermodynamics of natural systems**. John Wiley and Sons, Inc.; 1996.

ANP. Agência Nacional do Petróleo. Anuários Estatísticos, 2003. Disponível em: < [http://www.anp.gov.br/conheca/anuario\\_2004.asp#secao\\_3](http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_2004.asp#secao_3) > Acesso em 24 abril 2009.

BAIRD, Colin. Química Ambiental. Porto Alegre: Bookman, 2ª Edição, 2002.

BARBOSA, J. F.; CORREA-GOMES, L. C.; DOMINGUEZ, J. M. L.; CRUZ, S. A. S.; SOUZA, J. S. Petrografia e litogeoquímica das rochas da parte oeste do alto de Salvador, Bahia. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 35, p. 9-12. 2005.

BEZERRA, P. G.; CELINO, J. J.; GARCIA, K. S.; OLIVEIRA, M. R. Indicadores Geoquímicos de Contaminação por Compostos Orgânicos Voláteis em Águas Subterrâneas no nordeste do Brasil: um estudo de caso. **Química Nova**. (Submetido), 2011.

BORDEN, R.C., GOMEZ, C.A. & BECKER, M.T. Geochemical indicators of intrinsic bioremediation. **Groundwater**. v. 33, p. 180-189. 1995.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria ministerial nº.51, de 22 de fevereiro de 2006. Fixa em vinte e cinco por cento o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina e revoga a portaria nº 278, de 10 de novembro de 2006 Lex: DOU de 29.06.2007. Disponível em:<<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta /consultar Legislacao.do?operacao=visualizar&id=16453> > Acesso em 24 abril 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria ministerial n. 518, de 25 de março de 2004. Lex: DOU 26/03/2004, seção I, p 266. Disponível em: < <http://www.cvs.saude.sp.gov.br> >. Acesso em: novembro 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Portaria ministerial n. 396, de 3 de abril de 2008. Lex: DOU n.66, 07/04/2008, seção I, p 64-68. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: novembro 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 319, de 04 de dezembro de 2002. Dispõe sobre a instalação e sistemas de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis. Disponível em: < [http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/legislacao/Resolucao\\_CONAMA\\_319\\_02.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/legislacao/Resolucao_CONAMA_319_02.pdf) > Acesso em 18 março 2010.

BRAZÃO, J. E. M. & Araújo, A. P. Geologia In: Departamento Nacional da Produção Mineral. Projeto RADAMBRASIL Levantamento de Recursos Naturais. Folha SD. 24 Salvador: Geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. Rio de Janeiro: MME. v. 24. p. 620. 1981.

BRITO, N, M.; AMARANTE, O. P. J.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. E Meio Ambiente**. Curitiba. v. 13. p. 129-146. 2003.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave? **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, n. 2, p.50-54, 1997.

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

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

CRAIG J. R., RABIDEAU A. J., SURIBHATLAET R. Analytical expressions for the hydraulic design of continuous permeable reactive barriers. **Advances in Water Resources**. v. 29. p. 99–111. 2006.

CUNNINGHAM, J. A. RAHME, H.; HOPKINS, G. D.; LEBRON, C.; REINHARD, M. Enhanced in situ bioremediation of BTEX contaminated groundwater by combined injection of nitrate and sulfate. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 1663-1670, 2001.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. **Standard Methods: Examination of water and wastewater**. Ed. 19. Washington, USA. 1995.

FARHADIAN, M.; VACHELARD, C.; DUCHEZ, D.; LARROCHE, C. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review. **Bioresource Technology**. n. 99, p 5296-5308, 2008.

FORTE, E. J., AZEVEDO, M. S., OLIVEIRA, R. C., ALMEIDA, R. Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho – Rondônia. **Química Nova**. v. 30, n. 7, p. 1539-1544, jul 2007.

GAUJAC, A. **Otimização e validação de método para determinação de BTEX em amostras ambientais aquosas empregando microextração em fase sólida e GC-FID**. 2006. 106 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE. Orientador Prof.º Dr. Haroldo Silveira Dórea.

GERSBERG, R. M.; CARROQUINO, M. J.; FISCHER, D. E.; DAWSEY, J. Biomonitoring of toxicity reduction during in situ bioremediation of monoaromatic compounds in groundwater. **Water Research**. v. 29, n. 2, p. 545-550, 1995.

GOBATO, E. A. A. F.; LANÇAS, F. M. Comparação entre injeção na coluna (“on-column”) e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno, e xilenos (BTX) em amostras de água. **Química Nova**. V. 24, n. 2, p. 176-179, 2001.

GONÇALVES, R. N. & PEREIRA, R. F. Geologia In: Departamento Nacional da Produção Mineral. Projeto RADAMBRASIL Levantamento de Recursos Naturais. Folha SD. 24 Salvador: Geologia, geomorfologia, climatologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. Rio de Janeiro: MME. v. 24. p. 581-607. 1981.

HELENO, F. F.; LIMA, A. C.; AFONSO, R. J. C. F.; COUTRIM, M. X. 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, n. 2, p. 329-336. 2010.

HEWITT, A. D.; MYERS, K. F. **Sampling and On-Site Analytical Methods for Volatiles in Soil and Groundwater: Field Guidance Manual**. Relatório Especial 99-16 do US Army Corps of Engineers: Cold Regions Research & Engineering Laboratory. Hanover, 1999.

HORNIG, G; NORTHCOTT K.; SNAPE I.; STEVENS G. Assessment of sorbent materials for treatment of hydrocarbon contaminated ground water in cold regions. **Cold Regions Science and Technology**. v. 53. p. 83–91. 2008.

<http://www.anp.gov.br>, acessado em 24 abril 2009.

<http://www.chem.agilent.com>, acessada em dezembro de 2009.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. Mapa de Clima do Brasil. Pesquisa por mapas temáticos. 2002. Disponível em < <http://www.brasileiro.ru/mapas/clima.pdf>. > Acesso em: 30 março 2010.

ISO/IEC 17025:1999(E). General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Genebra, 1999.

KAO, C. M., WANG, C. C. Control of BTEX migration by intrinsic bioremediation at a gasoline spill site. **Water Research**. v. 34, n. 13, p. 3413-3423, 2000.

KUNTASAL, O. O., KARMAN, D.; WNAG, D.; TUNCEL, S. G.; TUNCEL, G. Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multibed adsorption and short-path thermal desorption followed by gas chromatographic–mass spectrometric analysis. **Journal of Chromatography A**. v. 1099, p. 43-54, 2005.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. v. 6. São Carlos, SP. 2004.

LEITE, F. **Validação análise química**. 4ª Ed. Campinas, SP. 2002.

LI L., BENSON C. H., LAWSON E. M. Modeling porosity reductions caused by mineral fouling in continuous-wall permeable reactive barriers. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 83. p. 89-121. 2006.

LOURENÇO, E. S. O. **Avaliação físico-química da remediação de solos contaminados por BTEX**. 2006. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola - área de concentração Engenharia de Recursos Hídricos e Meio Ambiente) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR. Orientador Prof.º Dr. Décio Lopes Cardoso.

MALAMUD, E. S. T.; AMORIM JÚNIOR, C. J.; ROSÁRIO, M.; CORSEUIL, H. X. **Avaliação da Atenuação Natural dos Contaminantes BTEX e ETANOL em um Derramamento Controlado de Gasolina Através do Balanço de Massa**. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande, 2005. [online]. Disponível em: < <http://www.remas.ufsc.br/Publicacoes/apcn034.pdf>>. Acesso em: 27 de dezembro de 2010.

MALIYEKAL, S. M.; RENE, E. R.; PHILIP, L.; SWAMINATHAN, T. Performance of BTX degraders under substrate versatility conditions. **Journal of Hazardous Materials**. v. 109, p. 201-211, 2004.

MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. 2006. 147 p. Dissertação (Doutorado Profissional em Geociências e Meio Ambiente). – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP. Orientador Prof.º Dr. Daniel Marcos Bonotto.

MENÉNDEZ, J. C. F., SÁNCHEZ, M. L. F., URÍA, J. E. S., MARTÍNEZ, E. F., SANZ-MEDEL, A. Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography. **Analytica Chimica Acta**. v. 415, p 9-20, 2000.

MINDRISZ, A. C. **Avaliação da contaminação da água subterrânea de poços tubulares, por combustíveis fósseis, no município de Santo André, São Paulo: Uma contribuição à gestão ambiental**. 2006. 231 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo. Orientador: Dr. Maria Aparecida Faustino.

NADIM, F.; HOAG, G. E.; LIU, S.; CARLEY, R. J.; ZACK, P. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview. **Journal of Petroleum Science & Engineering**. v. 26, p. 169-178, 2000.

NASCIMENTO, S. A. M. **Estudo da qualidade da água do aquífero freático nas bacias dos rios Lucaia e Baixo Camurujipe**. Relatório Final Convênio UFBA/Embasa/Fapex. Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2002.

NASCIMENTO, S. A. M.; BARBOSA, J. S. F. Qualidade da água do aquífero freático no alto cristalino de Salvador, Bacia do Rio Lucaia, Salvador, Bahia. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 35, n. 4, p 543-550, 2005.

NUNES, B.T.A.; RAMOS, V.L.A.; DILLINGER, A.M.S. Geomorfologia. In: Projeto RADAMBRASIL Levantamento de Recursos Naturais. Folha SD. 24 Salvador: Geologia, geomorfologia, climatologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. v. 24. Rio de Janeiro. 1981.

NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 12, n.3, p.259-265. 2007.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**. v. 27. n. 5. p. 771-780. 2004.

ROSELL, M.; LACORTE, S.; GINEBREDÀ, A.; BARCELÓ, D. Simultaneous determination of methyl tert.-butyl ether and its degradation products, other gasoline oxygenates and benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in Catalonian groundwater by purge-and-trap-gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. v. 995, p. 171-184. 2003.

ROUYCHOUDHURY, A. N.; MERRETT, G. L. Redox pathways in a petroleum contaminated shallow sandy aquifer: Iron and sulfate reductions. **Science of the Total Environment**, n.366, p.262-274. 2006.

SANDRES, G. C. **Contaminação dos solos e águas subterrâneas provocada por vazamentos de gasolina nos postos de combustíveis devido à corrosão em tanques enterrados**. 2004. 147 p. Dissertação (Mestrado Profissional em Sistemas de Gestão). - Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ. Orientador Prof.º Fernando Benedicto Mainier, D. Sc.

SANTOS, E.; PINHO, J. A. G.; MORAES, L. R. S.; FISCHER, T. **O caminho das águas em Salvador: bacias hidrográficas, bairros e fontes**. CIAGS/UFBA; SEMA. 486p. :il.; .- (Coleção Gestão Social). 2010. Disponível em: <<http://www.meioambiente.ba.gov.br/conteudo.aspx?s=PUBLIV&p=PUBLICAC>> Acesso em 05 abril de 2010.

SCHNEIDER, M. R.; SILVEIRA, O. D.; CORSEUIL, H. X. **Intemperismo da Gasolina com Etanol em Sistemas Subsuperficiais**. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande, 2005. Disponível em: <<http://www.remas.ufsc.br/Publicacoes/apcn037.pdf>>. Acesso em: 28 de abril de 2007.

SEI. Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais da Bahia. Análises de Atributos Climáticos do Estado da Bahia, Série Estudos e Pesquisas. 58 p. 1998.

SILVA, C. E. F. da, SILVA, G. C. da, MENICONI, M. F. G, GABARDO, I. T. Comparação das técnicas purge and trap (P&T) e microextração em fase sólida (MEFS) para determinação de BTEX em água. **Boletim técnico da Petrobrás**. Rio de Janeiro. p. 153-162, jul/dez 2000.

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. Orientadores: Prof.º Dr. Ogenis Magno Brilhante e Prof. Dr. Teófilo Carlos do Nascimento Monteiro.

SILVA, R. L. B.; BARRA, C.M.; MONTEIRO, T.C.N., BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, v.18, n. 6, p.1599-1607. 2002.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. P; EMMEL, A.; LEAL, E.S. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. **Química Nova**. v. 28, n.1, p. 61-64, 2005.

TOMASONI, M. A.; PINTO, J. E. S.; SILVA H. P. A questão dos recursos hídricos e as perspectivas para o Brasil. **GeoTextos**. V. 5, n. 2, P. 107-127, 2009.

WYLIE, P. L. **Analysis of volatile organic compounds by Purge-and-Trap gas chromatography / mass selective detection – Application**. Agilent Technologies, 2001. Disponível em: < [http://www.chem.agilent.com/en-US/Search/Library/\\_layouts/Agilent/PublicationSummary.aspx?whid=27145&liid=527](http://www.chem.agilent.com/en-US/Search/Library/_layouts/Agilent/PublicationSummary.aspx?whid=27145&liid=527) > Acesso em: dez. 2009.

ZALEL, A.; YUVAL; BRODAY, D. Revealing source signatures in ambient BTEX concentrations. **Environmental Pollution**. v. 156, p. 553-562, 2008.

## APÊNDICE

| Pontos* | UTM     |        | pH   | Eh (mV) | Temp. (°C) | STD (g.L <sup>-1</sup> ) | O.D. (mg.L <sup>-1</sup> ) | Cond. (mS.cm <sup>-1</sup> ) | Nível Estático (m) |
|---------|---------|--------|------|---------|------------|--------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------|
| DIQ 1   | 8564759 | 553887 | 8,85 | 13,00   | 25,40      | 0,40                     | 6,08                       | 0,61                         | 0,58               |
| DIQ 2   | 8565379 | 553881 | 5,87 | 13,00   | 25,62      | 0,30                     | 6,42                       | 0,40                         | 0,35               |
| DIQ 3   | 8564570 | 553359 | 5,51 | 3,00    | 25,76      | 0,30                     | 4,99                       | 0,64                         | 1,07               |
| DIQ 4   | 8564088 | 553467 | 6,55 | 68,00   | 27,14      | 0,40                     | 3,41                       | 0,34                         | 0,28               |
| VAS 1   | 8563333 | 554555 | 5,22 | 15,00   | 26,95      | 0,30                     | 4,98                       | 0,48                         | 3,18               |
| VAS 2   | 8562067 | 554929 | 5,18 | 8,00    | 28,02      | 0,30                     | 4,39                       | 0,50                         | 1,84               |
| VAS 3   | 8563893 | 553941 | 5,84 | -55,00  | 27,26      | 0,30                     | 4,19                       | 0,41                         | 0,35               |
| RIO 1   | 8561390 | 555391 | 5,93 | -145,00 | 30,39      | 0,60                     | 2,52                       | 0,89                         | 3,00               |
| RIO 2   | 8561304 | 555509 | 6,97 | -106    | 28,32      | 0,4                      | 3,47                       | 0,687                        | 1,85               |
| RIO 3   | 8561383 | 556109 | 6,63 | 331     | 29,83      | 0,4                      | 4,56                       | 0,657                        | 0,85               |
| RIO 4   | 8561346 | 556020 | 6,92 | 29      | 29,56      | 0,4                      | 3,33                       | 0,627                        | 3,49               |
| OGU 1   | 8564400 | 554615 | 5,80 | -35,00  | 25,61      | 0,30                     | 5,78                       | 0,48                         | 1,40               |
| OGU 2   | 8564423 | 554662 | 3,87 | 40,00   | 25,89      | 0,30                     | 3,95                       | 0,47                         | 2,88               |
| ACM 1   | 8562242 | 555746 | 6,68 | 61      | 28,42      | 0,2                      | 4,12                       | 0,358                        | 2,38               |
| ACM 2   | 8564099 | 557723 | 5,25 | 35,00   | 28,83      | 0,30                     | 3,42                       | 0,43                         | 4,33               |
| ACM 3   | 8562403 | 556118 | 4,99 | 33,00   | 28,15      | 0,40                     | 5,19                       | 0,55                         | 4,00               |
| ACM 4   | 8564060 | 557436 | 4,53 | 121,00  | 26,47      | 0,20                     | 4,77                       | 0,38                         | 2,83               |

| 1ª Coleta (julho/2010)    |         |         |             |            |          |
|---------------------------|---------|---------|-------------|------------|----------|
|                           | Benzeno | Tolueno | Etilbenzeno | m+p-Xileno | o-Xileno |
| DQI 1                     | <LDM    | <LDM    | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| DQI 2                     | <LDM    | <LDM    | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| DQI 3                     | 0,612   | <LDM    | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| DIQ 4                     | <LDM    | <LDM    | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| OGU 1                     | <LDM    | 0,549   | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| OGU 2                     | <LDM    | 1,578   | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| VAS 1                     | <LDM    | <LDM    | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| VAS 2                     | <LDM    | <LDM    | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| VAS 3                     | 9,792   | 0,385   | 0,222       | 0,297      | <LDM     |
| RIO 1                     | 185,741 | 11,296  | 16,870      | 10,893     | 2,917    |
| ACM 2                     | <LDM    | <LDM    | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| ACM 3                     | <LDM    | <LDM    | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| ACM 4                     | <LDM    | <LDM    | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| 2ª Coleta (dezembro/2010) |         |         |             |            |          |
| DIQ 1                     | <LDM    | 0,0420  | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| DIQ 2                     | <LDM    | 0,2090  | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| DIQ 3                     | <LDM    | <LDM    | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| DIQ 4                     | <LDM    | <LDM    | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| VAS 3                     | <LDM    | 0,5750  | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| OGU 1                     | <LDM    | 1,1980  | <LDM        | 0,1530     | <LDM     |
| RIO 1                     | 34,9993 | 1,6773  | 0,2807      | 1,4953     | 0,3537   |
| RIO 2                     | 0,7915  | 0,2585  | <LDM        | <LDM       | <LDM     |
| RIO 3                     | <LDM    | 0,6040  | <LDM        | 0,1060     | <LDM     |
| RIO 4                     | <LDM    | <LDM    | <LDM        | <LDM       | <LDM     |