FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE RONDÔNIA
NÚCLEO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO REGIONAL E MEIO AMBIENTE

POLUENTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA CIDADE DE PORTO VELHO - RO

VIVIAN AZEVEDO RIBEIRO

Porto Velho – RO
2019

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE RONDÔNIA
NÚCLEO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO REGIONAL E MEIO AMBIENTE

POLUENTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA CIDADE DE PORTO VELHO - RO

VIVIAN AZEVEDO RIBEIRO

Orientador: Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente, Área de Concentração em Ambiente, Saúde & Sustentabilidade, para obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente.

Porto Velho – RO
2019

FICHA CATOLOGRÁFICA

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Fundação Universidade Federal de Rondônia

Gerada automaticamente mediante informações fornecidas pelo(a) autor(a)

R484p Ribeiro, Vivian.

Poluentes orgânicos e inorgânicos nas águas subterrâneas da cidade de Porto Velho - RO / Vivian Ribeiro. -- Porto Velho, RO, 2020.

126 f. : il.

Orientador(a): Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos

Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente) - Fundação Universidade Federal de Rondônia

1.BTEX. 2.Contaminação por combustíveis. 3.Contaminação por nitrato. 4.Água Subterrânea. 5.Cromatografia gasosa. I. Bastos, Wanderley Rodrigues. II. Título.

CDU 628.19(811.1)

Bibliotecário(a) Luã Silva Mendonça CRB 11/905

VIVIAN AZEVEDO RIBEIRO

POLUENTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE PORTO VELHO, RONDÔNIA.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos
Presidente
Fundação Universidade Federal de Rondônia (Campus Porto Velho)

Prof. Dr. Ronaldo de Almeida
Examinador Externo
Fundação Universidade Federal de Rondônia (Campus Guajará-Mirim)

Elisabete L. Nascimento

Profª. Drª. Elisabete Lourdes do Nascimento
Examinadora Externa
Fundação Universidade Federal de Rondônia (Campus Ji-Paraná)

Porto Velho, 21 de Dezembro de 2019.

Resultado: APROVADA

“Porque os atributos invisíveis de Deus, assim o seu eterno poder, como também a sua própria divindade, claramente se reconhecem desde o princípio do mundo, sendo percebidos por meio das coisas que foram criadas.” (Romanos 1:20).

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe e minha filha que foram as pessoas que mais me apoiaram e incentivaram para que eu não desistisse nos momentos difíceis e foram onde eu busquei forças para chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e pela força, inteligência e sabedoria que me deu para que eu pudesse chegar até aqui.

Agradeço à minha mãe pelo apoio, dedicação e por me instruir nos caminhos certos, por acreditar em mim e me incentivar sempre ao estudo, pelo auxílio e amparo nos inúmeros momentos desta pesquisa.

Agradeço à minha filha que foi capaz de entender que eu precisei abrir mão em alguns momentos com ela para me dedicar à pesquisa e ainda assim me ajudou e me apoio no que pode.

Agradeço ao meu orientador pelo apoio, pela paciência, pelo financiamento à pesquisa, por acreditar em mim e me estimular a desenvolver além do esperado, pelas orientações nos momentos em que não acreditava mais que iria conseguir.

Agradeço ao Laboratório de Biogeoquímica e equipe pelo apoio, ensinamentos e amparo.

Agradeço à Célia Ceolin pelos ensinamentos, pela paciência, amizade desenvolvida ao longo desta pesquisa, pela parceria formada em todos os momentos desta pesquisa que me ajudaram e fortaleceram para prosseguir.

Agradeço ao Walkimar Costa pela paciência em me instruir na fase de cálculos químicos, pelo auxílio e ensinamentos nos procedimentos e métodos desempenhados nos equipamentos do laboratório, pelo apoio e pelas dicas oferecidas, pela amizade e pela disposição em contribuir com a pesquisa.

Agradeço ao Instituto Laboratorial Criminal de Rondônia pelo apoio, prestatividade e estrutura oferecida para o desenvolvimento de parte desta pesquisa

Agradeço em especial à Carolina e ao Clayton do ILC, que estiveram disponíveis por muitos dias e horas me ajudando a desenvolver a validação do método para quantificação de BTEX, pela paciência e disposição empregada e pela confiança depositada nesta pesquisa.

Por fim, agradeço à minha família e amigos que mesmo longe sempre estiveram acreditando e torcendo por mim.

RESUMO

A água é essencial à vida e está presente no planeta desde a sua criação podendo ser encontrada na superfície ou abaixo no solo, na fração subterrânea. Em regiões como Porto Velho – RO, onde uma pequena parcela da população é abastecida com água tratada, a maior parte das residências utiliza fontes alternativas de abastecimento para suas casas consumindo o manancial subterrâneo. Atividades como transporte e armazenamento de combustíveis, uso de fossas, uso de fertilizantes e agrotóxicos, podem ser um risco para a contaminação das águas subterrâneas. Devido ao solo ser uma camada permeável e muitos elementos são de fácil mobilidade e diluição em água, podendo assim contaminar a porção subterrânea. Este trabalho pretendeu verificar o manancial subterrâneo das residências ao redor dos postos revendedores de combustíveis, quanto aos compostos orgânicos e inorgânicos que possam causar riscos à saúde da população. Todos os pontos onde foram coletadas as amostras eram muito próximos aos postos, no máximo 50m de distância, e em residências onde não havia rede de esgoto e água encanada. Logo, regiões muito propícias a contaminação da água subterrânea que é consumida no local. As coletas foram realizadas em 2 períodos sazonais (águas baixas e águas altas). As análises demonstraram concentrações de nitrato e amônio acima do permitido nos 2 períodos sazonais e foram detectadas presenças de BTEX somente no período de águas altas. Desta forma, pode-se dizer que grande parte das residências amostradas tem sofrido contaminações provenientes de esgoto doméstico. No entanto, para contaminação das águas subterrâneas por combustíveis, apesar da validação do método analítico, não foram encontradas concentrações detectáveis no período de águas baixas. Há necessidade urgente de implementação de rede de coleta e tratamento de esgoto, além de estabelecer um programa de monitoramento constante das águas subterrâneas da cidade de Porto Velho.

Palavras-chave: BTEX, contaminação por combustíveis, contaminação por nitrato, água subterrânea, cromatografia gasosa.

ABSTRACT

Water is essential for life and is present on the planet as long as it's creation, can be found on the surface or below in the ground, in the subterranean fraction. In regions like Porto Velho - RO, where a small portion of the population is supplied with treated water, the rest use undergroundalternative sources for their consumed in your houses. Activities such as transportation and storage of fuels, use of pits, use of fertilizers and pesticides, can be a risk for groundwater contamination. Consideristing the soil a permeable that are easy to move and dilute of many elements in water thus being able to contaminate the underground part. This work aimed to verify a underground water of the residences around the gas station, regarding the organic and inorganic compounds that can cause health risks to the population. All points where they were collected as they were very close to the posts, at most 50m away, and in homes where there was no sewage and potable water. Therefore, regions very prone to contamination of groundwater that is consumed on the spot. The collections were carried out in 2 seasonal seasons (low and high water). As the statistics demonstrated the nitrogen and ammonium above the allowed in the 2 seasonal periods and the presence of BTEX was detected only in the high water period. In this way, it can be said that most of the sampled households have suffered contamination by domestic sewage. However, for groundwater contamination by fuels, despite the validation of the analytical method, no were detected values in the low water period. There is an urgent need to implement the sewage collection and treatment network, in addition to establishing a constant monitoring program for the groundwater in the city of Porto Velho.

Key words: BTEX, Fuel Contamination, nitrate contamination, goundwater, gas chromatography.

LISTA DE ABREVIATURAS

PRC: Posto Revendedor de Combustível

PRCs: Postos Revendedores de Combustíveis

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

pH: Potencial Hidrogeniônico

BTEX: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno

LOD: Limite de Detecção

LOQ: Limite de Quantificação

VMP: Valores Máximos Permitidos

ICP-OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

HS: *Headspace*

GC-MS: Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas

GC-FID: Cromatografia Gasosa por Detecção de Ionização de Chama

CI: Cromatógrafo de Íons

RO: Rondônia

SIAGAS: Sistema de Informações de Águas Subterrâneas

HPA: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CETESB: Companhia

USEPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

CAERD: Companhia de Água e Esgoto de Rondônia

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1: Divisão das Bacias Hidrográficas de Rondônia. 19

Figura 2: Bacia Hidrográfica de Porto Velho. 19

Figura 3: Sistema de abastecimento de água proveniente de poço tubular. 21

Figura 4: Caracterização dos tipos de poços de acordo com os níveis de pressão. 22

Figura 5: Modelo de instalação de um posto revendedor de combustível. 24

Figura 6: Estrutura química do benzeno e seus derivados. 36

Figura 7: Migração de hidrocarbonetos dissolvidos para o nível freático. 45

Figura 8: Mapa de distribuição das regiões e dos postos de combustíveis, ponto de partida para a coleta. 54

Figura 9: Metodologia de escolha dos pontos de coleta. 54

Figura 10: Cromatógrafo de Íons (CI) 57

Figura 11: Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) 61

Figura 12: Cromatógrafo Gasoso com Espectrometria de Massas (GC-MS) 64

Figura 13: Profundidade dos poços nos pontos de coleta (A: quantitativo; B: percentual). 69

Figura 14: Tipo de poço no ponto de coleta (A: quantitativo; B: percentual). 70

Figura 15: Tempo de funcionamento dos postos próximos aos pontos de coleta (A: quantitativo; B: percentual). 71

Figura 16: Distância do tanque do posto revendedor para o poço (A: quantitativo; B: percentual). 71

Figura 17: Modo de retirada das amostras nos pontos amostrais (A: quantitativo; B: percentual). 72

Figura 18: Gráfico box plot dos Parâmetros Físico-Químicos determinados. 74

Figura 19: Gráficos box plot dos constituintes iônicos sem valores referência estabelecidos. 80

Figura 20: Gráficos box plot dos constituintes iônicos com valores referência estabelecidos. 82

Figura 21: Gráficos box plot dos dados dos elementos-traço. 88

Figura 22: Pontos coletados para quantificação e direção do fluxo subterrâneo. 92

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1: Valor de Referência para os elementos determinados. 40

Tabela 2: Propriedades físicas dos compostos BTEX. 48

Tabela 3: Média dos resultados de pH e condutividade elétrica das amostras coletadas. 73

Tabela 4: Limite de detecção e quantificação para as determinações dos Ânions. 76

Tabela 5: Limite de detecção e quantificação para as determinações de Cátions. 76

Tabela 6: Resultados da determinação de íons em comparação com os valores de referência. 78

Tabela 7: Resultados de cátions e ânions sem valores estabelecidos na legislação. 79

Tabela 8: Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) dos elementos traço. 84

Tabela 9: Resultados da determinação de elementos traço. 86

Tabela 10: Dados obtidos na análise qualitativa. 91

Tabela 11: Prévia das concentrações calculadas para viabilidade da curva de calibração. 95

Tabela 12: Prévia dos coeficientes calculados para viabilidade da curva de calibração. 96

Tabela 13: Concentração final calculada para os pontos da curva da calibração. 96

Tabela 14: Dados dos coeficientes da curva de calibração. 96

Tabela 15: Limites de detecção e quantificação dos analitos. 97

Tabela 16: Resultados da avaliação de precisão do método. 98

Tabela 17: Resultados dos ensaios de repetitividade. 99

Tabela 18: Resultados dos ensaios da precisão intermediária. 100

Tabela 19: Resultado dos cálculos de exatidão do método. 101

LISTA DE QUADROS

	Página
Quadro 1: Percentual de contaminação de amostras de água por BTEX nos trabalhos realizados no Brasil.	43
Quadro 2: Valores dos parâmetros analíticos para determinação de íons.	58
Quadro 3: Preparo dos padrões externos para criação da curva de calibração de ânions.	60
Quadro 4: Preparo dos padrões externos para criação da curva de calibração de cátions.	60
Quadro 5: Valores dos parâmetros analíticos do ICP-OES.	61
Quadro 6: Volume adicionado aos padrões para montagem da curva de calibração para um volume final de 15 mL.	62
Quadro 7: Valores dos parâmetros analíticos para determinação qualitativa de hidrocarbonetos BTEX.	64
Quadro 8: Valores dos parâmetros analíticos para determinação quantitativa de hidrocarbonetos BTEX.	65
Quadro 9: Tempos de retenção dos compostos orgânicos determinados no GC-MS.	67
Quadro 10: Tempo de retenção dos compostos orgânicos determinados no GC-MS.	68
Quadro 11: Resultados dos testes de íons em comparação com os períodos sazonais.	80
Quadro 12: Resultados dos testes de elementos-traço em comparação com os períodos sazonais.	87

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	16
2 REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 Abastecimento de Água para Consumo Humano em Porto Velho	18
2.2 Tipos de Poços de Captação Subterrânea	21
2.3 Atividades de Operação com Combustíveis	23
2.4 Compostos Determinados e Seus Prejuízos à Saúde Humana	25
2.4.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)	26
2.4.2 Condutividade Elétrica	26
2.4.3 Descrição de Íons Dissolvidos determinados	27
2.4.4 Descrição dos Elementos-traço determinados	31
2.4.5 Descrição dos Hidrocarbonetos Monoaromáticos determinados	36
2.5 Base Legislativa da Pesquisa	37
2.5.1 Contaminações por Combustíveis Ocorridas no Brasil	40
2.6 Instrumentação Analítica para Determinação dos Compostos	43
2.6.1 Determinação de Íons por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	44
2.6.2 Determinação de Hidrocarbonetos Monoaromáticos por Cromatografia Gasosa	45
2.6.3 Determinação de Elementos-traço por Espectrometria de Absorção Atômica	47
2.7 Validação Analítica do Método de Quantificação de BTEX em Água	48
2.8 Importância da Pesquisa para o Desenvolvimento Sustentável	50
3 OBJETIVOS	52
3.1 Objetivo Geral	52
3.2 Objetivos Específicos	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 Metodologia de Análise Físico-Química	56
4.2 Metodologia de Análise dos Constituintes Iônicos	57
4.3 Metodologia de Análise de Elementos-traço	61
4.4 Metodologia de Análise de Hidrocarbonetos Monoaromáticos	62
4.4.1 Preparo de soluções	63
4.4.2 Análises Qualitativas	63

4.4.3 Análises Quantitativas 65
4.4.4 Determinação dos tempos de retenção 66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 69
5.1 Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos 73
5.2 Determinação dos Constituintes Iônicos 75
5.3 Determinação dos Elementos-traço 84
5.4 Determinação dos Hidrocarbonetos Monoaromáticos 90
5.4.1 Determinação Qualitativa 90
5.4.2 Validação do Método Analítico para Quantificação de BTEX em Água no GC-FID 93
5.4.2.1 Seletividade 93
5.4.2.2 Linearidade 94
5.4.2.3 Intervalo de linearidade 97
5.4.2.4 Precisão 98
5.4.2.5 Exatidão 100
5.4.3 Determinação Quantitativa 102
6 CONCLUSÃO 103
RECOMENDAÇÕES 104
REFERÊNCIAS 105
APÊNDICE 113
ANEXOS 120

1 INTRODUÇÃO

A água utilizada para consumo humano deve ter um padrão de qualidade específico, conforme estabelece o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 de 2017 do Ministério da Saúde que controla a qualidade da água e seus padrões de potabilidade. Considera-se os valores da Portaria como os de qualidade adequada para que a água seja destinada a ingestão, higiene pessoal, preparação e produção de alimentos sem causar problemas que comprometam a saúde e a qualidade de vida da população.

O Instituto Trata Brasil (2019) ressalta que o Município de Porto Velho ocupa a 100ª posição em índice de abastecimento de água tratada, sendo 34,9% das residências atendidas com água tratada em suas residências. Isso obriga o restante da população a procurar fontes alternativas de abastecimento. Além disso, apenas 5% das residências possuem rede e tratamento de esgoto (TRATA BRASIL, 2019), o que contribui para possíveis contaminações de fossas sépticas se estas não forem bem instaladas ou não tiverem a distância ideal da fonte de água subterrânea.

Devido ao baixo percentual de abastecimento de água, os residentes buscam fontes alternativas para suprir suas necessidades. A maioria dos habitantes do Município possuem poços dos mais variados tipos para suprir suas necessidades com uma água teoricamente de boa qualidade. Mais de 90% das residências utilizam fossa séptica o que corrobora com o comprometimento das águas que estão sendo consumidas nas residências.

A água de fontes alternativas utilizada nas residências, são em sua maioria de subsuperfície, encontrada pela perfuração do solo até o lençol freático. Como o nível destas águas é sub-superficial, é muito fácil estarem susceptíveis a diversos tipos de contaminação. Produtos orgânicos e inorgânicos lançados de maneira descuidada na superfície ou mesmo no interior do solo tendem a atingir o lençol freático introduzindo substâncias tóxicas e microrganismos patogênicos na água subterrânea (SILVA, 2008). Atividades como operações com combustíveis, lançamento de rejeitos e instalações de fossas sépticas inadequadas, localizadas próximo aos poços de captação subterrânea, constituem grande risco de contaminação, podendo prejudicar a saúde de quem utiliza esta água para sua subsistência.

As atividades desempenhadas pelos Postos Revendedores de Combustíveis (PRC) ou até mesmo sua instalação inadequada, podem contaminar o solo e lençol freático e comprometer a qualidade da água dos poços das residências de seu entorno. Além disso, as instalações de poços muito próximos à rede de esgoto, pode comprometer a qualidade da água e prejudicar a saúde de quem a consome. Em geral os casos de contaminação de aquíferos só são descobertos

após afetar um poço de abastecimento de água (FREEZE; CHERRY, 2017), e quando identificado é tarde demais para aplicar medidas corretivas e a recuperação é longa.

O problema da degradação da água vem se arrastando ao longo dos anos e a maneira mais efetiva de resolver esta dificuldade tem sido a criação de legislações que interrompam as emissões dos contaminantes (FREEZE; CHERRY, 2017).

Assim um monitoramento destes locais é necessário para garantir a segurança quanto a possíveis contaminações de poluentes orgânicos e inorgânicos ao meio ambiente (solo, ar e águas subterrâneas) e à saúde dos residentes próximos.

Nesse sentido, foi realizada uma investigação, visando diagnosticar a qualidade da água de consumo humano nas residências ao redor dos PRCs onde há uso de poços de subsuperfície. O objetivo deste trabalho é determinar o grau de contaminação ou não por hidrocarbonetos monoaromáticos (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno) derivados dos combustíveis, a determinação de íons dissolvidos derivados de rejeitos domésticos e os níveis de metais e ametais presentes nas águas. As coletas foram realizadas em dois períodos sazonais (águas baixas e águas altas).

Os resultados indicaram que mais de 65% dos pontos coletados apresentaram contaminação de nitrato e amônio, os limites também estiveram acima para a condutividade elétrica, tanto no período de águas baixas, quanto no de águas altas. Em relação as análises qualitativas, 63% dos pontos coletados apresentaram BTEX no período de água altas, porém nas análises quantitativas, realizada no período de águas baixas, os valores encontrados ficaram abaixo do limite de quantificação. Isso demonstra que o estudo quantitativo deve ser monitorado em diferentes períodos sazonais para verificar se há de fato uma contaminação nos pontos visitados.

Essas informações também servirão como base para que a Secretaria de Saúde e do Meio Ambiente possa observar a necessidade de ações emergenciais mantendo um controle semestral de análise conforme determina a Portaria de Consolidação Nº 5 de 2017 do Ministério da Saúde.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A água é essencial à vida humana, presente no planeta desde sua existência, apenas 0,3% correspondem à água doce disponível para consumo humano (GLEICK; WHITE, 1993). No Brasil, os recursos hídricos superficiais disponíveis em abundância representam 11% do total mundial, sendo que a bacia hidrográfica do rio Amazonas detém 71,1% da vazão nacional (GIATTI; CUTOLO, 2012).

Cerca de 98% da água doce presente no planeta encontra-se abaixo do solo (CAMPOS; REIS, 2002) e tecnicamente, se não forem identificados focos de contaminação podem ser consumidas pelo homem por apresentar boa qualidade.

A Água está no centro do desenvolvimento sustentável e das suas três dimensões: ambiental, econômica e social. O acesso à água e ao saneamento importa para todos os aspectos da dignidade humana: da segurança alimentar e energética à saúde humana e ambiental (ONU, 2015).

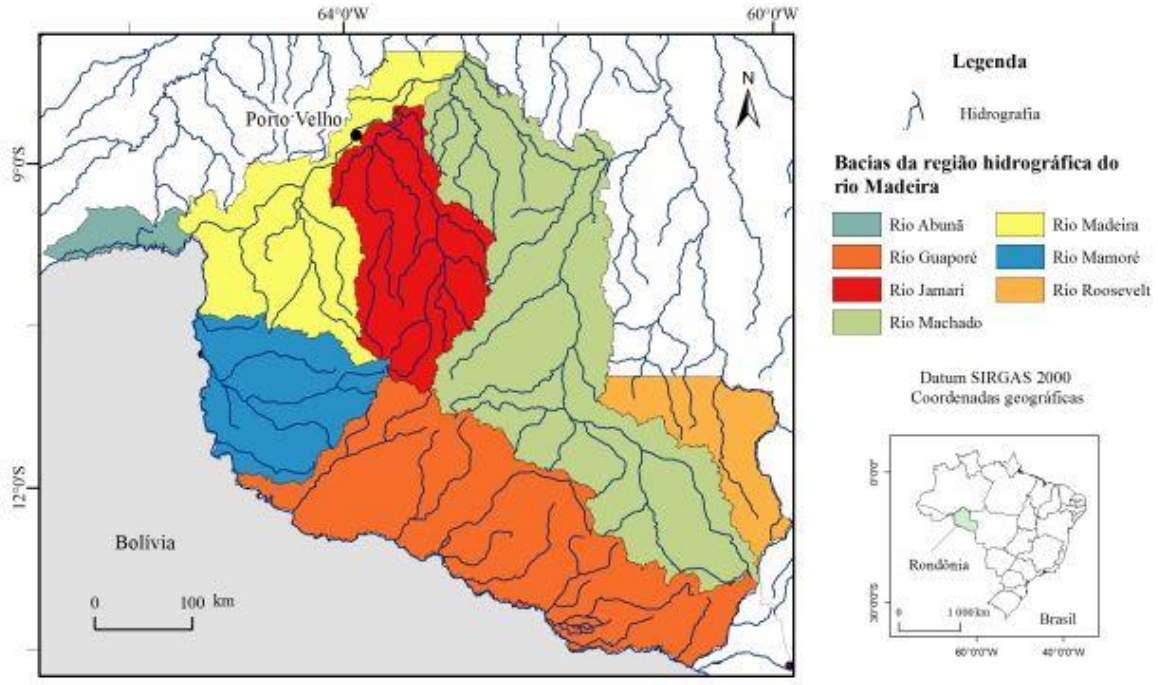
A Agenda 2030 foi criada na intenção de cumprir 17 objetivos para o desenvolvimento sustentável que se alcançados será possível erradicar a pobreza e todas as suas formas e dimensões, este é o maior desafio global para o desenvolvimento sustentável. Dentre esses objetivos o 6º é o que trata de água potável e saneamento, visando assegurar a disponibilidade e a gestão sustentável da água e saneamento para todos. Cada objetivo é dividido em metas estabelecidas para serem alcançadas até 2030. Este trabalho se encaixa na terceira meta da ODS6, que objetiva melhorar a qualidade da água, reduzindo a poluição, eliminando despejo e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas.

2.1 Abastecimento de Água para Consumo Humano em Porto Velho

A água para consumo humano pode ser obtida de diferentes fontes, uma delas é o manancial subterrâneo que é um recurso muito utilizado por grande parte da população brasileira (SILVA; ARAÚJO, 2003). A garantia dos padrões de potabilidade adequados à água para consumo humano é uma questão relevante para a saúde pública (SILVA; ARAÚJO, 2003).

O Decreto nº 10.114 de 2002 estabelece a divisão hidrográfica do estado de Rondônia em 7 bacias hidrográficas, sendo que a capital Porto Velho está inserida na Bacia Hidrográfica do Rio Madeira (Figura 1).

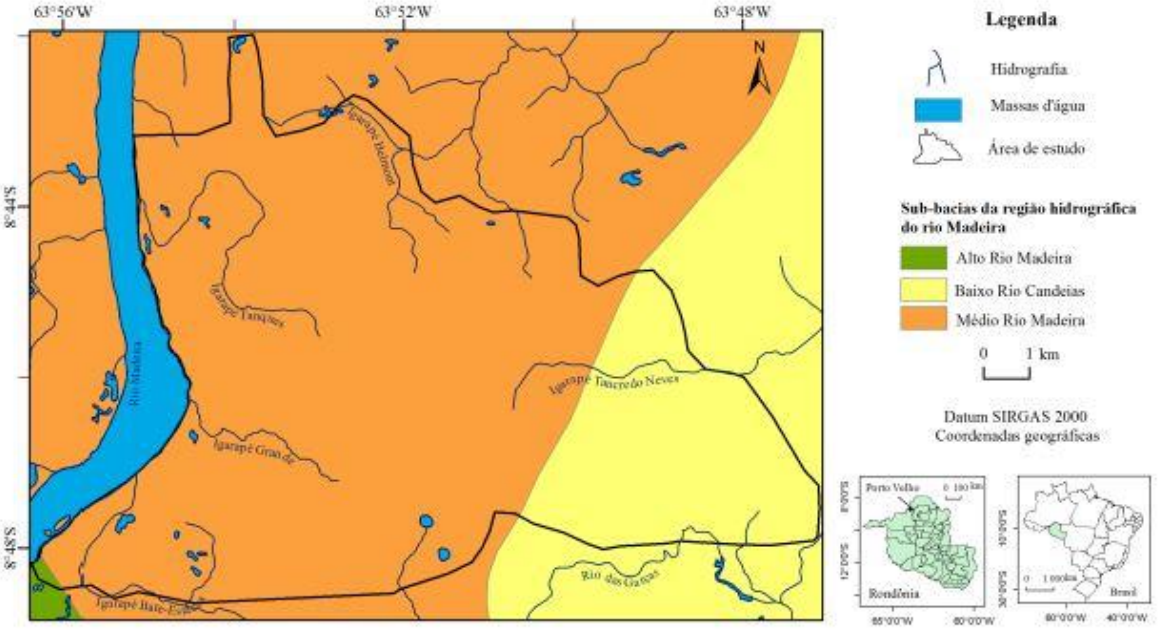
Figura 1: Divisão das Bacias Hidrográficas de Rondônia.



Fonte: ALVES, 2016.

Conforme aponta o Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Rondônia (2018), a Bacia do Rio Madeira é subdividida em quatro Unidades Hidrográficas de Gestão: Alto Rio Madeira, Margem esquerda do Rio Madeira, Médio Rio Madeira e Baixo Rio Madeira, sendo que a capital Porto Velho está inserida na região da Bacia do Médio Rio Madeira (Figura 2).

Figura 2: Bacia Hidrográfica de Porto Velho.



Fonte: ALVES, 2016.

O termo água subterrânea é normalmente reservado à água subsuperficial que encontra-se abaixo do nível freático em solos e formações geológicas que estão totalmente saturados (FREEZE; CHERRY, 2017). As águas subterrâneas, em regra possuem ótima qualidade para consumo humano, e dispensam tratamento prévio (BRAUN, 2015).

> Na região Amazônica, as águas superficiais raramente estão livres de contaminação, mesmo nas bacias com pouca atividade humana. O processo para tratamento da água a condições de potabilidade é extremamente dispendioso. Assim as comunidades isoladas e até mesmo as urbanas são afetadas por esta dificuldade. A solução para este problema é o aproveitamento do manancial subterrâneo através do uso de poços tubulares que dispensam tratamento químico por ter excelente qualidade para todo tipo de uso além de sua abundância. Porém a qualidade da água pode ser modificada direta ou indiretamente pelas atividades antrópicas, mas captações de boa qualidade estrutural a profundidades maiores que 82 metros possuem os melhores aquíferos para consumo humano. (AZEVEDO, 2006, 316 p)

De acordo com dados do Instituto Trata Brasil (2019), dentre as 27 capitais do Brasil, o Município de Porto Velho (RO) tem o pior índice de abastecimento de água, apenas 34,9% da população é atendida com água tratada. Além disso, a capital é a 2ª pior em perdas na distribuição de água (cerca de 67% de toda água tratada é perdida na distribuição) e o tratamento de esgoto possui índice de 0%. Em 2018, Porto Velho foi considerado o Município com a pior rede de saneamento do país, ficando na 100ª posição conforme o Relatório de Saneamento do Instituto Trata Brasil (2019).

Como o fornecimento de água tratada é um problema que afeta grande parte da população de Porto Velho, esta se vê obrigada a buscar fontes alternativas de abastecimento para suprir suas necessidades. Assim, baseado nos dados do Trata Brasil (2019) a maioria utiliza água proveniente de poços para sua subsistência. Conforme dados do Sistema de Informação de Águas Subterrâneas - SIAGAS (2019), o Estado de Rondônia possui apenas 2.873 poços cadastrados e legalizados, sendo que nem a metade desse total estão localizada em Porto Velho. A maioria das residências usam água de poço que não possui qualquer tipo de monitoramento da qualidade. Isso demonstra que não há muita preocupação do município com a qualidade da água que a população está consumindo. O Programa Nacional de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Vigiagua) objetiva garantir acesso a água em quantidade e qualidade compatível com o padrão de potabilidade estabelecido na Portaria de Consolidação nº 5/2017, Anexo XX, valores acima dos permitidos pela Portaria podem ser considerados contaminantes para a saúde humana.

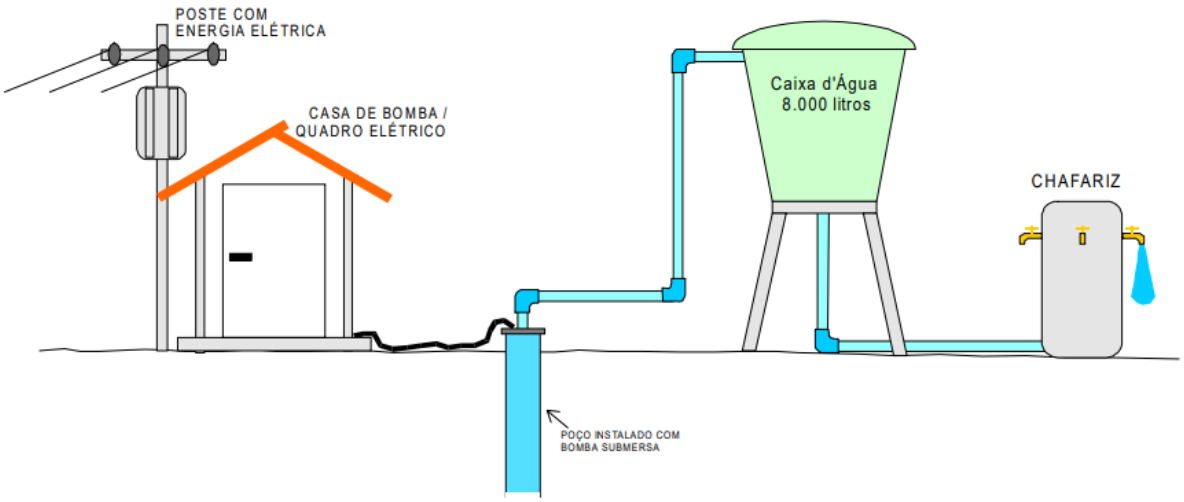
As águas subterrâneas são um potencial veículo de transmissão de doenças causadas por microrganismos patogênicos provenientes de fezes humanas ou de animais e por meio de

substâncias químicas em concentrações fora dos padrões permitidos (COSTA et al., 2012). Os esgotos domésticos, industriais e fertilizantes utilizados na agricultura são fatores que comprometem a qualidade dessas águas tornando-as impróprias para consumo humano (SILVA; ARAÚJO, 2003). Em Porto Velho o baixo percentual de esgotamento sanitário representa um risco direto à potabilidade das águas subterrâneas pela influência das fossas sépticas e pelos possíveis vazamentos da rede de esgoto e de tanques de combustíveis de armazenamento subterrâneo.

2.2 Tipos de Poços de Captação Subterrânea

Em geral, as residências do município de Porto Velho que utilizam poço, seja tubular ou escavado, fazem o uso de um sistema de bombeamento para retirada da água. Na maioria das vezes a bomba submersa ligada à energia faz a retirada da água subterrânea para o armazenamento e posteriormente uso nas residências (COSTA FILHO et al., 1998). A Figura 3 demonstra a forma como é utilizado esse sistema.

Figura 3: Sistema de abastecimento de água proveniente de poço tubular.



Fonte: Costa Filho et al., 1998.

Existem 2 grupos de poços mais comuns existentes, os poços escavados (com profundidades de até 20 m) e os poços tubulares profundos (perfurados com sonda perfuratriz e profundidade de até 2 mil metros) (GIAMPÁ; GONÇALES, 2005). De acordo com Vasconcelos (2014) também existem diferenças entre os poços escavados e poços tubulares.

> A perfuração de um poço numa formação rochosa consolidada não necessita de revestimento devido a manutenção do seu equilíbrio natural. Já em formações não consolidadas, como solos arenosos ou argilosos ele deve ser

> sustentado por um revestimento ou filtro para evitar seu desmoronamento e fechamento do poço. A água nas formações consolidadas ocorre nas fraturas ou fendas da rocha e nas areias ela está presente nos vazios formados entre partículas adjacentes. (COSTA FILHO et al., 1998, 5 p)

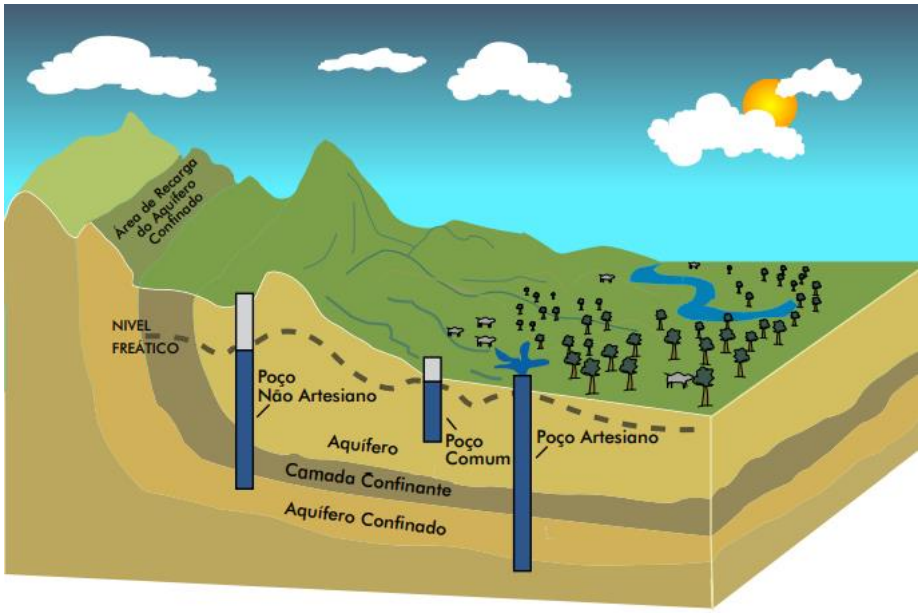
Os poços escavados são caracterizados por possuírem aberturas maiores que 50 cm e sua profundidade varia de 1 a dezenas de metros e dependendo a formação geológica são subdivididos em cacimba, cacimbão e amazonas (VASCONCELOS, 2014).

- Cacimba: poço com diâmetro superior a 0,5m e que não possui revestimento em sua parede;
- Cacimbão: poço com diâmetro superior a 1m e inferior a 5m e que possui revestimento parcial ou total em sua parede;
- Amazonas: poço com diâmetro superior a 5m e que possui revestimento parcial ou total em sua parede. (VASCONCELOS, 2014, 9 p).

O poço tubular é também conhecido como artesiano, possui uma pequena abertura superior (no máximo 50 cm), revestido com canos de ferro ou de plástico (COSTA FILHO et al., 1998). São subdivididos em 2 tipos dependendo da carga hidráulica do aquífero: tubular e artesiano (VASCONCELOS, 2014) (Figura 4).

- Freático: poço que capta água de aquíferos livres;
- Artesiano: poço que capta água de aquíferos confinados, podendo ser dividido em dois outros tipos segundo o nível potenciométrico em relação à superfície topográfica: artesiano não-jorrante (capta água de aquíferos confinados, onde é necessário bombear a água até a superfície) e artesiano jorrante (capta água de aquíferos confinados de forma natural sem a necessidade de bombeamento). (VASCONCELOS, 2014, 10 p).

Figura 4: Caracterização dos tipos de poços de acordo com os níveis de pressão.



Fonte: MMA, 2007.

2.3 Atividades de Operação com Combustíveis

Nos países industrializados centenas de milhares de tanques de aço de estocagem de gasolina estão enterrados em postos de abastecimento. Além de milhares de tubulações enterradas que transportam produtos de petróleo através dos continentes e caminhões-tanque que circulam continuamente (FREEZE; CHERRY, 2017).

Os PRCs em geral possuem estruturas simples, medindo no mínimo 900 m² em áreas urbanas e em rodovias 5.000 m², dependendo do porte dos veículos de circulação local (BITTENCOURT, 2011). Um posto revendedor de combustível, possui instalações subterrâneas que vão muito além da parte superior vista em sua estrutura. Por baixo do concreto armado, estão as tubulações, instalações elétricas, sensores eletrônicos e os tanques de armazenamento de combustíveis (RODRIGUEZ, 2017) (Figura 5).

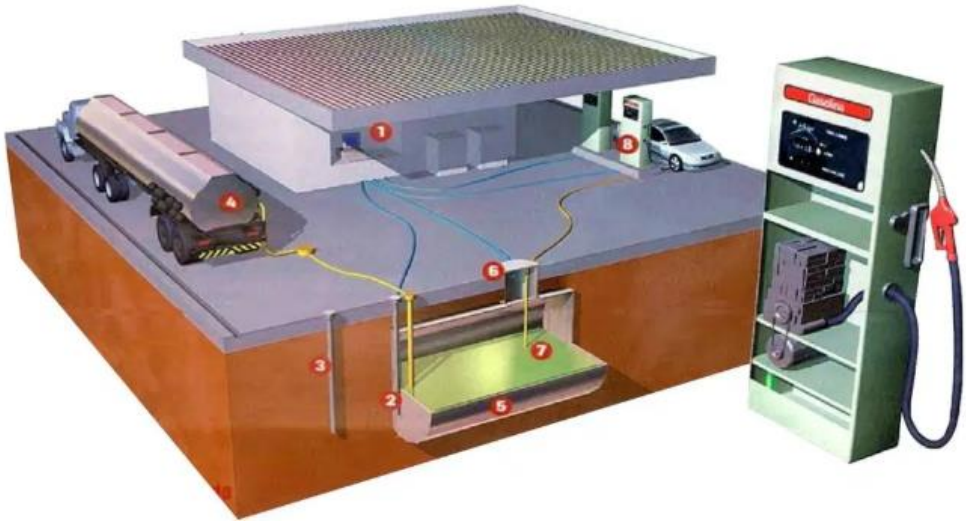
Atualmente os PRCs possuem um computador central que gerencia as informações dos sensores eletrônicos espalhados pelo posto. O sistema controla o nível dos reservatórios e em caso de emergência soa um alarme para indicar vazamentos (BITTENCOURT, 2011).

Os tanques de armazenamento possuem parede dupla, sendo a interna composta por aço e a externa de fibra de vidro ou plástico de alta resistência (RODRIGUEZ, 2017). Entre as 2 paredes há um espaço intersticial para a instalação de sensor eletrônico de monitoramento, garantindo a qualidade e segurança no armazenamento do combustível e preservando o meio ambiente (BRASIL POSTOS, 2018).

O reservatório de combustível, fica enterrado a cerca de 1,20 m de profundidade em relação ao nível do solo e armazena de 15 a 30 mil litros de combustível (RODRIGUEZ, 2017). Ressalta-se que um sistema de monitoramento do solo e água também é necessário no posto (CONAMA, 2000). Geralmente este sistema é instalado ao redor do tanque com até 1 metro abaixo dele onde são colhidas amostras de solo e água para verificar uma possível contaminação por vazamentos (RODRIGUEZ, 2017).

O piso do posto é de concreto armado com superfície lisa para impedir que os líquidos que saem dos carros contaminem o meio ambiente. Por isso os postos são rodeados por uma canaleta que leva os óleos e a água para uma caixa de separação, como eles não se misturam é mais fácil recolher em caixas diferentes (BITTENCOURT, 2011).

Figura 5: Modelo de instalação de um posto revendedor de combustível.



Fonte: Bittencourt, 2011.

Os PRCs são abastecidos por caminhões-tanque, com capacidade de até 60 mil litros, que trazem combustíveis das distribuidoras. Estes veículos podem ter até 3 compartimentos, um para cada combustível (gasolina, etanol e diesel) e o processo de descarregamento dura em média 15 min (BITTENCOURT, 2011).

Os tanques subterrâneos podem ter até 3 compartimentos internos para armazenar os 3 tipos de combustível e subcompartimentos para armazenas as variedades, tais como gasolina comum, aditivada e premium (BITTENCOURT, 2011).

O petróleo bruto e seus derivados contém componentes de hidrocarbonetos que têm solubilidade significativa em água. No caso de um acidente ambiental o óleo e a gasolina migram quase que exclusivamente para a zona não-saturada (FREEZE; CHERRY, 2017).

Em geral quanto mais leve o derivado de petróleo, maior a solubilidade (FREEZE; CHERRY, 2017). A gasolina por exemplo, tem solubilidade de 20-80 mg L^{-1}, e concentrações abaixo de 0,005 mg L^{-1} já podem apresentar gosto e odor característico (INESON; PACKHAM, 1967).

Como o óleo é imiscível na água, quando ele penetra a zona do nível freático se espalha até se tornar imóvel. Se o nível da água cair o óleo permanece como um revestimento fino na superfície porosa e não é removido por lavagem, mas a oxidação de bactérias pode consumir grande parte do óleo ou gasolina que se acumula acima do nível da água promovendo o processo de biodegradação (FREEZE; CHERRY, 2017).

Áreas contaminadas tem sido uma constante preocupação para os gestores públicos. Desde 2002 a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), vinculada à Secretaria Estadual do Meio Ambiente, têm apresentado um inventário de áreas contaminadas informando qual setor tem contribuído mais para a contaminação do solo e das águas subterrâneas (LIMA et al., 2017).

De acordo com o relatório (CETESB, 2017) a principal atividade responsável pela contaminação no Estado de São Paulo são os postos de combustíveis com 74% a frente das atividades industriais (17%), comerciais (5%), instalações para destinação de resíduos (3%) e casos de acidentes, agricultura e outras fontes (1%).

> O grande problema da contaminação de áreas adjacentes aos postos de combustíveis é a dificuldade de detectar o vazamento no estágio inicial, então quando os efeitos da contaminação começam a aparecer o dano já está em um nível tão alarmante que coloca a população em risco (SILVA, 2008).

A gasolina comercializada no Brasil contém em média as seguintes porcentagens em volume de BTEX: 0,4% de benzeno, 2,0% de tolueno, 0,8% de etilbenzeno, 0,8% de *o*-xileno, 2,0% *m*-xileno e 0,7% de *p*-xileno (GEBARA et al., 2013). A exposição aguda à gasolina é bastante tóxica para o sistema nervoso central, podendo causar, dependendo da quantidade absorvida, vertigem, cefaleia, náuseas, taquicardias, convulsões, perda de consciência e até a morte (MACHADO et al, 2003).

O benzeno é uma substância altamente tóxica à saúde, podendo provocar nos humanos, depressão generalizada na medula óssea, onde o sangue é produzido, manifestando-se pela redução da contagem das células vermelhas, brancas e plaquetas (MACHADO et al, 2003). Há uma relação comprovada entre a exposição ao benzeno e a ocorrência de leucemia (SUGIMOTO, 2004). Apesar do benzeno ser o componente mais tóxico da gasolina ele está presente em uma concentração relativamente menor do que os xilenos e tolueno (GEBARA et al., 2013).

Além disso, a presença do etanol na composição da gasolina influencia na volatilização, na degradação microbiológica e na decomposição do BTEX em solos contaminados, impactando nas concentrações que atingem o lençol freático (GEBARA et al., 2013).

2.4 Compostos Determinados e Seus Prejuízos à Saúde Humana

Apesar de alguns elementos químicos serem essenciais ao corpo humano os limites estabelecidos na água potável não se tratam somente dos riscos diretos que causam à saúde humana (FREEZE; CHERRY, 2017), mas também por problemas associados aos precipitados

e manchas que se formam com os óxidos (CAMP, 1963) e produção de sabor e cor intolerante a água (FREEZE; CHERRY, 2017).

É importante lembrar que os parâmetros físico-químicos mais comuns analisados em amostras de água são pH, condutividade elétrica e temperatura, conforme a Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde (2017). Estes são o ponto de partida para determinação de outras contaminações existentes na água de consumo humano e vem acompanhado de outras análises mais complexas para garantia da qualidade.

2.4.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH é a medida da concentração de íons H^+ presentes numa solução. É a medida da concentração hidrogeniônica da água ou solução, controlada pelas reações químicas e equilíbrio dos íons presentes (FREDDO, 2018). É importante parâmetro para o controle da corrosão e de incrustações, visto que a solubilidade de muitos materiais presentes na água varia com o pH do meio.

A Organização Mundial de Saúde destaca que a maioria das águas subterrâneas, em seu estado natural, possuem pH entre 5,5 e 8,5, e valores fora desses parâmetros ainda não causaram nenhum efeito impactante sobre a saúde humana (WHO, 2017).

2.4.2 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica é a capacidade que uma solução aquosa possui em conduzir corrente elétrica e está relacionada à presença de cátions e ânions provenientes de diversos sais que se encontram dissolvidos na água (FREDDO, 2018). Soluções ácidas, básicas e com presença de sais inorgânicos são boas condutoras de eletricidade, já as moléculas de compostos orgânicos, que não se dissociam em água conduzem pouca corrente elétrica (FREDDO, 2018). A condutividade elétrica tem o papel de medir o grau de mineralização iônica das águas que, por sua vez, está diretamente associada à potabilidade para consumo humano. A água pura é uma substância má condutora de corrente elétrica, face à sua fraca ionização (FREDDO, 2018).

A legislação brasileira não estipula valores quanto à condutividade elétrica, porém, Lôndero e Garcia (2010) afirmam que ainda que as oscilações na condutividade não causem danos aos humanos, podem indicar algum tipo de contaminação no meio aquático.

Para Freddo (2018), valores que ultrapassem 150 $\mu S\ cm^{-1}$ podem estar relacionados a ambientes impactados negativamente, além de gerar sabor desagradável à água, afetando

diretamente sua potabilidade e capacidade para consumo. Já Gasparotto (2011) considera que em amostras muito contaminadas por esgotos a condutividade pode variar de 100 a 10.000 μS cm^{-1}.

2.4.3 Descrição de Íons Dissolvidos determinado

O pH da água contribui para a solubilidade das substâncias provenientes da dissolução das rochas, fotossíntese e rejeitos domésticos e industriais (BRASIL, 2014). Aliado a ele e a temperatura, a condutividade elétrica tem a capacidade de conduzir corrente elétrica em função da concentração de íons presentes na água (ESTEVES, 1998).

Para determinar as concentrações de íons dissolvidos nas amostras coletadas utilizou-se um cromatógrafo de íons. Os íons determinados (cátions e ânions) foram: Fluoreto (F^-), Cloreto (Cl^-), Nitrito (NO^{2-}), Brometo (Br^-), Nitrato (NO^{3-}), Fosfato (PO_4^{3-}), Sulfato (SO_4^{2-}), Lítio (Li), Sódio (Na), Amônio (NH^{4+}), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg).

Fluoreto (F^-)

O fluoreto é adicionado às águas de abastecimento público para conferir-lhes proteção à cárie dentária (WHO, 2017).

> O fluoreto ingerido através da água é quase completamente absorvido pelo corpo humano, enquanto o flúor presente nos alimentos não é totalmente absorvido, em alguns casos chega apenas a 25% de absorção. Uma vez absorvido, o fluoreto é distribuído rapidamente pelo corpo humano, grande parte é retida nos ossos e uma pequena parte nos dentes. Ele reduz a solubilidade da parte mineralizada do dente, tornando-o mais resistente à ação de bactérias e inibindo processos enzimáticos que dissolvem a substância orgânica proteica e o material calcificante do dente. Constitui-se também em meio impróprio ao desenvolvimento de Lactobacilus acidophilus. A ingestão necessária de fluoreto é de 1,5 mg/dia, o que, para um consumo de 1,2 a 1,6 litros água de por dia, corresponde a concentrações da ordem de 1,0 mg/L (CETESB, 2014).

Concentrações acima de 10 mg/L na água podem causar fluorose dentária e quanto maior, maiores os riscos de fluorose esquelética (WHO, 2017).

Cloreto (Cl^-)

O cloreto não apresenta toxicidade ao ser humano, exceto no caso da deficiência no metabolismo de cloreto de sódio, por exemplo, na insuficiência cardíaca congestiva (WHO, 2017). O Ministério da Saúde estabelece o valor máximo de 250 mg L^{-1} de cloreto na água

potável como padrão de aceitação de consumo (BRASIL, 2017). O cloreto é um bom indicador de poluição, pois seu alto teor provoca mudança de sabor na água (FREDDO, 2018). De acordo com a CETESB (2014):

> O cloreto é o ânion Cl^- que se apresenta nas águas subterrâneas, oriundo da percolação da água através de solos e rochas. Nas águas superficiais as fontes de cloreto provêm das descargas de esgotos sanitários, sendo que cada pessoa expele através da urina cerca 4 g de cloreto por dia, que representam cerca de 90 a 95% dos excretos humanos. Tais quantias fazem com que os esgotos apresentem concentrações de cloreto que ultrapassam 15 mg L^{-1} (CETESB, 2014).

Nitrogênio (N_2)

O nitrogênio ocorre na água subterrânea principalmente como nitrato (NO^{3-}), porém pode ser encontrado também na forma de amônio (NH^{4+}), nitrito (NO^{2-}), óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio orgânico (FREEZE; CHERRY, 2017). Isso ocorre em virtude das atividades agrícolas e lançamento de esgoto na superfície ou abaixo do nível do solo.

Os esgotos sanitários constituem, em geral, a principal fonte, lançando nas águas nitrogênio orgânico, devido à presença de proteínas e nitrogênio amoniacal, pela hidrólise da ureia na água (CETESB, 2014).

> Nitrogênio amoniacal é a forma reduzida do nitrogênio oxidado podendo ser associado a degradação da poluição orgânica. O nitrogênio amoniacal é padrão de classificação das águas naturais e padrão de emissão de esgotos. A amônia é um tóxico bastante restritivo à vida dos peixes, sendo que muitas espécies não suportam concentrações acima de 5 mg/L. Além disso, a amônia provoca consumo de oxigênio dissolvido das águas naturais ao ser oxidada biologicamente, a chamada DBO de segundo estágio. Por estes motivos, a concentração de nitrogênio amoniacal é um importante parâmetro de classificação das águas naturais e é normalmente utilizado na constituição de índices de qualidade das águas (CETESB, 2014).

A amônia em elevadas concentrações pode indicar péssimas condições sanitárias locais, escoamento de águas pluviais em áreas próximas as atividades agrícolas e poluição por rejeitos domésticos, ocasionada pela proximidade do poço com as fontes de contaminação (COSTA et al., 2012). A amônia é um indicador de possível contaminação por bactérias, esgotos ou resíduos animais (FREDDO, 2018).

O contaminante mais comum nas águas subterrâneas é o nitrato (FREEZE; CHERRY, 2017). O nitrato é um estado de oxidação intermediário de nitrogênio, e ocorre tanto pela oxidação do amônio, como pela redução do nitrito (PARRON; MUNIZ, 2011). O nitrato é um grande indicador de contaminação e poluição das águas subterrâneas por atividade antrópica

(FREDDO, 2018). O nitrato é um dos constituintes inorgânicos nocivos à saúde que possui alta mobilidade e estabilidade nos sistemas aeróbios de águas subterrâneas (FOSTER, 1993).

Os nitratos são tóxicos, causando uma doença chamada metahemoglobinemia infantil, que é letal para crianças (o nitrato reduz-se a nitrito na corrente sanguínea, competindo com o oxigênio livre, tornando o sangue azul) (CETESB, 2014). Os adultos conseguem tolerar concentrações mais elevadas de nitrato (FREEZE; CHERRY, 2017), porém para crianças e idosos pode até levar a morte (ALABURDA; NISHIHARA, 1998; SILVA; ARAÚJO, 2003). Há casos confirmados de que a ingestão de grande quantidade de nitrato pode inibir a absorção de iodo com efeito adverso na tireoide, além de estar associado ao risco de desenvolvimento de câncer gástrico (WHO, 2011[2]). Dependendo do uso da água, concentrações altas de nitrato são consideradas como um grave poluente (FREEZE; CHERRY, 2017), por isso o nitrato é padrão de potabilidade, sendo 10 mg L^{-1} o valor máximo permitido Ministério da Saúde.

O nitrito (NO^{2-}) é um grande indicador de contaminações recentes de material orgânico animal ou vegetal (CRESPIM, 2017). É proveniente de processos de tratamento de esgoto, em sistemas de distribuição de água e em águas naturais. Identificado como consequência de decomposição biológica por ação de microrganismos, ou de ativos inibidores de corrosão em instalações de indústrias (FREDDO, 2018). A fonte de maior exposição humana é através da ingestão de carne na dieta, pois ele é usado como conservante para cura de carnes (WHO, 2017). A ingestão de altas doses de nitrito demonstrou atividade carcinogênica (WHO, 2011[2]).

Brometo (Br^-)

O brometo é comumente encontrado na natureza junto ao cloreto de sódio, não há relatos de problemas causados à saúde humana pela ingestão excessiva deste elemento (WHO, 2017).

Fosfato (PO_4^{3-})

O fosfato é encontrado na natureza em sua forma orgânica e inorgânica (ortofosfatos, fosfatos orgânicos e fosfatos condensados) e é essencial ao crescimento dos organismos (FREDDO, 2018). Os processos antrópicos que inserem este analito no meio ambiente podem ocorrer através do lançamento de esgotos sanitários, fertilizantes, detergentes e pesticidas (FREDDO, 2018). Valores acima de 0,05 mg L^{-1} podem gerar sabor desagradável afetando diretamente sua potabilidade e capacidade para consumo (WHO, 2017).

Lítio (Li)

O lítio é um micronutriente essencial aos humanos e sua deficiência no organismo está ligada a distúrbios psiquiátricos (SCHRAUZER, 2002). A principal fonte de lítio é associada aos alimentos e a água é uma fonte fraca de disposição (BERTOLO, 2006).

Sódio (Na)

Todas as águas naturais contêm algum sódio, já que ele é um dos elementos mais abundantes na Terra e seus sais são altamente solúveis em água, encontrando-se na forma iônica (Na+) (CETESB, 2014). É um dos metais alcalinos mais importantes e abundantes nas águas subterrâneas e ocorre sob a forma de cloretos (FREDDO, 2018). As concentrações em corpos d'água variam dependendo das condições geológicas do local e das descargas de efluentes (SANTOS, 2011). O aumento das concentrações de sódio na água pode provir de lançamentos de esgotos domésticos, efluentes industriais (CETESB, 2014). Em excesso causa sabor inaceitável na água e afeta a saúde humana com ocorrência de hipertensão (WHO, 2017).

Potássio (K)

O potássio é um metal abundante na natureza e ocorre da dissolução de mineral (feldspato e micas) e de material vegetal em decomposição. É um elemento essencial aos seres humanos, porém o excesso de ingestão pode afetar a saúde de grupos de alto risco (disfunção renal, doenças cardíacas, hipertensão e diabetes) (WHO, 2017).

Cálcio (Ca)

O cálcio é um elemento existente na maioria das águas, solos e rochas, é fundamental para os animais na estruturação de ossos e dentes (FREDDO, 2018). O excesso de cálcio não é tratado como um fator negativo na utilização de águas para consumo doméstico (WHO, 2017).

Magnésio (Mg)

Magnésio e Cálcio são os cátions que mais contribuem para a dureza total da água, ocorre geralmente em minerais como magnesita e dolomita (PARRON, 2011). Não há valores determinados para seus teores na legislação brasileira.

Sulfato (SO_4^{2-})

Os sulfatos se originam a partir do ácido sulfúrico (H_2SO4) e da dissolução de minerais (gipsita, anidrita, barita) (PARRON, 2011). Em águas naturais, a fonte de sulfato ocorre através

da dissolução de solos e rochas e pela oxidação de sulfeto (CETESB, 2014). Ocorre naturalmente em águas subterrâneas, pois está presente nas plantas, solo e águas pluviais sob a forma de enxofre (FREDDO, 2018). As principais fontes antrópicas de sulfato nas águas superficiais são as descargas de esgotos domésticos e efluentes industriais (CETESB, 2014).

A ingestão de concentrações acima de 1000-1200 mg L^{-1} pode causar um efeito laxante, desidratação ou perda de peso em humanos (CETESB, 2014), além de causar gosto perceptível que pode contribuir para a corrosão dos sistemas de distribuição (WHO, 2017).

2.4.4 Descrição dos Elementos-traço determinados

Para realizar estas determinações foi utilizada a técnica de espectrometria que é uma boa opção para determinação rápida e simultânea de elementos traço, pois possibilita caracterizar uma variedade de elementos químicos nas amostras coletadas (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000). Os elementos-traço determinados por espectrometria foram metais, ametais e semi-metais presentes nas amostras coletadas. Os metais determinados foram: Prata (Ag), Aluminio (Al), Bário (Ba), Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Estrôncio (Sr), Vanádio (V), Zinco (Zn); os semi-metais: Arsênio (As), Antimônio (Sb); e o ametal: Selênio (Se).

Prata (Ag)

A prata ocorre naturalmente no ambiente em forma de óxidos insolúveis e imóveis, sulfetos e alguns sais. Acima de 7 µg de ingestão diária pode provocar argiria (descoloração nos cabelos pela prata acumulada nos tecidos) (WHO, 2017).

Alumínio (Al)

Constitui cerca de 8% da Crosta Terrestre, é o elemento metálico mais abundante no planeta encontrado em forma combinada com óxidos de silicatos e nas chuvas ácidas (FREDDO, 2018). Por ingestão acentuada é um fator de risco para o desenvolvimento ou aceleração da doença de Alzheimer em humanos, é um elemento neurotóxico (WHO, 2017). Problemas renais e distúrbios orgânicos também podem ser causados por ingestão de alumínio, além de sua presença alterar as propriedades organolépticas da água (sabor, cor, turbidez) (FREDDO, 2018).

Arsênio (As)

Encontrado amplamente na crosta terrestre em estados de oxidação. Está presente na água como arsenato, mas em condições anaeróbicas como arsenito (WHO, 2017). Possui rápida absorção gastrointestinal e metabólica. Sinais de arsenismo crônico incluem lesões dérmicas e neuropatia periférica, doença vascular periférica e alguns tipos de câncer (de pele, bexiga e pulmão) são desencadeados por disponibilidade de arsênio na água (IARC, 1987).

Bário (Ba)

Presente como um elemento traço em rochas ígneas e sedimentares, na água o bário vem principalmente de fontes naturais (intemperismo e erosão de depósitos naturais de barita e feldspato rico em bário) (FREDDO, 2018). Por ação antrópica pode ser introduzido por perfuração de poços onde é empregado produção de pigmentos, fogos de artifício, vidros e defensivos agrícolas (WHO, 2011[1]). Altas concentrações podem provocar sérios problemas toxicológicos devido à sua persistência no ambiente e acumulação na cadeia trófica, causa efeito nocivo ao sistema cardiovascular e nervoso, náuseas, vômito, diarreias, gastroenterites, perda de reflexos e paralisia muscular (WHO, 2017).

Cadmio (Cd)

Partículas sólidas de cádmio em sua forma natural estão predominantemente sorvidas em argila e encontram-se em concentrações muito variáveis tanto na forma dissolvida quanto em particulados (FREDDO, 2018). Ele é utilizado na indústria siderúrgica em plásticos e baterias. Antropicamente encontrado na água subterrânea, fruto da degradação de soldas galvanizadas e alguns acessórios de metal, também podem ser introduzidos por combustíveis fósseis, pigmentos, equipamentos eletrônicos, lubrificantes, acessórios fotográficos e defensivos químicos (WHO, 2011[1]). No organismo se acumula principalmente nos rins e tem um período longo de vida em humanos de 10 a 35 anos. Classificado como carcinogênico por inalação, por ingestão oral os rins são o principal alvo de sua toxicidade (IARC, 1987). Pode provocar disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, inibição no crescimento e doenças crônicas em idosos e câncer (WHO, 2017).

Cobalto (Co)

O cobalto ocorre em águas naturais em pequenas concentrações e é controlado pela forte ligação geoquímica que possui com o manganês. Ele é considerado elemento essencial para função normal das células do corpo humano, particularmente da medula óssea, sistema nervoso

e gastrointestinal, favorece o desenvolvimento dos glóbulos vermelhos (FREDDO, 2018). Por ingestão em excesso pode causar disfunção da glândula tireoide, dermatites, problemas cardíacos e papeira (FREDDO, 2018).

Cromo (Cr)

O cromo é amplamente distribuído na crosta terrestre e possui 2 estados de oxidação no ambiente natural: hexavalente e trivalente (SANTOS, 2011). Pode ser gerado naturalmente por minerais da rocha matriz do aquífero ou por ações antrópicas de atividades industriais de metal, tratamento de madeira, curtumes, mineração e processos de beneficiamento de metal, indústrias de manufaturas de pigmentos, de filmes fotográficos e de inibidores de corrosão (FREDDO, 2018). O cromo III é pouco móvel nas águas subterrâneas e apresenta baixa toxicidade para o ser humano se ingerido via oral pois é um nutriente essencial, já o cromo VI é altamente móvel e possui elevada toxicidade tanto por ingestão quanto por inalação podendo ser cancerígeno para humanos (IARC, 1987).

Cobre (Cu)

É um nutriente essencial ao ser humano, mas também pode ser um contaminante da água potável. Está presente nas ligas e revestimento de tubos, válvulas e conexões. O cobre ocorre em águas naturais em pequenas concentrações essencialmente em forma de minerais que podem ser liberados para as águas subterrâneas (FREDDO, 2018). Pode gerar sabor metálico à água além de formação de precipitados de hidróxido de cobre e manchas nas tubulações e instalações hidráulicas em níveis acima de 2,5 mg L^{-1} (SANTOS, 2011). As concentrações de cobre na água são controladas pelo pH ácido ou alcalino (FREDDO, 2018).

Manganês (Mn)

É um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre ocorrendo geralmente com ferro. É utilizado na fabricação de ligas de ferro e aço, como oxidante para limpeza branqueamento e desinfecção. Ocorre quase sempre como óxido de manganês bivalente, que se oxida na presença do ar dando origem aos precipitados negros. Provoca efeitos neurológicos adversos. Confere à água sabor desagradável, além de causar manchas em instalações sanitárias e roupas e corrosão de tubulações (WHO, 2017).

Molibdênio (Mo)

É considerado elemento essencial para consumo diário na faixa de 0,1 a 0,3 mg por adulto não havendo casos de prejuízos à saúde humana por exposição excessiva (WHO, 2011[3]). Encontrado naturalmente no solo, usado na fabricação de aços especiais, na produção de tungstênio, na produção de pigmentos e aditivos lubrificantes e na agricultura (WHO, 2011[1]).

Níquel (Ni)

É principalmente usado na produção de aço inoxidável e ligas de níquel, geralmente associado aos sulfetos de ferro ou cobre, depósitos aluviais de silicatos e óxidos / hidróxidos (FREDDO, 2018). Processos antrópicos responsáveis pela disposição em águas subterrâneas são a queima de combustíveis fósseis, processos de mineração e fundição de metal (WHO, 2017). Compostos de níquel inalados são carcinogênicos para humanos e o níquel metálico é possivelmente carcinogênico. Contudo não há evidências de riscos carcinogênico por exposição oral ao níquel, apenas alergias de contato e dermatites (IARC, 1987).

Chumbo (Pb)

É um dos contaminantes ambientais mais comuns tóxico para os homens e animais e não possui nenhuma função fisiológica no organismo, podendo entrar no organismo pela respiração ou através do consumo de água ou alimentos (WHO, 2017). Geralmente está presente por efeitos corrosivos da água nos sistemas sanitários domésticos contendo chumbo nos tubos, soldas e conexões, devido ao pH temperatura e dureza da água. Usado na produção de baterias de chumbo-ácido, soldas e ligas (FREDDO, 2018). Provoca doenças neurodegenerativas, neoplasia e saturnismo, causando atraso intelectual ou outras alterações neurológicas, mortalidade por doenças cardiovasculares, disfunção renal, hipertensão e prejuízos à fertilidade (WHO, 2017). Efeitos da intoxicação: tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória; a intoxicação aguda caracteriza-se pela sede intensa, sabor metálico na boca inflamação gastrointestinal, vômitos e diarreias (WHO, 2011[1]).

Antimônio (Sb)

O antimônio elementar forma ligas muito duras com cobre, chumbo e estanho, ele é usado em soldas como um substituto para o chumbo. Pode aparecer na água pela dissolução das canalizações e acessórios metálicos. Encontrado na forma de antimônio de potássio (tartarado), mais solúvel e menos tóxica, e na forma de trióxido de antimônio (WHO, 2017). A forma de

trióxido de antimônio possui toxicidade subcrônica para câncer em humanos nos casos de inalação, mas possui baixa biodisponibilidade em água (IARC, 1987).

Selênio (Se)

É um oligoelemento essencial presente na crosta terrestre associado a minerais contendo enxofre, está presente nos alimentos (cereais, carne e peixes). A presença de selênio em água potável geralmente é menos do que nos alimentos consumidos (WHO, 2011[4]). Perda de cabelo ou unhas, distúrbios gastrointestinais, descoloração da pele, dentes cariados e alterações nos nervos periféricos, Doença de Keshan e Doença de Kaschin-Beck, até mesmo câncer (WHO, 2011[4]).

Estrôncio (Sr)

Elemento mais abundante da água do mar (8 mg L^{-1}) e em águas naturais nem tanto (variando de 0,021 até 0,375 mg L^{-1}), também está presente nos alimentos, bebida e cereais (ROCHA et al., 2005). Não há evidências que comprovem danos à saúde humana por ingestão humana.

Vanádio (V)

É um metal que não ocorre livre na natureza, mas está associado a outros elementos como oxigênio, sódio, enxofre e cloreto. Também encontrado em rochas fosfáticas e determinados minérios, carvão e petróleo bruto. Seus níveis naturais na água doce são entre 0,2 a 100 µg L^{-1} e na água salgada de 0,2 a 29 µg L^{-1}. Na água potável geralmente é menor que 10 µg L^{-1} e em carvão e óleos brutos de petróleo varia de 1 a 1.500 mg Kg^{-1} (CETESB, 2017).

Além de ser classificado como possível carcinogênico para humanos, a exposição crônica à poeira do pentóxido de vanádio resulta em: rinite, faringite, bronquite, broncopneumonia, tosse crônica, respiração ofegante, falta de ar, fadiga, dor de cabeça, palpitações, sudorese e fraqueza generalizada (IARC, 1987).

Zinco (Zn)

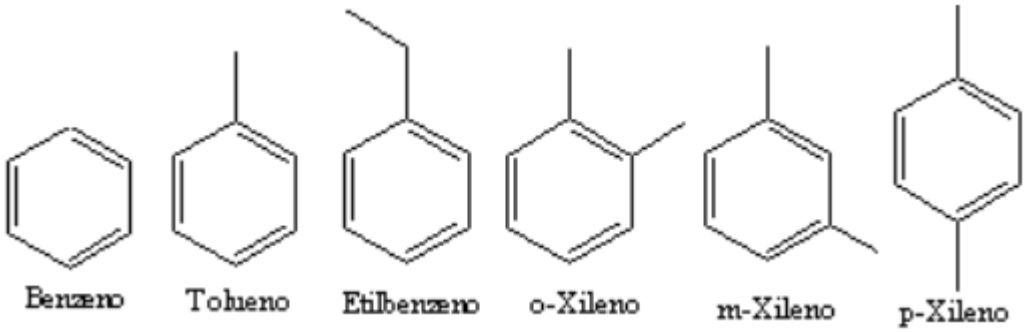
É um oligoelemento essencial encontrado em praticamente todos os alimentos e em água potável (WHO, 2017). Os processos naturais que geral seu aparecimento na água são a lixiviação de terrenos e rochas (FREDDO, 2018). Antropicamente a disposição ocorre por corrosão de ferro galvanizado e através da contaminação por efluentes industriais (WHO, 2017). Sua mobilidade é mais elevada em condições ácidas e oxidantes, podendo se dissolver na água.

O excesso de zinco na água pode acarretar problemas digestivos além de causar sabor desagradável à água e formação de depósitos em tubulações e canalizações (WHO, 2017).

2.4.5 Descrição dos Hidrocarbonetos Monoaromáticos determinados

O petróleo bruto e seus derivados contêm hidrocarbonetos aromáticos que têm solubilidade em água, quanto mais leve o derivado de petróleo, maior a solubilidade (INESON; PACKHAM, 1967). Os compostos aromáticos são aqueles que se assemelham ao benzeno em comportamento químico. A molécula do benzeno é um anel aromático que pode se ligar a outros compostos para formar derivados de benzeno (MORRISON; BOYD, 1983). A estrutura química da molécula de benzeno e seus derivados encontram-se na Figura 6.

Figura 6: Estrutura química do benzeno e seus derivados.



Fonte: Melquiades et al., 2006.

O melhor método para se detectar compostos orgânicos em água é através da cromatografia gasosa (HOLLER et al., 2009).

Benzeno (C_6H_6)

O benzeno é um hidrocarboneto monoaromático que está presente na gasolina, é utilizado principalmente na produção de outros produtos químicos orgânicos (WHO, 2011[1]).

Encontra-se disponível no ambiente por emissões veiculares que constituem a principal fonte de benzeno no meio ambiente (WHO, 2017) ou por derrames ou vazamentos de tanques de combustíveis subterrâneos (CONAMA, 2000).

A intoxicação por ingestão deste produto afeta principalmente o sistema nervoso central, causa depressão generalizada na medula óssea, dependendo da quantidade absorvida, vertigem, cefaleia, náuseas, taquicardias, convulsões, perda de consciência, uma contínua alteração

hematológica incluindo leucemia, podendo levar até a morte (IARC, 1987; MACHADO et al., 2003).

Tolueno (C_7H_8)

É um dos componentes da gasolina e é usado como solvente e matéria-prima na produção de produtos químicos. A exposição geralmente ocorre por inalação, pois é disponibilizado pela emissão dos veículos e é aumentada pelo tabagismo (WHO, 2017). E no ambiente ocorre por intervenção antrópica através de derrame e vazamentos de tanques de combustíveis subterrâneos (CONAMA, 2000). A inalação compromete o sistema nervoso central e provoca irritação na mucosa, porém a toxicidade oral aguda é baixa (WHO, 2017).

Etilbenzeno (C_8H_{10})

Sua principal fonte é a indústria de petróleo e o uso de produtos petrolíferos, está presenta na composição da gasolina (WHO, 2011[1]). Encontrado no meio ambiente decorrente de derrames e vazamentos de tanques de combustíveis subterrâneos (CONAMA, 2000). É facilmente absorvido pela via oral inalatória ou dérmica e armazenado no tecido adiposo, quase todo convertido em metabólitos solúveis e excretados na urina, a toxicidade oral aguda é baixa (IARC, 1987).

Xileno (C_8H_{10})

Os xilenos são encontrados na mistura da gasolina e usados como solvente e intermediário químico (WHO, 2011[1]). Geralmente parte deles são liberados no ambiente pela emissão veicular e a exposição geralmente ocorre por inalação e é aumentada pelo tabagismo (WHO, 2017). Ocorre por derrame e vazamentos de tanques de combustíveis subterrâneos (CONAMA, 2000).

No organismo são distribuídos predominantemente no tecido adiposo e 90% é excretado na urina (WHO, 2017). Por ingestão pode causar dermatite por ressecamento, perda de apetite, insônia e emagrecimento, por inalação há ocorrência de pneumonia química (FISPQ, 2012).

2.5 Base Legislativa da Pesquisa

De acordo com a Resolução CONAMA 273 de 2000, toda instalação e sistema de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis, configuram-se como empreendimento potencialmente ou parcialmente poluidores e geradores de acidentes

ambientais. Os vazamentos de derivados de petróleo e outros combustíveis podem causar contaminação de corpos d'água subterrâneos e superficiais, do solo e do ar.

A Resolução destaca que o aumento das ocorrências de contaminações por combustíveis no meio ambiente se dá pela manutenção inadequada ou insuficiente dos PRCs, ou por uso de sistemas e equipamentos obsoletos além da falta de treinamento dos colaboradores. Devido também a ausência ou inadequação de um sistema de vazamento de combustíveis e da dificuldade da capacidade de resposta frente a essas ocorrências, houve a necessidade de implementar ações preventivas a esses riscos.

Qualquer modificação ou instalação de PRC dependerá de licenciamento prévio do órgão ambiental competente que são dispostas na Resolução CONAMA 273 de 2000. Para aquisição das licenças é necessário o atendimento de alguns critérios estabelecidos na Resolução:

- Situação do terreno onde será instalado o posto quanto ao corpo receptor e cursos d'água;
- Destinação do efluente das águas domésticas e residuárias após tratamento;
- Vegetação existente no local de entorno, num raio de 100 metros;
- Caracterização das edificações num raio de 100 metros, destacando: clínicas médicas, hospitais, residências, escolas, sistema viário, indústrias ou estabelecimentos comerciais;
- Caracterização hidrogeológica com definição do sentido do fluxo das águas subterrâneas;
- Localização de poços de captação destinados ao abastecimento público e privado que sejam registrados, num raio de 100 metros entorno no posto.

Nota-se que os critérios estabelecidos na Resolução CONAMA 273/2000 são para a verificação das condições ambientais antes da instalação do PRC num raio de 100 metros de onde ele será instalado. A Resolução CONAMA nº 319 de 2002, complementa uma parte da CONAMA 273/2000 quando estabelece um monitoramento quinquenal para verificação da conformidade e inexistência de falhas ou vazamentos na instalação do posto. Este monitoramento deve buscar determinar, nas águas subterrâneas da região, concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX).

Já a Lei Complementar 622 de 2016 dispõe sobra a construção de postos revendedores de combustíveis, estabelecendo a obrigatoriedade na execução de medidas preventivas de proteção ao meio ambiente e de segurança contra explosões e incêndio, além de outras prerrogativas.

Além das licenças exigidas pela CONAMA 273 de 200 para instalação dos PRCs, o município de Porto Velho, vendo a necessidade de tornar mais rigoroso este processo, instituiu

a obrigatoriedade de uma licença municipal. Esta licença deve seguir os critérios estabelecidos na LC 622 de 2016. Esta lei foi criada a partir do trabalho realizado por Forte et al. (2007) que identificou contaminações em áreas adjacentes a um posto do município. Isso trouxe mudanças na legislação municipal estabelecendo critérios mais rigorosos de liberação de funcionamento desses empreendimentos. Um dos critérios estabelecidos é que para instalação do empreendimento:

> Deverá ser resguardada uma distância mínima de 150 metros de raio para clínicas, hospitais, creches, praças, parques, canais e galerias de águas pluviais abertas com mais de 2 metros de largura, áreas de preservação permanente ou de interesse ambiental, estabelecimentos de ensino, quartéis, templos religiosos e feiras livres (PORTO VELHO, 2016).

O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 de 2017 do Ministério da Saúde estabelece os parâmetros de potabilidade da água tratada para consumo humano. Também constitui os procedimentos de controle que devem ser constantemente realizados garantindo o não comprometimento à saúde humana.

Nos valores que a portaria não padronizou, foi utilizada a Resolução CONAMA nº 396 de 2008 que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas.

> As águas subterrâneas são aquelas que ocorrem naturalmente ou artificialmente no subsolo. Seu padrão de qualidade é estabelecido com base nos valores máximos permitidos para um dado parâmetro específico uso da água subterrânea, com qualidade que permita o consumo humano, dessedentação de animais, irrigação e recreação (BRASIL, 2008).

Em relação à condutividade elétrica a legislação não estabelece um valor específico para este parâmetro, mas sabe-se que a água pura é má condutora de corrente elétrica face a sua fraca ionização (PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA, 2008). Gasparotto (2011) verificou que o valor mais adequado ao parâmetro da condutividade para se ter uma água de boa qualidade é no máximo 100 $\mu S\ cm^{-1}$.

Assim, os valores orientadores para verificação da qualidade da água analisada nesta pesquisa, seguiram as normas vigentes e as recomendações de Gasparotto (2011), pois são os mais adequados para determinação dos VMP. Desta forma, os valores dos parâmetros determinados estão estabelecidos na Tabela 1, acima desses valores a água é considerada de qualidade inferior para o consumo humano.

Tabela 1: Valores de Referência para os elementos determinados.

Elemento	Valor de Referência (VR)
pH	6,0 – 9,0*
Condutividade Elétrica (µS cm^{-1})	100**
Fluoreto (mg L^{-1})	1,5*
Cloreto (mg L^{-1})	250*
Brometo (mg L^{-1})	-
Nitrito (mg L^{-1})	1*
Nitrato (mg L^{-1})	10*
Fosfato (mg L^{-1})	-
Sulfato (mg L^{-1})	250*
Lítio (mg L^{-1})	-
Sódio (mg L^{-1})	200*
Amônio (mg L^{-1})	1,5*
Potássio (mg L^{-1})	-
Cálcio (mg L^{-1})	-
Magnésio (mg L^{-1})	-
Prata (mg L^{-1})	0,05***
Alumínio (mg L^{-1})	0,2*
Arsênio (mg L^{-1})	0,01*
Bário (mg L^{-1})	0,7*
Cádmio (mg L^{-1})	0,005*
Cobalto (mg L^{-1})	-
Cromo (mg L^{-1})	0,05*
Cobre (mg L^{-1})	2*
Manganês (mg L^{-1})	0,1*
Molibdênio (mg L^{-1})	70***
Níquel (mg L^{-1})	0,07*
Chumbo (mg L^{-1})	0,01*
Antimônio (mg L^{-1})	0,005*
Selênio (mg L^{-1})	0,01*
Estrôncio (mg L^{-1})	-
Vanádio (mg L^{-1})	-
Zinco (mg L^{-1})	5*
Benzeno (mg L^{-1})	0,005*
Tolueno (mg L^{-1})	0,17*
Etilbenzeno (mg L^{-1})	0,2*
Xileno (mg L^{-1})	0,3*

*BRASIL, 2017; **GASPAROTTO, 2011; ***CONAMA, 2008.

2.5.1 Contaminações por Combustíveis Ocorridas no Brasil

Em 2001, o Auto Posto Brazuca, em Brasília (DF), provocou um grave incidente de contaminação ambiental com combustível em decorrência de um vazamento de tanque de combustível subterrâneo, contaminando o solo e as águas subterrâneas. Além de afetar o meio ambiente, a comunidade local, que utilizava água oriunda de poços artesianos, também foi

afetada. Este fato ensejou uma denúncia do Ministério Público Federal ao Poder Judiciário que condenou a Petrobrás e o Auto Posto Brazuca a reparar os danos nas áreas contaminadas (STACCIARINI, 2015).

Em dezembro de 2018 uma tentativa de furto de combustíveis, em um duto da TRANSPETRO em Magé (RJ) provocou um vazamento de 60 mil litros de óleo no Rio Estrela, que desagua na Baía de Guanabara (MOTTA; OLIVEIRA, 2018). Em abril de 2019 outra tentativa de furto de combustível provocou um vazamento de gasolina pura, do tipo A, em Duque de Caxias (RJ) contaminando o solo da região do bairro Amapá. O que obrigou 4 famílias a deixarem suas residências devido ao cheiro excessivamente forte e provocou queimaduras graves em 5 pessoas, entre elas uma criança de 9 anos que não resistiu aos ferimentos e acabou chegando a óbito (G1 RIO, 2019).

Já no levantamento bibliográfico, foram encontrados alguns casos pertinentes estudados no Brasil sobre vazamentos de combustíveis de 2000 a 2018. A pesquisa realizada por Silva et al (2002) no Município de Itaguaí – RJ, como uma forma de monitorar um vazamento de gasolina proveniente de um posto de combustível, ocorrido em 1998 que contaminou diversos poços próximos ao local. A princípio os poços foram lacrados, mas por precariedade no abastecimento de água, 2 anos depois os moradores voltaram a utilizar a água contaminada.

> Foram analisadas amostras de água de 10 poços de residências em dois períodos sazonais distintos. O abastecimento de água é realizado por poços do tipo cacimba ou poços tubulares, com profundidades variando de 6 a 20 metros. As concentrações de BTEX foram determinadas por cromatografia gasosa, utilizando um CG-FID. Os resultados da pesquisa mostraram que as concentrações de benzeno encontradas nas residências em torno da fonte de contaminação foram cem vezes acima do VMP estabelecido pela Resolução 2.914 do Ministério da Saúde para o benzeno. Já o tolueno e xileno, no período chuvoso apresentaram concentração dez vezes maior do que o VMP. Comparando-se os resultados do benzeno, observou-se que a concentração maior deste composto é encontrada no período chuvoso e no período de seca ela cai pela metade, mesmo assim, continua acima do VMP. Comparando os resultados da época do acidente ambiental, observou-se que houve um decaimento de 97% para o tolueno e o xileno, porém o benzeno, que é o composto mais prejudicial à saúde humana só houve um decréscimo de 35%, demonstrando assim a periculosidade de usar água proveniente de poços para consumo humano nesta região. (Silva et al., 2002, 1602 p).

Uma pesquisa realizada por Bhering, et al. (2005), realizou apontaram em um monitoramento com mais de 3 mil amostras de águas subterrâneas coletadas em postos de gasolina de todo o Brasil, sendo a maior incidência na região Sul e Sudeste.

> As coletas foram realizadas durante o ano de 2004 e 2005. Foram analisadas mais de 3 mil amostras de águas subterrâneas de 600 postos de 16 estados diferentes durante 1 ano e as concentrações de BTEX foram determinadas no CG-FID através da técnica de *headspace* com a mesma metodologia e

> condições analíticas. Os resultados apresentaram 30% para o benzeno e 10% para o tolueno acima dos VMP nas amostras analisadas, dando uma dimensão do problema em questão no Brasil (BHERING et al., 2005, 3 p).

Em Porto Velho-RO, Forte et al. (2007) realizaram um trabalho na Vila Tupi com 10 pontos amostrais para determinação de hidrocarbonetos e outros parâmetros.

> Foram instalados 6 poços de monitoramento de água no posto de gasolina da vila e 4 amostras coletadas de poços das residências próximas ao posto. Todas as amostras analisadas apresentaram BTEX acima dos VMP pela legislação. Nos pontos de coleta das residências próximas ao posto foram encontradas concentrações menores do que as encontradas nas amostras coletadas no posto. (Forte et al., 2007, 1540 p).

Este trabalho serviu de base para mudanças na legislação ambiental estadual, os poços foram desativados e a Companhia de Água e Esgoto de Rondônia – CAERD passou a fornecer água tratada para os moradores da região.

Uma pesquisa realizada por Bezerra et al., (2012) na cidade de Salvador foram coletadas amostras de água em 13 pontos de poços rasos e cacimbas, com profundidades entre 8 a 10 m. As coletas foram realizadas em dois períodos sazonais, os resultados demonstraram, que as concentrações de BTEX acima do VMP foram encontradas em 2 pontos coletados, ou seja, 15% das amostras coletadas tiveram valores que podem comprometer a saúde humana em caso de consumo da água do poço.

No trabalho desenvolvido por Gebara et al. (2013) foram coletadas amostras dos poços localizados nos postos de combustíveis em Campo Grande – MS, onde se detectou hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

> Foram verificados 15 postos de combustíveis da região urbana central e as coletas foram realizadas em formato de triângulo no perímetro do posto, totalizando 45 pontos de coleta. Do total analisado, foram encontradas contaminações em 13 postos, porém o benzeno estava presente em todos os pontos de contaminação sempre acima dos VMP. O tolueno e xilenos foram quantificados em 8 amostras de 6 postos, sendo 7 com xilenos acima do VMP e 4 com tolueno acima do VMP. O etilbenzeno foi quantificado em 6 amostras, sendo 3 delas acima do VMP. Dos 45 pontos de coleta foram encontradas contaminações em 39 (86,7%) pontos demostrando a gravidade do impacto nessa região. (Gebara et al., 2013, 1035 p).

Freitas et al. (2016), realizaram um monitoramento de 11 poços localizados em postos de combustíveis, escolas, órgão público e condomínio residencial localizados na região norte de Fortaleza. As coletas foram realizadas durante 1 ano totalizando 9 campanhas entre 2015 e 2016. De todos os pontos apenas 2 apresentaram concentrações de Etilbenzeno e Xileno acima do VMP e os outros todos foram encontrados, mas estavam abaixo do VMP.

Já Lima et al. (2017), verificaram processos de licenciamento que apresentaram algum caso de contaminação do solo ou água subterrânea através das informações dos relatórios de áreas contaminadas em Cuiabá – MT disponibilizados pela Secretaria de Meio Ambiente do Estado. Dos 136 processos avaliados, em 17 encontraram-se contaminações de hidrocarbonetos nas matrizes do solo e água subterrânea, ou seja, 12,6% dos casos avaliados.

De acordo com os casos apresentados é possível verificar que contaminações de águas subterrâneas por combustíveis são comuns no Brasil e que realmente postos revendedores de combustíveis são de fato empreendimentos de risco à saúde da população que reside em seu entorno. O Quadro 1 demonstra o percentual de contaminações verificadas nos estudos apresentados.

Quadro 1: Percentual de contaminação de amostras de água por BTEX nos trabalhos realizados no Brasil.

Local do Estudo	Pontos Amostrais	Contaminações Identificadas	Autor do Estudo
Itaguaí – RJ	3 pontos coletados	66,6 %	Silva et al., 2002
Sul e Sudeste	3.000 pontos coletados	40%	Bhering, et al., 2005
Porto Velho – RO	10 pontos coletados	100 %	Forte et al., 2007
Vale do Taquari – RS	5 pontos coletados	100%	Fensterseifer, 2010
Salvador – BA	13 pontos coletados	15 %	Bezerra, 2011
Campo Grande – MS	15 pontos coletados	86,7%	Gebara et al., 2013
Fortaleza – CE	11 pontos coletados	18%	Freitas et al., 2016
Cuiabá – MT	132 processos	12,6%	Lima et al., 2017

Em todos os artigos observou-se que o maior nível de contaminação encontrado dentre os compostos analisados foi para o benzeno que de acordo com Silva et al. (2002) possui maior fixação no ambiente subterrâneo confinado e maior dificuldade de biodegradação.

2.6 Instrumentação Analítica para Determinação dos Compostos

Conforme afirmam Holler et al. (2009) a cromatografia é um método de separação poderoso que encontra aplicações em todos os ramos da ciência e permite a identificação de componentes muito semelhantes em misturas complexas.

A probabilidade de quebra de uma ligação está relacionada com a força da ligação, à possibilidade de transição de baixa energia e à estabilidade dos fragmentos formados no processo. Quanto maior a ramificação da molécula mais fácil ela ser fragmentada (SILVERTEIN et al., 1987).

Para as determinações dos constituintes iônicos na água foi utilizada cromatografia líquida de alta eficiência, através do instrumento cromatógrafo de íons. Nas determinações qualitativas e quantitativas dos compostos orgânicos de interesse foi utilizada a cromatografia gasosa com *headspace*, sendo identificados os compostos por espectrometria de massas e determinada sua concentração por detecção de ionização em chama.

Para os ensaios dos elementos-traço (metais, ametais e semi-metais) a melhor técnica utilizada é por espectrometria de absorção atômica com emissão em plasma que permite determinar os analitos de forma eficiente e com uma excelente detecção (HOLLER et al. 2009).

2.6.1 Determinação de Íons por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A cromatografia de íons refere-se aos métodos eficientes de separação e determinação de íons em coluna com capacidade de troca iônica relativamente baixa, ou seja, misturas de ânions e cátions podem ser detectadas em colunas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) recheadas com resinas trocadoras de ânions ou de cátions (HOLLER et al., 2009).

Em todo cromatógrafo gasoso ou líquido existe uma fase móvel e uma fase estacionária. A fase móvel é uma das variáveis que mais influenciam numa separação cromatográfica, pois pode modificar completamente a seletividade das separações (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

Na cromatografia líquida a fase móvel é um solvente líquido que contém a amostra na forma de uma mistura de solutos (SKOOG et al., 2008).

> Uma fase móvel mais comum para coluna de cátions são o grupo ácido sulfônico (SO_3H) – um ácido forte – e o grupo ácido carboxílico (COOH) – um ácido fraco. Os trocadores aniônicos contêm grupos aminas terciários fortemente básicos – $N(CH_3)_3OH$ ou grupos amina primários fracamente básicos (NH_3OH). Os componentes da fase móvel também podem ser chamados de solução-tampão ou eluente e são responsáveis por encaminhar a amostra até a coluna onde serão detectados os analitos de interesse. (HOLLER et al., 2009, 785 p).

A fase estacionária é composta pela coluna e o sucesso da análise depende principalmente da escolha correta da coluna conforme a natureza das substâncias que se deseja determinar (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

A detecção é realizada com base na interação dos íons com a condutividade do eluente e da composição da fase estacionária (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000). Os processos de troca iônica estão baseados em equilíbrios de troca entre íons em solução de íons de mesmo

sinal na superfície de um sólido essencialmente insolúvel, de alta massa molar (HOLLER et al., 2009).

2.6.2 Determinação de Hidrocarbonetos Monoaromáticos por Cromatografia Gasosa

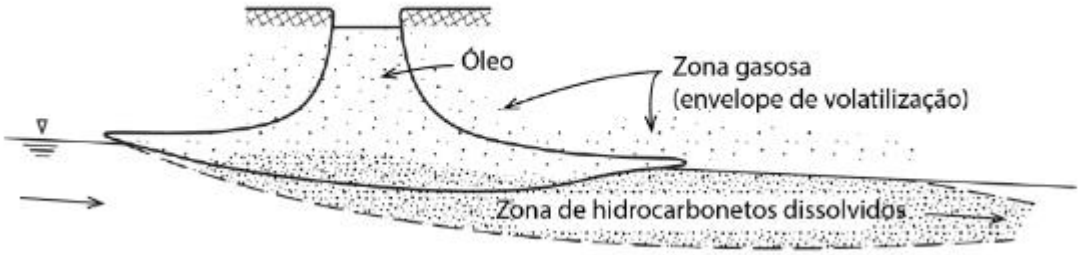
De acordo com Freeze e Cherry (2017), toda água subterrânea normalmente contém pequenas quantidades de substâncias orgânicas dissolvidas de origem natural (ácidos fúlvicos e húmicos) que não prejudica a qualidade da água, porém o que mais preocupa são as substâncias orgânicas produzidas pelo homem. A quantidade dessas substâncias tem aumentado cada dia mais e dentre elas podem ser encontrados os produtos derivados do petróleo (gasolina e óleo diesel).

Nos países industrializados, assim como no Brasil, os tanques de estocagem de combustíveis ficam enterrados nos postos de abastecimento, assim são ameaças crescente para a qualidade das águas subterrâneas (FREEZE; CHERRY, 2017).

O petróleo bruto e seus derivados contêm hidrocarbonetos que têm solubilidade em água, quanto mais leve o derivado de petróleo, maior sua solubilidade. A gasolina é o que possui maior solubilidade em água podendo ser detectada por gosto e odor em concentrações inferiores a 0,005 mg L^{-1} (INESON; PACKHAM, 1967).

Considerando um vazamento de óleo diesel no solo (Figura 7), o efeito da dissolução de hidrocarbonetos é mais preocupante para a qualidade das águas subterrâneas devido ao fluxo lateral subterrâneo que pode transportar os hidrocarbonetos solúveis a grandes distâncias (FREEZE; CHERRY, 2017).

Figura 7: Migração de hidrocarbonetos dissolvidos para o nível freático.



Fonte: Schwille, 1967 *apud* Freeze; Cherry, 2017.

Para se detectar compostos orgânicos, incluindo contaminantes orgânicos em água, o melhor método é utilizando a cromatografia gasosa (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

> A cromatografia gasosa é uma ferramenta para realizar separações e seus métodos são insuperáveis quando aplicados a amostras orgânicas complexas,

> organometálicos e sistemas bioquímicos constituídos de compostos voláteis ou que podem ser convertidos para produzirem substâncias voláteis. (HOLLER et al., 2009, 802 p).

Para conduzir a amostra da coluna até o detector (fase móvel do sistema) é necessário o uso de um gás de arraste com 99,995% de pureza e inércia química (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000), neste caso o gás Hélio é o mais comumente usado (HOLLER et al., 2009). Antes de entrar no equipamento deve ser filtrado por uma peneira molecular para remoção de quaisquer impurezas que possa haver (HOLLER et al., 2009) garantindo que não sejam produzidos sinais impuros no detector (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

> A fase estacionária é composta por uma coluna capilar que podem chegar a até 100 m, sendo constituída em sua maioria por aço inoxidável, vidro, teflon ou sílica fundida e geralmente são enroladas em espiral na forma de bobinas com diâmetros de 10 a 30 cm. As colunas são mantidas em forno termostatizado, pois a temperatura é variável fundamental na obtenção de resultados mais precisos. A entrada da coluna conta com um divisor chamado *split*, que divide a amostra injetada sendo uma pequena parte enviada para análise na coluna e a outra descartada, melhorando assim sua detectabilidade. Ainda a temperatura ótima da coluna deve ser definida de acordo com o ponto de ebulição dos analitos de interesse, pois dela depende o grau de separação dos elementos analisados na amostra. (HOLLER et al., 2009, 805 p).

Desta forma, para verificação de hidrocarbonetos em amostras de água a cromatografia gasosa utilizando os métodos de detecção por ionização de chama (FID – Flame Ionization Detector) e de espectrometria de Massas (MS – mass spectrometry) são os mais recomendados para esta determinação.

O GC-FID é o mais comum empregado em aplicações da cromatografia gasosa. Neste sistema o efluente da coluna é direcionado a uma chama pequena de ar/hidrogênio e localizado acima da chama está um eletrodo que serve para coletar íons e elétrons detectando esses portadores de carga (HOLLER et al., 2009).

Um dos detectores mais poderosos para cromatografia gasosa é o espectrômetro de massas (HOLLER et al., 2009). O espectrômetro de massas é usado como detector de alta seletividade e sensibilidade (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000). O instrumento de GC-MS tem sido empregado para identificação de milhares de componentes que estão presentes em sistemas naturais e biológicos. Esses procedimentos têm permitido a caracterização de componentes aromatizantes em alimentos, a identificação de contaminantes em água e os estudos de metabólitos de drogas (HOLLER et al., 2009).

Um espectrômetro de massas é um instrumento que bombardeia um composto com um feixe de elétrons e registra quantitativamente o resultado na forma de um espectro de fragmentos iônicos positivos obtendo-se um espectro de massas (SILVERTEIN et al., 1987).

Todos os espectrômetros de massas possuem um acelerador de íons, analisador de massas e detector de íons (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000). Silvertein et al. (1987) relatam que a separação de íons positivos é feita em função da sua massa e o instrumento deve registrar o peso molecular do composto sob exame o mais próximo possível do valor correto.

2.6.3 Determinação de Elementos-traço por Espectrometria de Absorção Atômica

O espectrômetro de absorção atômica induz uma diferença energética entre os átomos provocando um nível mais intenso, denominado "estado excitado". Quando o átomo se encontra nesse estado ele libera uma fonte luminosa na forma de radiação que é emitida em comprimento de onda característico de cada elemento químico, a intensidade da emissão de luz produzida está relacionada com a temperatura de aquecimento do átomo (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

Um plasma é uma mistura gasosa, geralmente argônio (Ar), eletricamente condutora que contém uma significativa concentração de cátions e de elétrons (HOLLER et al, 2009). Íons de argônio e elétrons são as principais espécies condutoras para a formação de um plasma que pode absorver energia suficiente para manter altas temperaturas (cerca de 9700 ºC) em um nível de ionização, que pode ser de 3 tipos: plasma indutivamente acoplado (ICP), plasma de corrente direta (DCP) e plasma induzido por micro-ondas (MIP) (HOLLER et al., 2009). As análises para determinação de elementos traços utilizou o método por plasma indutivamente acoplado (ICP) a espectrometria de emissão óptica (OES).

A finalidade do sistema óptico em um espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente é o de coletar os fótons liberados no plasma e separá-los de acordo com o comprimento de onda preestabelecido para cada elemento de interesse analítico (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000). Cienfuegos e Vaitsman (2000) afirmam que este sistema possui uma rede de difração fixa onde incide a luz coletada numa grade que a decompõe e direciona ao sistema de detecção por fotomultiplicadoras. Os sinais das fotomultiplicadoras são integrados, as voltagens das saídas são digitalizadas e convertidas para concentrações e os resultados são armazenados e visualizados (HOLLER et al., 2009).

Na espectrometria de absorção ou emissão atômica, uma fonte de energia externa, que se encontra sob forma de um plasma ou uma chama, respectivamente, uma descarga sob baixa pressão ou um laser de potência, é responsável pela excitação dos átomos de um determinado analito (SKOOG et al., 2008). Em princípio, todos os elementos metálicos podem ser

determinados por espectrometria de emissão em plasma (HOLLER et al., 2009), além de apresentar um excelente limite de detecção.

2.7 Validação Analítica do Método de Quantificação de BTEX em Água

O petróleo bruto e seus derivados contêm hidrocarbonetos aromáticos que têm solubilidade em água, quanto mais leve o derivado de petróleo, maior a solubilidade (INESON; PACKHAM, 1967). Os compostos aromáticos são aqueles que se assemelham ao benzeno em comportamento químico. A molécula do benzeno é um anel aromático que pode se ligar a outros compostos para formar derivados de benzeno (MORRISON; BOYD, 1983).

As propriedades físico-químicas dos compostos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais (BTEX) possuem algumas semelhanças e diferenças. Dentre às semelhanças destacam-se as densidades que são muito próximas devido à grande semelhança de suas estruturas químicas e os pontos de fusão e ebulição (MORRISON; BOYD, 1983). As propriedades físico-químicas dos compostos estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades físicas dos compostos BTEX.

Composto	Ponto de Fusão (ºC)	Ponto de Ebulição (ºC)	Densidade (mg L^{-1})	Solubilidade em Água (mg L^{-1})
Benzeno	5,5	80	0,879	1.760
Tolueno	-95	111	0,866	532
Etilbenzeno	-95	136	0,867	200
o-Xileno	-25	144	0,880	163 – 185
p-Xileno	-48	139	0,864	
m-Xileno	13	138	0,861	

Fonte: Morrison e Boyd (1983).

Uma das técnicas analíticas que mais eficiente para detecção de compostos orgânicos tanto em água quanto em outras matrizes ambientais é a cromatografia gasosa (GC – *Gas Chromatography*) (HOLLER et al., 2009). O instrumento utilizado para quantificação dos compostos BTEX em água, foi o GC-FID que é o mais comum empregado em aplicações da cromatografia gasosa (SKOOG et al., 2011).

Como parte no desenvolvimento de um método é necessário antes obter algumas informações, tais como: descrição do tipo de amostra a ser ensaiada ou instrumento a ser calibrado, parâmetros ou grandezas e faixas a serem determinadas, equipamentos necessários, padrões de referência, dentre outras (ABNT, 2005). A seleção de um método é essencial para a

alta confiabilidade de um processo. O método selecionado representa um compromisso entre a exatidão requerida, o tempo gasto e os recursos disponíveis para a análise (CHASIN et al., 1998).

Para formular o método de quantificação de BTEX em água, foram utilizadas metodologias já consolidadas sendo necessário realizar algumas adaptações devido às condições ambientais, instrumentais e de material diferentes em relação aos trabalhos pesquisados. Adaptando assim alguns parâmetros analíticos para criação deste método (EATON et al., 2005; HELENO et al., 2010). Para garantir a produção de informações confiáveis e interpretáveis foi necessário realizar uma validação (ANVISA, 2003).

A validação é uma forma de assegurar a credibilidade do método, fornecendo evidências objetiva que os requisitos escolhidos atenderam ao uso pretendido (ABNT, 2005). A validação utilizada neste trabalho foi *in house validation* que consiste em validar um método desenvolvido localmente onde foram avaliadas todas as etapas de uma validação sem verificar a sua reprodutibilidade. Um método desenvolvido pelo próprio laboratório também é chamado de método não normalizado que deve apresentar uma confirmação de que ele é apropriado à rotina laboratorial (CHASIN et al., 1998; ABNT, 2005). Para transferência de metodologias da matriz para subsidiárias no Brasil, a metodologia será considerada válida desde que sejam avaliados os parâmetros de precisão, seletividade e linearidade (ANVISA, 2003).

A ANVISA estabelece os ensaios necessários para a validação do método analítico dependendo da categoria que eles façam parte. De acordo com a Categoria II, que é a que se encaixa na pesquisa, cuja finalidade é realizar testes quantitativos para a determinação de impurezas e produtos de degradação em matérias-primas (ANVISA, 2003). Os ensaios necessários para a validação do método analítico segundo a finalidade são: Seletividade; Linearidade; Intervalo de Linearidade; Precisão; Exatidão (ANVISA, 2003).

A seletividade é a capacidade que o método possui em medir exatamente um composto em presença de outros componentes impuros (CHASIN et al., 1998; RIBANI et al., 2004). A linearidade é a capacidade de uma metodologia analítica demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito presente na amostra dentro de um intervalo específico (ANVISA, 2003).

O intervalo é a faixa entre os limites de quantificação e de detecção de um método analítico, normalmente derivados do estudo de linearidade (ANVISA, 2003). Dentro desse parâmetro estão o limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ). O limite de detecção (LOD) é a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2017). O limite de quantificação (LOQ) é a menor concentração da substância em exame que

pode ser medida com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2017).

A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma mesma amostra (ANVISA, 2003). A ANVISA (2017) indica como parâmetro para avaliação dos ensaios de precisão duas opções de análise, podendo ser 3 concentrações em triplicata (9 amostras) ou 6 amostras de mesma concentração, que foi a opção escolhida. Uma maneira de melhorar a precisão é aumentar o número de replicatas (RIBANI et al., 2004). O valor máximo aceitável deve ser de até 5% não se admitindo valores superiores (ANVISA, 2017).

Para as análises de precisão foram avaliadas a repetitividade e a precisão intermediária. A repetitividade ou repetibilidade, precisão intra-corrida, é a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método efetuadas sob as mesmas condições de medição por um mesmo analista, mesmo instrumento, mesmo local, com repetições em um curto intervalo de tempo (RIBANI et al., 2004). Na precisão intermediária os resultados das medições sucessivas devem estar compatíveis mesmo sendo efetuados com troca de analista ou em dias alternados (ANVISA, 2003).

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro (valor calculado) (ICH, 1995; INMETRO, 2003). A exatidão aparece sempre associada a valores de precisão, esses limites podem ser mais amplos em níveis de traços (ANVISA, 2003). A eficiência do método varia de acordo com a concentração da substância, assim a recuperação deve ser avaliada na faixa de concentração esperada para o composto de interesse (RIBANI et al., 2004). A exatidão é calculada como porcentagem de recuperação da quantidade do analito adicionado a amostra (ANVISA, 2003). Conforme Ribani et al. (2004) a exatidão é determinada após estabelecer a linearidade e o intervalo linear aceitável de recuperação, que estão entre 50 e 120% com precisão de até 15% para a exatidão do método.

A validação realizada neste trabalho visou garantir, por meio de estudos experimentais, que o método criado atendeu às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados.

2.8 Importância da Pesquisa para o Desenvolvimento Sustentável

Como o abastecimento de água em Porto Velho atende um mínimo percentual da população (34,9%) (Trata Brasil, 2019), obriga a maioria a procurar fontes alternativas de

abastecimento, em sua maioria de água de sub-superfície encontrada a partir da perfuração do solo localizando-se no lençol freático. Como o nível destas águas são superficiais, é muito fácil estarem susceptíveis a diversos tipos de contaminação.

Além disso, os PRCs são empreendimentos potencialmente poluidores (BRASIL, 2000), e podem ser um foco de contaminação por hidrocarbonetos nas residências em seu entorno. No trabalho realizado por Forte (2004) no município de Porto Velho foram constatados teores de hidrocarbonetos (BTEX) nas águas de sub-superfície de uma determinada região próxima a um PRC, demonstrando assim, a susceptibilidade das residências em sofrerem contaminações por esses compostos.

Pensando nisso, resolveu-se investigar a área urbana do município de Porto Velho como um todo, a fim de detectar possíveis contaminações por compostos orgânicos e inorgânicos. Desta forma, será possível verificar a qualidade da água que tem sido consumida pela população que utiliza água de poço e reside no entorno dos PRCs da cidade de Porto Velho. Esse estudo é importante pois apresentará dados que podem comprometer a saúde das pessoas que estiverem consumindo água contaminada além de impactar o meio ambiente.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Investigar as águas de sub-superfície da cidade de Porto Velho (RO) em relação à presença de compostos orgânicos e inorgânicos de forma a verificar a qualidade das águas das residências próximas aos PRCs.

3.2 Objetivos Específicos

- Analisar amostras de água provenientes de poços de residências localizadas ao redor dos PRCs;
- Determinar os parâmetros físico-químicos, concentração iônica, elementos traço e hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) das amostras coletadas;
- Validar o método para determinação quantitativa de BTEX em água.
- Identificar se os PRCs estão localizados de acordo com a distância segura preconizada pela legislação brasileira.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

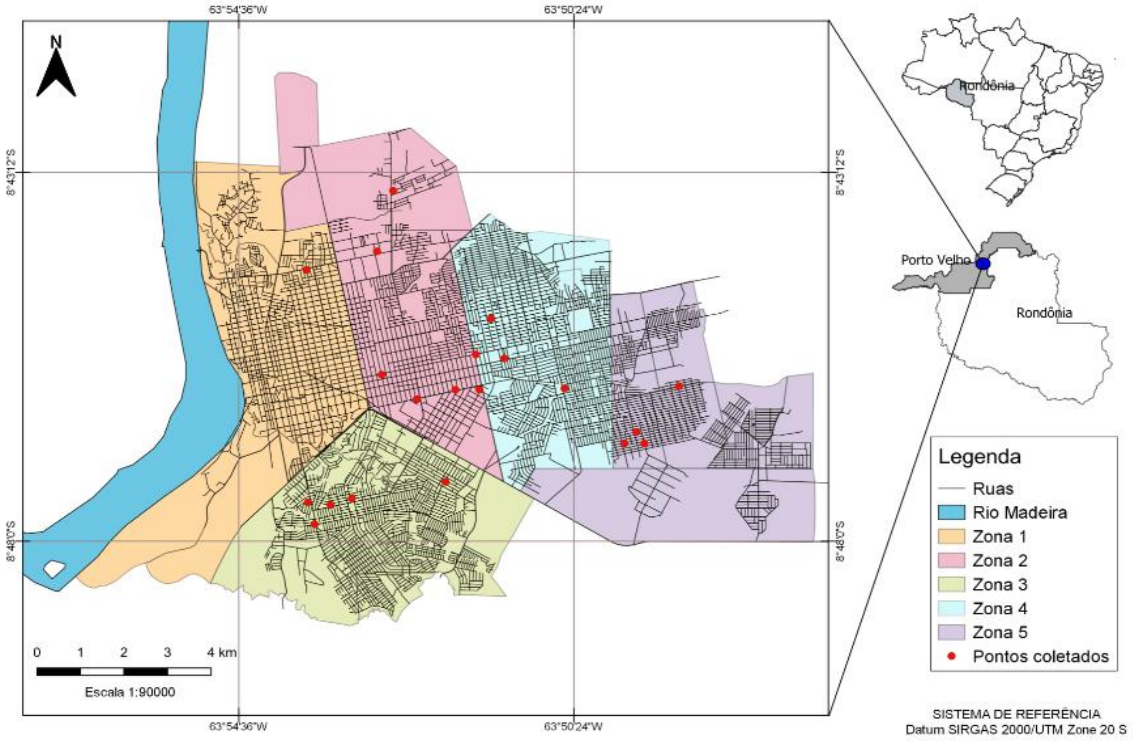
Como esta pesquisa incluiu aplicar um questionário à seres humanos foi necessário obter o parecer (Anexo) de liberação do Comitê de Ética em Pesquisa (CEP) da Universidade Federal de Rondônia (Número do Parecer: 2.631.577). Assim foi possível prosseguir com a pesquisa dando respaldo legal para a divulgação de forma ampla das informações fornecidas pelos moradores das residências amostradas. Anterior a coleta de amostras de água proveniente dos poços das residências ocorreu a aplicação de um questionário foi apresentação do projeto, detalhando todas as etapas a todos potenciais sujeitos da pesquisa e aplicado o termo de consentimento livre e esclarecido (TCLE) (Apêndices 1 e 2) no intuito de informar aos participantes e contar com a participação dos moradores com informações sobre o histórico do local.

Após a aprovação do CEP foi realizado um levantamento no banco de dados da ANP (ANP, 2017; ANP, 2018) sobre o quantitativo de postos de combustíveis localizados na capital de Rondônia. Verificou-se que parte dos postos pertenciam aos distritos ligados à capital, então estes foram eliminados da pesquisa, ficando apenas os localizados na cidade de Porto Velho.

Visando afunilar ainda mais a escolha dos postos que fizeram parte da pesquisa, foi concedido pela Companhia de Água e Esgoto de Rondônia - CAERD o acesso ao mapa da rede de distribuição de água encanada/tratada em Porto Velho. Assim, os postos levantados foram marcados no mapa e realizada uma identificação daqueles que o seu entorno não tinha abastecimento de água tratada.

A área de estudo é a área urbana da cidade de Porto Velho (RO) que foi dividida em 5 regiões conforme as zonas definidas administrativamente pelo Município (Figura 8). O mapa aponta os postos de combustíveis que serviram de ponto principal para a definição dos pontos de coleta, totalizando 20 postos. Todas as coordenadas geográficas dos pontos de coleta foram identificados com GPS, GARMIN – GPSmap 60CSx para a montagem do mapa. O mapa foi elaborado no Q-Gis 3.2 Datum SIRGAS 2000.

Figura 8: Mapa de distribuição das regiões e dos postos de combustíveis, ponto de partida para a coleta.



Elaborado por Ceolin, 2019.

A escolha dos pontos de coleta seguiu a metodologia de Lima et al. (2017), onde o posto serviu como ponto central sendo realizada coleta em formato de triângulo ao seu redor (Figura 9).

Figura 9: Metodologia de escolha dos pontos de coleta.

Fonte Pessoal.

As coletas de campo registraram também informações contidas no questionário (Apêndice) de acordo com as respostas dos moradores e medições realizadas *in loco*. Os dados

obtidos em campo que dependeram da resposta dos entrevistados foram a profundidade do poço, o tipo de poço e o tempo de atividade do posto revendedor próximo. O dado obtido por medições foi a distância poço – posto, que foi medida com auxílio de um aplicativo no celular UTM Geo Map versão 2.2.5, o qual consegue medir a distância entre um ponto e outro.

As coletas de água foram realizadas em 2 períodos sazonais visando avaliar se a variabilidade sazonal da região afeta a disponibilidade dos compostos analisados. O primeiro período de coleta foi de águas baixas (seca), nos meses de junho a início de agosto de 2018 e a segunda coleta foi realizada no período de águas altas (cheia), nos meses de fevereiro e início de março de 2019. Foi realizada mais 1 coleta no período de águas baixas em julho de 2019 somente nas casas onde apresentaram presença de BTEX nas amostras coletadas no período de águas altas, para tentar quantificar os compostos BTEX que foram identificados nesses pontos.

Na primeira coleta houve muita resistência em relação à participação na pesquisa dos moradores visitados. Já no período de águas altas a população apresentou menor resistência, participando mais do estudo. Assim, pode-se verificar que os pontos coletados no primeiro período são bem menos do que os do segundo período onde praticamente todos os moradores aceitaram participar da pesquisa.

As amostras para quantificação de BTEX coletadas na 2ª fase de coleta (período de águas altas), foram apenas realizadas a determinação qualitativa para identificação da presença dos compostos BTEX.

Em alguns locais as coletas das águas foram realizadas com bombeamento direto do poço e em outros foram coletadas amostras da linha, no local mais próximo à tubulação de saída do poço. O procedimento de coleta obedeceu a metodologia CETESB (2011), onde tomou-se o cuidado de deixar a água correr por 2 minutos a fim de eliminar a água estagnada na tubulação.

Os frascos utilizados na coleta para a determinação dos constituintes iônicos foram tubos de polipropileno do tipo *Falcon* de 50 mL e para a determinação de elementos traço em tubos de polipropileno do tipo *Falcon* de 15 mL. Para a determinação dos hidrocarbonetos BTEX as amostras foram coletadas em frascos descontaminados de 250 mL de vidro ambar, onde tomou-se o cuidado de encher completamente a garrafa com água para evitar o acúmulo de ar. Todos os frascos coletados foram devidamente fechados, identificados e armazenados em caixa de isopor com gelo, para manter baixa temperatura (5ºC) e impedir o contato com a luz do sol e calor até a chegada no laboratório de Biogeoquímica da Unir. As coletas eram realizadas sempre no período da manhã e as amostras chegavam ao laboratório após as 13 h, onde eram imediatamente preparadas e congeladas para aguardar as determinações. Parte da amostra coletada para a determinação de hidrocarbonetos foi utilizada para analisar os parâmetros físico-

químicos (pH e condutividade elétrica) e o restante foi armazenado em refrigerador (4ºC) até a conclusão das análises.

Nas determinações dos constituintes iônicos, as amostras do tubo *Falcon* de 50 mL, foram filtradas com filtros de acetato celulose de 0,22 µm de porosidade e 13 mm de diâmetro (Sartorius Biolab Products) e em seguida, congeladas até a realização da análise. Para as determinações de elementos traço, as amostras coletadas em tubos *Falcon* de 15 mL foram preparadas adicionando-se 135 µL de ácido nítrico (HNO_3 65% ultra-puro, Merck) em cada tubo para a preservação das amostras. Manter as amostras em meio ácido com um pH abaixo de 2,0 ajuda a extrair e preservar os elementos traço por meio da solubilização química ácida, conforme metodologia de Costa Jr. (2017). Após a acidificação as amostras foram mantidas sob refrigeração por 24 horas e só então foram filtradas em filtro de seringa PTFE Hidrofílico com 0,45 µm de porosidade e 13 mm de diâmetro (Analítica). Dessa forma, obteve-se um volume de 10 mL com a fração dissolvida da amostra para determinar as concentrações dos elementos traço.

As amostras coletadas em frascos de vidro âmbar de 300 mL foram preparadas em *vials* de vidro borossilicato transparente de 20 mL (22,5 x 75,5 mm) com tampa metálica rosqueável e septo PTFE/Silicone da seguinte forma: 2,50 g de cloreto de sódio (Reagente PA ACS 99,0% de pureza, Merck) + 10 mL da amostra coletada + 100 µL do padrão interno (solução aquosa de benzoato de etila 20,0 mg L^{-1}), conforme metodologia de Heleno et al. (2010). A adição do cloreto de sódio às amostras melhora a extração, principalmente no caso dos analitos mais polares (FENSTERSEIFER, 2010).

Em cada análise foi preparado um branco com água ultrapura (Milli-Q®, Millipore) sempre nas mesmas condições das amostras a serem analisadas. Desta forma buscou-se com isso obter maior confiabilidade nos resultados realizando o controle de qualidade analítica e podendo comparar os resultados obtidos com uma amostra livre de contaminações.

As análises físico-químicas, dos elementos traço e de íons (cátions e ânions) foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental Wolfgang C. Pfeiffer da Universidade Federal de Rondônia (UNIR) e as análises de hidrocarbonetos foram realizadas no Instituto Laboratorial Criminal da Polícia Técnico Científica de Rondônia (ILC/Politec-RO).

4.1 Metodologia de Análises Físico-Químicas

As determinações de pH e condutividade elétrica foram realizadas conforme metodologia estabelecida pelo Eaton et al. (2005) utilizando aparelhos de medição

potenciométricos, pHmetro portátil microprocessado (Quimis) e condutivímetro (WTW – Cond 315i) respectivamente. As determinações foram realizadas apenas no laboratório e não em campo. O mesmo frasco de coleta para a determinação de BTEX foi utilizado para analisar o pH e condutividade elétrica e o restante foi armazenado em refrigeração a 4ºC por até 30 dias para o caso de alguma repetição das análises.

4.2 Metodologia de Análise dos Constituintes Iônicos

O instrumento utilizado para análise de cátions e ânions foi o cromatógrafo de íons com detector de condutividade iônica da Metrohm, o 882 Compact IC Plus (Figura 11) e o software usando foi o MagIC Net 2.3.

Figura 10: Cromatógrafo de Íons (CI)

Fonte pessoal.

Para a determinação de ânions foi utilizada a coluna Metrosep A Supp5 - 150/4.0 da Metrohm com auxílio de 2 eluentes utilizados na fase móvel, um deles o eluente de ânions e o outro, uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 Merck®) a 5% preparado em água ultra-pura (Milli-Q®). O eluente de ânions utilizado para esta análise foi uma solução preparada com 2.000 mL de água ultra-pura (Milli-Q®), 3,2 mM de Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) da Sigma Aldrich e 1,0 mM de Bicarbonato de Sódio ($NaHCO_3$) da Sigma Aldrich.

Para as determinações de cátions foi utilizada a coluna Metrosep C4 – 150/4.0 da Metrohm e a solução-tampão responsável pela fase móvel do sistema foi um eluente levemente ácido preparado em balão volumétrico de 2.000 mL com água ultrapura e 1,7 mM de ácido nítrico (HNO_3) da Merck e 0,7 mM de ácido piridicarboxílico ($C_7H_5NO_4$) da Sigma Aldrich.

Tanto para o eluente de ânions, quanto para o eluente de cátions, após o preparo e homogeneização da solução, esta foi colocada em banho ultrassônico (Lavadora Ultra-sônica da Unique) por 1 hora para retirada dos gases. No instrumento, verificadas as condições de pressão e condutividade adequadas ao tipo de análise e com o instrumento estabilizado dá-se início as análises com a certeza que o sistema está seguro.

O equipamento utilizado requer uma injeção manual de cada amostra, sendo assim foram injetadas as amostras no capilar da fase móvel com auxílio de uma seringa de 5 mL, sendo que apenas uma alíquota da amostra (100 µL) entra no sistema que consiste em uma bomba de alta pressão, um injetor de amostra e a fase estacionária (coluna) acoplada a um sistema de detecção (LAUTHARTTE, 2013).

Os valores dos parâmetros analíticos para determinação de cátions e ânions foram descritos no Quadro 2, esses parâmetros são parte do método criado no software para controlar o instrumento e executar a análise e leitura das amostras.

Quadro 2: Valores dos parâmetros analíticos para determinação de íons.

Parâmetros	**Valor Estabelecido**	
	Ânions	**Cátions**
Tempo de Registro	17 min	20 min
Fluxo	0,700 mL min^{-1}	0,900 mL min^{-1}
Pressão	10,25 Mpa	9,5 MPa
Condutividade	1,80 µS cm^{-1}	678,46 µS cm^{-1}
Volume Injetado	100 µL	

Fonte: Lauthartte, 2013.

Em toda análise que envolve um instrumento no qual é necessário a montagem de uma curva analítica utilizando padrões, para uma análise precisa e fidedigna é necessário estabelecer os limites que o aparelho conseguirá identificar e quantificar os analitos de interesse.

O limite de detecção (LOD) define a sensibilidade de um método e é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas (BRASIL, 2003). Já o limite de quantificação (LOQ) é dito como a menor quantidade de analito em uma amostra

que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (BRASIL, 2003).

A detectabilidade é dada pelo limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ). Existem 3 maneiras diferentes de calcular o limite: método visual, método relação sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva de calibração que foi o utilizado para os cálculos das análises deste trabalho.

Alguns dados, referentes aos parâmetros de regressão linear, são necessários para realização do cálculo do LOD e do LOQ. Para calcular os parâmetros de regressão linear foi elaborado um gráfico de dispersão linear a partir dos dados das concentrações utilizadas para o preparo das soluções padrão e das concentrações dos elementos que foram analisados. Desta forma, foi possível determinar os valores do coeficiente angular da curva (a), o coeficiente linear (b) e o coeficiente de correlação (r^2).

A correlação avalia uma possível associação linear entre duas variáveis contínuas (MUKAKA, 2012). A Anvisa (2003) considera que o coeficiente de correlação linear deve ser igual ou superior a 0,98 para ter uma análise confiável. Quanto mais forte a correlação, mais próximo o coeficiente de correlação chega a 1 (MUKAKA, 2012).

Os limites de detecção (LOD) dos analitos foram baseados nos parâmetros da curva analítica. Os mesmos critérios de LOD foram adotados para o limite de quantificação (LOQ) utilizando-se uma relação 10:1 (RIBANI et al., 2004). Então, para calcular os limites de detecção (LOD) e os limites de quantificação (LOQ) foram utilizadas as fórmulas abaixo, conforme metodologia de Ribani et al. (2004).

$$\mathbf{LOD = 3{,}3 \times \frac{s}{S}} \qquad \mathbf{LOQ = 10 \times \frac{s}{S}}$$

Onde:

s: Desvio padrão da resposta (desvio padrão do coeficiente linear da equação da reta (b).

S: Coeficiente angular da curva analítica (a).

Essa metodologia de cálculo para LOD e LOQ foi utilizada tanto para as determinações de elementos traços quanto para as determinações dos constituintes iônicos. Também será utilizada para as determinações quantitativas de BTEX que ainda serão realizadas.

A montagem da curva de calibração do equipamento foi realizada com padrões específicos de concentrações conhecidas. Para montagem da curva de calibração foram preparadas 8 soluções padrões a partir de uma solução multielementar de 7 ânions (Multielement Ion Chromatography Anion Standart Solution, certified, 10 mg L^{-1} da Fluka Analytical). A solução padrão contém as seguintes concentrações:

- Padrão de cloreto, nitrito, brometo, nitrato e sulfato: 100.000 µg/L.

- Padrão de fluoreto: 20.000 µg/L.
- Padrão de fosfato: 200.000 µg/L.

Essas soluções padrão foram preparadas em balão volumétrico de 50 mL com água ultra-pura conforme metodologia do Padrão Operacional do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental representado no Quadro 3.

Quadro 3: Preparo dos padrões externos para criação da curva de calibração de ânions.

Solução	**Volume de solução multielementar (µL)**	**Concentração Final (µg/L)**		
		Cloreto, Nitrito, Brometo, Nitrato e Sulfato	Fluoreto	Fosfato
Padrão 1	25	50	10	100
Padrão 2	50	100	20	200
Padrão 3	75	150	30	300
Padrão 4	125	250	50	500
Padrão 5	250	500	100	1000
Padrão 6	750	1000	200	2000
Padrão 7	1000	1500	300	3000
Padrão 8	1250	2000	400	4000

Para montagem da curva de calibração foram preparadas 8 soluções padrões a partir de uma solução multielementar de 6 cátions (Six Cation-II Standart da DIONEX - THERMO SCIENTIFIC) com as seguintes concentrações:

- Padrão de cálcio e potássio: 500.000 µg L^{-1}
- Padrão de amônio e magnésio: 250.000 µg L^{-1}
- Padrão de sódio: 200.000 µg L^{-1}
- Padrão de lítio: 50.000 µg L^{-1}

Quadro 4: Preparo dos padrões externos para criação da curva de calibração de cátions.

Solução		**Volume de solução (µL)**	**Concentração Final (µg L^{-1})**			
			Cálcio e Potássio	Amônio e Magnésio	Sódio	Lítio
Solução Estoque	Padrão 1	250	40	20	16	4
	Padrão 2	500	80	40	32	8
	Padrão 3	750	120	60	48	12
	Padrão 4	1000	200	100	80	20
Solução Padrão	Padrão 5	40	400	200	160	40
	Padrão 6	125	1250	625	500	125
	Padrão 7	166	1666	830	664	166
	Padrão 8	200	2000	1000	800	200

O preparo dos padrões obedeceu ao protocolo operacional do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental conforme descrito no Quadro 4.

4.3 Metodologia de Análise de Elementos-traço

As amostras foram analisadas em Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo Optima 8300 com amostrador automático modelo S10 (Figura 12). O software utilizado foi o WinLab 32 for ICP versão 5.5.0.0174 da Perkin Elmer.

Figura 11: Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

Fonte pessoal.

Para atuar no controle de qualidade analítico nas determinações dos elementos traço foi utilizada uma amostra padrão certificada, SS2 (SSP-SCIENCE) a fim de determinar a exatidão dos resultados obtidos. Para a montagem da curva de calibração de elementos traço múltiplos, as concentrações utilizadas foram de 0, 20, 40, 80, 200, 400, 800 e 1200 μg L^{-1}. Como controle de qualidade analítico também se fez uso de amostra de branco controle. Os principais parâmetros para a montagem do método foram ajustados conforme Quadro 5.

Quadro 5: Valores dos parâmetros analíticos do ICP-OES.

Parâmetro	**Valor Estabelecido**
Fluxo do Plasma	8,0 $L.min^{-1}$
Fluxo Auxiliar	0,2 $L.min^{-1}$

Fluxo do Nebulizador	0,70 $L.min^{-1}$
Potência da rádio frequência	1500 W
Visão do plasma	Axial
Tempo de Integração	5 seg
Tempo de Estabilização	11 seg
Fluxo da Amostra	1,00 $mL.min^{-1}$
Tempo de aspiração da amostra	15 seg
Tempo de enxágue	15 seg
Número de replicatas	2

Fonte: Costa Jr., 2017.

Para realizar a curva de calibração do equipamento foi utilizada uma solução padrão certificada, de múltiplos elementos onde foram criados 8 padrões em concentrações crescentes utilizando-se da solução padrão concentrada nas concentrações conforme o Quadro 6.

Quadro 6: Volume adicionado aos padrões para montagem da curva de calibração para um volume final de 15 mL.

Solução	Volume adicionado (µL)
Padrão 1	0
Padrão 2	20
Padrão 3	40
Padrão 4	80
Padrão 5	200
Padrão 6	400
Padrão 7	800
Padrão 8	1200

4.4 Metodologia de Análise de Hidrocarbonetos Monoaromáticos

As determinações dos hidrocarbonetos monoaromáticos foram realizadas por cromatografia gasosa utilizando-se uma seringa de *headspace*. A quantificação de BTEX foi determinada por cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama (GC-FID) e a identificação dos picos foi determinada por cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC-MS). As análises quantitativas foram realizadas no instrumento: Dani Master GC Fast Gas Chromatograph HSS 86.50; e as análises qualitativas foram realizadas no: 5975C inert XL MSD with Triple-Axis Detector com amostrador automático GC Sampler 120 acoplado ao detector de massas 7890A GC System da Agilent Technologies.

4.4.1 Preparo de soluções

Para realização dos ensaios experimentais, as amostras foram preparadas em *vials* de vidro borossilicato transparente de 20 mL (22,5 x 75,5 mm), com lacre tipo CRIMP de alumínio e septo de PTFE/Silicone natural (Analítica). Em cada amostra preparada foram acrescentados 0,250g de cloreto de sódio (NaCl, Reagente PA ACS 99,0% de pureza, Merck) e 10 µL do padrão interno, Benzoato de etila (98% de pureza, Neon Comercial).

A adição do NaCl foi proporcional a quantidade da água utilizada para os ensaios amostrais, de forma que a solução ficasse abaixo do ponto de saturação. O valor de 0,250g para cada 1 mL de amostra é o ideal para manter a qualidade da amostra e melhorar a extração dos analitos mais polares que estão diluídos na água (LIGIERO et al., 2009).

O uso do padrão interno em todas as amostras foi essencial para verificar perdas no processo e realizar os cálculos de concentração dos analitos de interesse. Neste caso, a escolha do composto foi o benzoato de etila, que possui todas as características necessárias para ser utilizado como padrão interno na verificação dos compostos BTEX (HELENO et al., 2010). A escolha da substância para o padrão interno deve ser baseada em que ela não deve reagir com os componentes da matriz ou das substâncias que se deseja determinar, ficando separada de todas as demais substâncias presentes na amostra (RIBANI et al., 2004; HELENO et al., 2010).

O padrão interno foi preparado diluindo-se 1 mL de benzoato de etila em 50 mL de metanol (HPLC, 99,9% de pureza, Merck) para formar uma solução estoque (HELENO et al., 2010). A partir desta solução estoque foi preparado o padrão interno em água ultrapura com concentração 20 mg L^{-1}. Para cada 1 mL de amostra de água foram adicionados 10 µL do padrão interno. Como as amostras analisadas são de volume total 1000 µL, o padrão interno foi adicionado sempre nessa mesma quantidade (10 µL) em todas as amostras.

A metodologia de preparo da amostra branco segue a seguinte sequência: 0,250 g de cloreto de sódio + 1 mL de água + 10 µL do padrão interno, conforme adaptação da metodologia de Heleno et al. (2010). A água utilizada no preparo do branco foi do tipo ultrapura (Milli-Q®, Millipore) livre de contaminação para utilizar em comparação com amostras contaminadas objetivando assim definir os analitos de forma efetiva.

4.4.2 Análises Qualitativas

As análises qualitativas foram realizadas no CG-MS por *headspace* utilizando uma seringa de *headspace* de 2,5 mL 23-56 mm/PT5 Gastight for combi pal da Sigma-Aldrich. O

equipamento utilizado foi um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de massas da Agilent, conforme demonstrado na Figura 12.

Figura 12: Cromatógrafo Gasoso com Espectrometria de Massas (CG-MS).

Fonte pessoal.

Os softwares utilizados para montagem do método e interpretação dos resultados foram o GC-MS/Enhanced responsável pela montagem do método (parâmetros de análise) e de corrida da amostra e o Enhanced Data Analysis onde podemos verificar o cromatograma com os resultados dos compostos analisados. Também foi utilizado o software AMDIS Chromatogram Software que é um deconvolutor usado para interpretar os dados do GC/MS por possuir uma vasta biblioteca atuando como uma ferramenta de pré-processamento de dados.

Os parâmetros metodológicos para criação do método (Quadro 7) no software que comanda o instrumento é uma adaptação da metodologia de Eaton et al. (2005) e Heleno (2010).

Quadro 7: Valores dos parâmetros analíticos para determinação qualitativa de hidrocarbonetos BTEX.

Parâmetro	**Valor Estabelecido**
Tempo de Incubação	15 min
Temperatura de Incubação	80ºC
Temperatura da Seringa	95ºC
Ambientalização da Seringa	1x
Agitador Speed	500 rpm – 10 seg / 10 seg
Temperatura do injetor	200ºC
Temperatura Inicial da Coluna	40ºC
Rampa de Aquecimento	20ºC

Temperatura Intermediária	250ºC
Rampa de Aquecimento	30ºC
Temperatura Final da Coluna	280ºC por 2 min
Fluxo do Gás de Arraste (He)	1 mL min^{-1}
Pressão	7,05 psi
Fluxo Total	19 mL min^{-1}
Temperatura de Interface	250ºC
Injeção da amostra	1000 µL
Injeção modo *Split*	1:15
Tempo da Corrida	12 min

A coluna utilizada para as análises no cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas, foi uma coluna capilar de 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro com um filme de 0,25 µm, HP – 5MS da Agilent, com capacidade máxima de 350ºC.

O forno da coluna foi programado para iniciar a corrida em 40ºC, mantendo-se assim por 1 minuto, indo para 70ºC com taxa de aquecimento de 5ºC/min. Em seguida atingir a temperatura de 220ºC através de uma rampa de 60ºC/min, mantendo esta última temperatura por 0,5 min. Como gás de arraste na fase móvel do sistema utilizou-se hélio 99,995% de pureza. Operou-se inicialmente o modo *scan* com variação de 43 a 150m/z para identificação dos compostos BTEX.

4.4.3 Análises Quantitativas

Para determinação das concentrações dos compostos presentes na amostra foi criado um método e validada sua confiabilidade. Os parâmetros cadastrados no método para a determinação de BTEX em água estão no Quadro 8 e estabelecidos conforme adaptações da metodologia do Standard Methods (2005) e Heleno et al. (2010).

Quadro 8: Valores dos parâmetros analíticos para determinação quantitativa de hidrocarbonetos BTEX.

Parâmetro	**Valor Estabelecido**
Tempo de Incubação	15 min
Temperatura de Incubação	80 ºC
Agitador Speed	500 rpm – 10 seg / 10 seg
Temperatura da Seringa	95 ºC
Ambientalização da Seringa	1 x
Temperatura do Injetor	200 ºC
Fluxo do Gás de Arraste	1,76 mL min^{-1}
Pressão	7,05 psi
Fluxo Total	30 mL min^{-1}
Temperatura da Interface	250 ºC

Chama do FID (Hidrogênio)	300 mL min^{-1}
Temperatura de Início da Corrida	35 ºC
Rampa de Aquecimento	20 ºC/min
Temperatura Intermediária	225 ºC
Rampa de Aquecimento	30 ºC/min
Temperatura Final da Corrida	280 ºC por 3 minutos
Volume de Injeção da Amostra	1000 µL
Injeção *Split*	1:15
Tempo de Corrida	FID: 15,32 min

Fonte: Adaptado do *Standard Methods* (2005) e Heleno et al. (2010).

Essas definições foram desenvolvidas pelo próprio laboratório (Instituto Laboratorial de Criminalística) com adaptações.

4.4.4 Determinação dos tempos de retenção

Antes de validar o método foi necessário determinar os tempos de retenção dos analitos de interesse. Devido a diferença de densidade, fusão e ebulição dos analitos o tempo de retenção também apresenta diferenças que permitem fazer a distinção dos compostos BTEX presentes em uma amostra. O tempo de retenção é o tempo decorrido entre a injeção da amostra e o aparecimento do pico do soluto no detector de uma coluna cromatográfica (CHASIN et al., 1998).

A fim de estabelecer dados fidedignos em relação aos tempos de retenção dos analitos, foram utilizados compostos de benzeno (PA ACS 99,94% de pureza, Reagen Quimibras Indústrias Químicas S.A.), tolueno (Toluol UV/HPLC 99,8% de pureza, Dinâmica), etilbenzeno (ReagentPlus® 99% de pureza, Sigma-Aldrich) e xilenos totais (Xileno Xilol PA 99,9% de pureza, Cromato) em 5 concentrações diferentes.

Cada composto foi preparado diluindo-se 10 µL do composto PA em 10 mL de metanol formando uma solução estoque. A partir desta foi realizada uma nova diluição de 10 µL da solução estoque em 10 mL de água ultrapura (Milli-Q®), formando uma solução de trabalho. Então foram acrescentadas uma alíquota da solução de trabalho (2, 20, 40, 80 e 160 µL) em *vials* preenchidos com 10 mL de água ultrapura e 2,5 g de Cloreto de Sódio (NaCl) para identificação dos picos dos analitos de interesses e seus tempos de retenção no GC-FID e no GC-MS.

Devido a estrutura química dos xilenos e as propriedades físicas serem muito parecidas, observou-se que o *m*-Xileno e *p*-Xileno, e conforme levantamento realizado na literatura, possuem o mesmo tempo de retenção, portanto o pico é referente às duas estruturas

(MELQUIADES et al., 2006; HELENO et al., 2010; GEBARA et al., 2013; FREITAS et al., 2016).

Estabelecer o tempo de retenção dos analitos de interesse no GC-FID foi fundamental para a identificação dos compostos. Para facilitar a identificação dos picos, as amostras também foram analisadas no GC-MS onde foi possível determinar a qual composto pertencia o pico do cromatograma e seus tempos de retenção, conforme Quadro 9.

Quadro 9: Tempos de retenção dos compostos orgânicos determinados no GC-MS.

Composto	**Tempo de retenção (min) (GC-MS)**
Benzeno	3,51
Tolueno	4,01
Etilbenzeno	6,04
m,p-Xileno	6,25
o-Xileno	6,27
Benzoato de Etila	9,47

O processo de determinação dos tempos de retenção foi necessário pois em alguns casos, o software fornece o composto no tempo de retenção diferente do normal e informa que existe uma possibilidade de ser aquele composto dando as opções dos sinônimos em relação aos fragmentos das moléculas analisadas. Assim, sabendo o tempo de retenção correto do analito, diminui a possibilidade de ocorrerem erros de interpretação dos dados. Além disso, os dados encontrados nesta análise facilitaram a interpretação dos resultados gerados no GC-FID, pois o GC-MS tem a capacidade de informar exatamente qual substância presente na amostra devido a sua extensa biblioteca. Já o CG-FID não possui uma biblioteca cadastrada, ele informa o quantitativo das moléculas de interesse que devem ser comparados com o tempo de retenção já identificados.

Apesar de muitos aspectos serem iguais em relação aos parâmetros analíticos do método no GC-MS e no GC-FID, os tempos de retenção de um e do outro instrumento apareceram distintos, porém identificáveis de forma precisa e verificado o que não havia interferência de outros analitos no meio (Quadro 10).

Quadro 10: Tempo de retenção dos compostos orgânicos determinados no GC-MS.

Composto	**Tempo de retenção (min) (GC-FID)**
Metanol	2,83
Benzeno	5,15
Tolueno	6,27

Etilbenzeno	7,25
m,p-Xileno	7,33
o-Xileno	7,60
Benzoato de Etila	10,17

Só após estabelecido o tempo de retenção de cada composto foram realizados os ensaios de validação.

As análises estatísticas dos dados foram baseadas em métodos univariados com nível de significância de $\alpha = 0,05$. A verificação de normalidade dos dados foi fundamentada no Teste de Shapiro-Wilk. Os testes univariados foram realizados para comparação dos dados obtidos em 2 períodos sazonais por meio dos testes de Mann Whitney para dados não-paramétricos e o teste T para dados paramétricos. Os testes foram realizados por meio do programa GraphPad Prism versão 5.00.

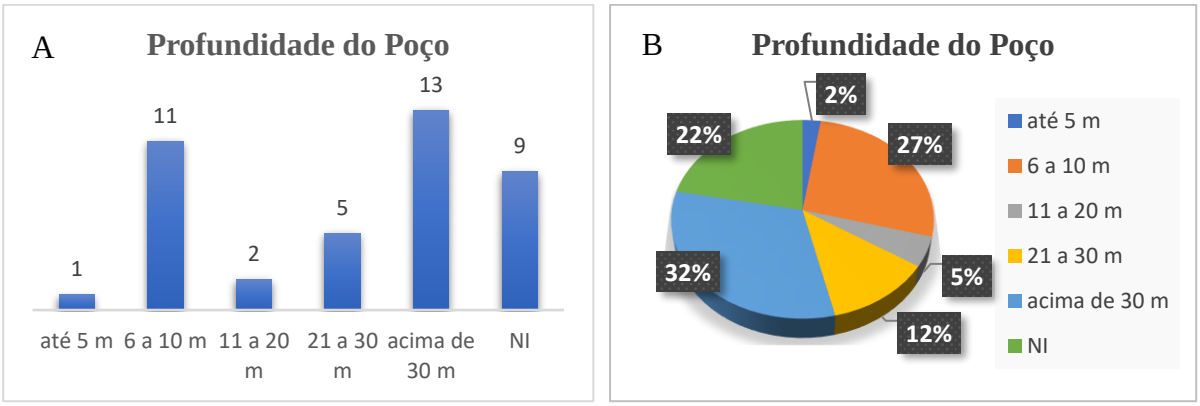
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As coletas foram realizadas em 2 períodos sazonais, o de águas baixas (junho a agosto/2018) e o de águas altas (fevereiro e março/2019). Sendo que no 1º período foram coletadas amostras em 16 pontos e no 2º período em 41 pontos. Os dados do questionário foram confirmados nos dois períodos e a seguir encontram-se os resultados obtidos em campo de todos os pontos coletados (n = 41).

Obteve-se 41 amostras coletadas na estação seca (águas baixas) e na estação chuvosa (águas altas). Dessa forma em relação à profundidade dos poços, 22% dos entrevistados (9 residências) não soube informar a medida exata do poço ou por ser uma residência alugada ou por não ter alguém no local que detinha a informação. 32% dos entrevistados (13 residências) possui poço profundo, com profundidades acima de 30 m, porém as maiores profundidades encontradas foram em duas residências, uma na Região 1 (P27-2) e a outra na Região 2 (P26-1), ambos com 60 m de profundidade.

Considerando que todas as medidas informadas pelos entrevistados são verídicas, as profundidades dos poços dos pontos de coleta estão apresentadas na Figura 13.

Figura 13: Profundidade dos poços nos pontos de coleta (A: quantitativo; B: percentual).



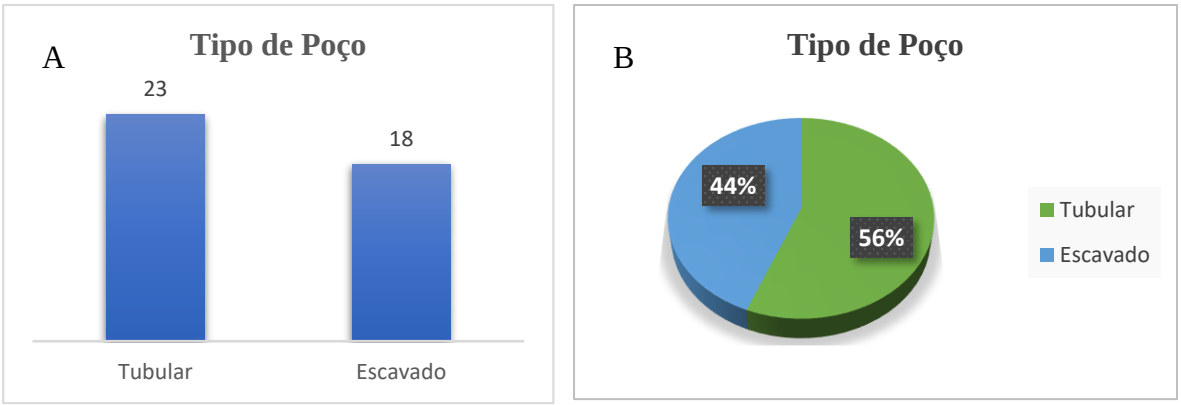
NI: Não Informado

A profundidade do poço facilita a sua contaminação. Azevedo (2006) constatou que a qualidade das águas subterrâneas pode ser modificada direta ou indiretamente pelas atividades antrópicas e na Amazônia, captações de boa qualidade podem ser encontradas em profundidades maiores que 82 m. Como as profundidades encontradas foram de até 60 m, pode-se dizer que todos correm risco de ter algum tipo de contaminação.

O entrevistado informou qual tipo de poço havia no local e após a visualização do local verificou-se que as informações estavam de acordo com o observado. Dos pontos coletados,

pouco mais da metade (23 residências) dos moradores usa poço tubular (56%), mas ainda uma grande parte usa poço escavado (cacimba, cacimbão ou poço amazonas). Os resultados podem ser observados na Figura 14.

Figura 14: Tipo de poço nos pontos de coleta (A: quantitativo; B: percentual).



De acordo com Vasconcelos (2014), o poço escavado possui uma abertura maior que 50 cm e sua profundidade pode ir até a 20 m de profundidade, sendo este mais susceptível a contaminações. O poço tubular (artesiano), possui uma pequena abertura, menor que 50 cm (VASCONCELOS, 2014) e é revestido, podendo chegar a até 2.000 m de profundidade (GIAMPÁ; GONÇALES, 2005), sendo menos susceptível a contaminações.

Sabendo-se que os PRCs próximos ao local de coleta são 20, conforme o mapa de distribuição (Figura 2), sobre o tempo de funcionamento dos postos foi perguntado aos entrevistados e realizado um comparativo entre os moradores próximos.

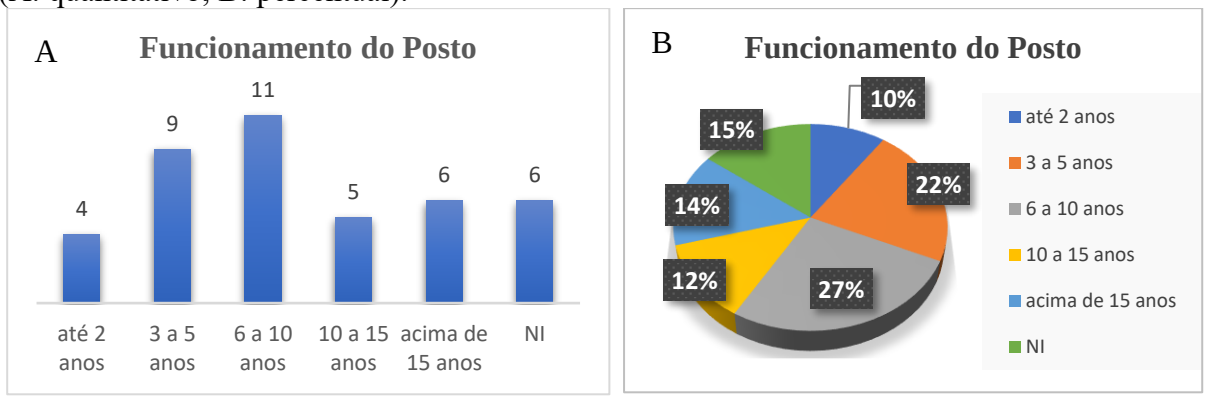
Do total de entrevistados, 26% (11 residências) disseram que os postos estão em funcionamento a 10 anos ou mais sendo 14% do total em funcionamento a mais de 15 anos (6 residências) (Figura 15).

Os PRCs que podem causar maior risco de contaminação por combustíveis são os com idade acima de 15 anos. O tempo de vida útil dos tanques antigos é de 15 anos, nos tanques novos (ecológicos) este tempo aumentou para 25 anos (SOUZA et al., 2011). Quanto maior o tempo de instalação de um PRC em um determinado local, maiores as chances de suas atividades oferecerem riscos de contaminações por vazamentos ou derrames, contaminando o solo e o lençol freático e prejudicando a população que vive em seu entorno.

Por esse motivo, PRCs ativos a mais de 15 anos e que não passaram por manutenção em sua estrutura, caracterizam-se como empreendimentos de risco que podem causar

contaminações no solo e água subterrânea comprometendo sua qualidade e impossibilitando-a para consumo humano.

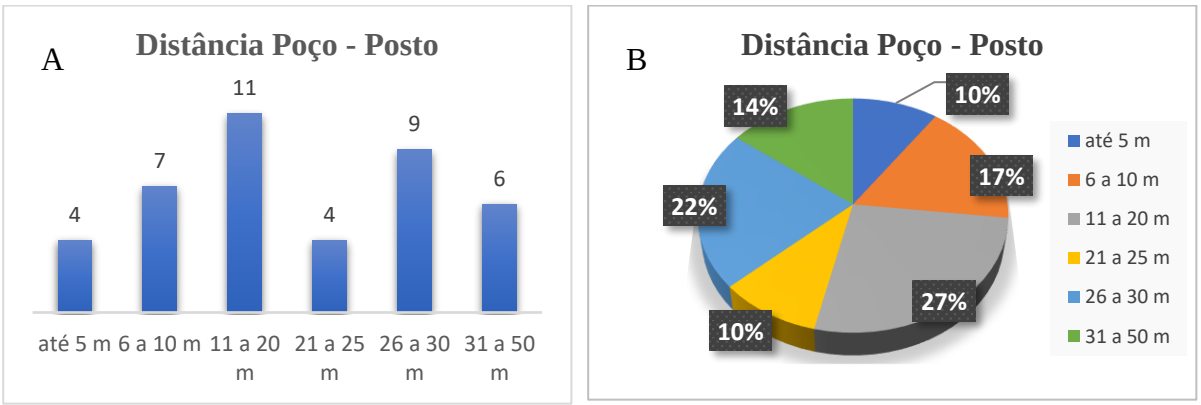
Figura 15: Tempo de funcionamento dos postos de combustíveis próximos aos pontos de coleta (A: quantitativo; B: percentual).



NI: Não Informado

A maior distância considerada entre o posto (localização do tanque subterrâneo) e o ponto de coleta (poço) foi de 50 m. Localidades onde o poço mais próximo ficava a 50 m de distância foram excluídas da pesquisa, pois o foco principal foi obter amostras mais próximas ao foco da possível fonte de contaminação (Figura 16).

Figura 16: Distância do tanque do posto revendedor para o poço (A: quantitativo; B: percentual).



Cerca de 10% dos pontos amostrais (4 residências) localizavam-se a menos de 5 m de distância do tanque do posto. A grande maioria das residências visitadas era vizinha ao PRC, somente 14% dos pontos coletados (6 residências) tinham uma distância maior do que 30 m do foco de contaminação.

De acordo com a legislação do estado de Rondônia (PORTO VELHO, 2016) os PRCs devem ser instalados a um raio de 150 m de residências, creches, hospitais, galerias de águas

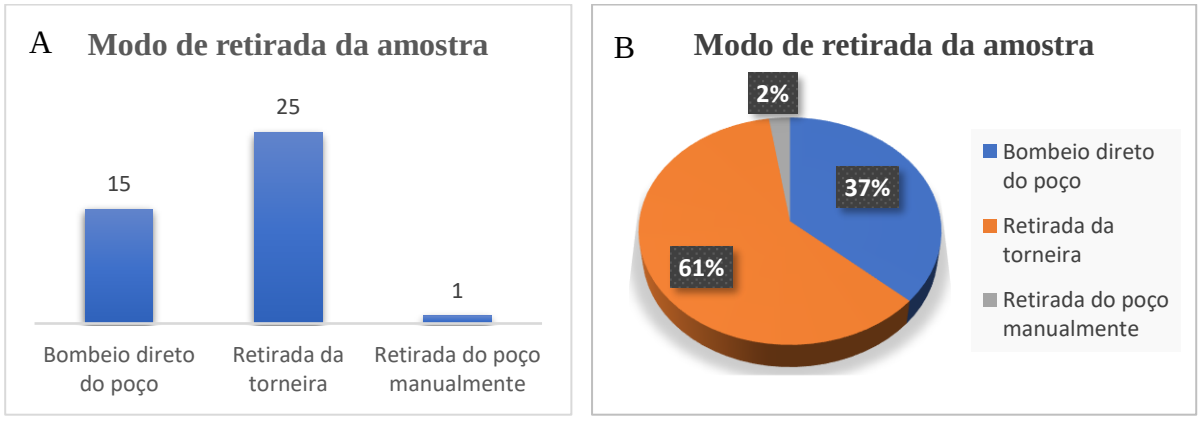
pluviais, dentre outros. Porém todos os pontos coletados estavam distantes dos postos no máximo 50 m, o que vai contra o estabelecido em lei da distância mínima destes locais. A Resolução CONAMA 273/2000 estabelece que os PRCs, por serem empreendimentos potencialmente poluidores devem estar distantes pelo menos 100 m das residências. Esta legislação está vigente a aproximadamente 3 anos, e já existem postos instalados após a sua publicação e que não obedeceu aos limites estabelecidos.

Além disso, a resolução CONAMA 319 de 2002 estabelece que os poços das residências ao redor dos PRCs num raio de 100 m devem ser monitorados a cada 5 anos para verificação da inexistência de falhas ou vazamentos nas instalações do posto. O monitoramento deve avaliar as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e BTEX para comprovar que não há contaminações. Em todos os locais visitados os moradores relataram que nunca tiveram sua água analisada pelo posto próximo a sua residência. Isso demonstra que a determinação legislativa não vem sendo cumprida e há falta de fiscalização ambiental.

Em relação ao modo de retirada das amostras na coleta, foram 3 tipos realizados. Apenas em 1 residência visitada o poço era cacimba e a amostra foi coletada manualmente, sendo colocado dentro do poço um balde amarrado em uma corda até o nível freático onde foi feita a retirada da água. Nas outras residências todos eram poços tubulares ou escavados onde o abastecimento de água é feito por bomba. A maioria dos pontos coletados a retirada da amostra foi pela torneira, 61%, o equivalente a 25 residências. Nestes casos, foi perguntado ao entrevistado quando havia sido feito o último abastecimento da caixa d'água e em todas os moradores responderam que na noite anterior ou pela manhã bem cedo (antes das 8 h).

Como as coletas foram realizadas pela manhã e seguindo a metodologia de coleta da CETESB (2011), acredita-se que não houve comprometimento dos resultados. As informações sobre o modo de retirada das amostras encontram-se na Figura 17.

Figura 17: Modo de retirada das amostras nos pontos amostrais (A: quantitativo; B: percentual).



A comparação de resultados entre amostras coletadas por bombeio direto e da torneira não foi o foco da pesquisa. Além dos dados coletados nas entrevistas, foi estabelecida uma relação de sazonalidade com os resultados das análises físico-químicas e dos constituintes orgânicos e inorgânicos. Visando comparar se os dados informados no questionário têm algo em comum com os resultados obtidos nas análises contribuindo assim para a contaminação das águas subsuperficiais.

5.1 Parâmetros Físico-Químicos

Os resultados da Tabela 3 correspondem a média geral das análises realizadas nos dois períodos sazonais em comparação com os valores de referência estabelecidos como padrão.

Tabela 3: Média dos resultados de pH e condutividade elétrica das amostras coletadas.

Setor	**Coeficientes**	**Parâmetros Físico-Químicos**	
		pH	**Condutividade**
	VR	6,0 – 9,0*	100 µS/cm*
Setor 1	Mínimo	4,72	61,2
	Média	5,09	80,43
	Máximo	5,6	115,2
	Desvio Padrão	0,45	30,16
Setor 2	Mínimo	4,1	7,62
	Média	5,19	59,15
	Máximo	6,14	152,4
	Desvio Padrão	0,68	44,09
Setor 3	Mínimo	4,52	40,7
	Média	5,04	82,72
	Máximo	5,53	158,45
	Desvio Padrão	0,42	50,11
Setor 4	Mínimo	4,35	33,7
	Média	4,88	85,11
	Máximo	5,9	160,05
	Desvio Padrão	0,55	45,72
Setor 5	Mínimo	4,14	6,44
	Média	5,59	109,74
	Máximo	7,1	206
	Desvio Padrão	0,88	55,85

*Valor Referência: Portaria nº 5/2017; Gasparotto, 2011.

A grande maioria dos pontos (15 amostras do período de águas baixas e 33 amostras do período de águas altas) apresentou pH abaixo do estabelecido pela legislação, por isso foram destacados em vermelho na Tabela 2. Porém, em águas subterrâneas é esperado um pH de valor

entre 4 a 5 (WHO, 2017), além disso, não existem relatos sobre doenças que podem afetar os humanos por consumir água com o pH na quantidade em que foi encontrado nas amostras.

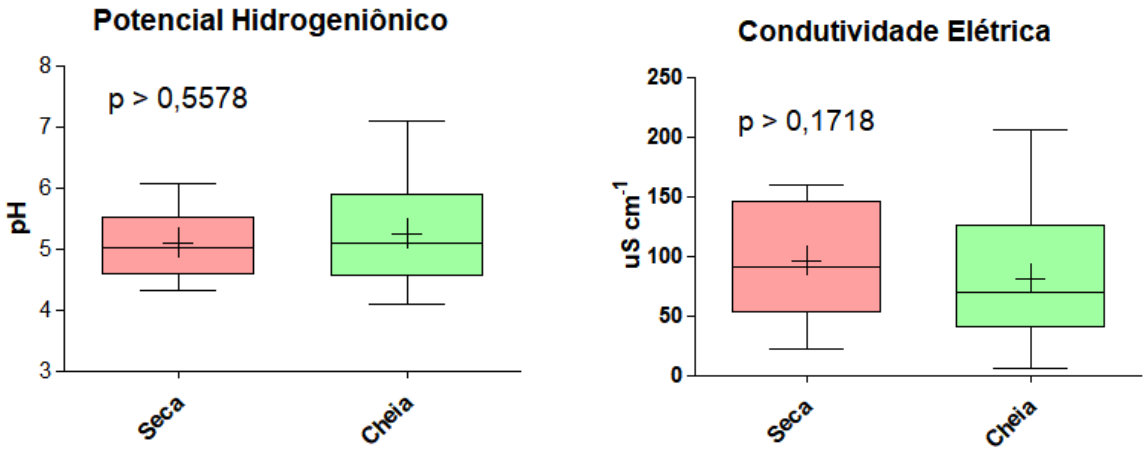
Já em relação à condutividade elétrica a legislação não estabelece valor específico para este parâmetro, mas sabe-se que a água pura é má condutora de corrente elétrica face a sua fraca ionização (PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA, 2008). A condutividade indica a quantidade de sais existentes na água, portanto representa uma média indireta da concentração de poluentes (CETESB, 2013).

Foi estabelecido a condutividade elétrica máxima de 100 µS cm^{-1} (GASPAROTTO, 2011) como sendo mais adequada a um padrão de qualidade da água. Utilizando este parâmetro, os resultados obtidos demonstraram que a grande maioria das amostras (9 amostras do período de águas baixas e 26 amostras do período de águas altas) apresentou condutividade elétrica dentro dos padrões. Porém 15 pontos apresentaram condutividade maior que 100 µS cm^{-1} indicando assim um ambiente impactado.

Nas análises estatísticas os valores de pH e condutividade elétrica não apresentaram diferenças significativas comparando-se os períodos sazonais. O test T dos dois parâmetros apresentou dados não paramétricos para o pH com um P valor de 0,5578 e paramétricos para a condutividade elétrica com o P valor de 0,1718.

Observa-se nos gráficos box plot dos parâmetros físico-químicos (Figura 18), onde pode-se observar que a média e mediana geral dos dados em relação ao pH se manteve próxima a 5 e o maior valor encontrado foi no período de cheia chegando a um pH de 7.

Figura 18: Gráfico box plot dos Parâmetros Físico-Químicos determinados.



A condutividade elétrica variou mais no período de cheia, porém a média geral e mediana dos dois períodos ficou abaixo do valor máximo permitido, demonstrando que em

média as amostras estavam conformes. Ainda assim, 75% das amostras ficaram acima de 100 µS/cm nos 2 períodos, principalmente no de águas baixas, indicando ambientes impactados de acordo com CETESB (2013).

No trabalho realizado por Campos et al. (2000) observou-se a condutividade elétrica e pH nas águas subterrâneas de consumo humano de 2 municípios do estado de Rondônia para verificação da qualidade. Para a condutividade elétrica notou-se uma grande variação sendo o mínimo de 12,6 e o máximo de 260 mS/cm, o pH variando de 4 a 6,4, sendo observado que os 2 parâmetros aumentam conforme aumenta a população local.

O pH em médio de todas as regiões da cidade de Porto Velho apresenta valores levemente ácidos e a condutividade elétrica variável de acordo com as condições ambientais. Na pesquisa realizada por Rodrigues et al. (2014), os resultados do pH das amostras de água coletadas em 2014 ficaram na faixa dos levemente ácidos, o mesmo encontrado nas amostras coletadas em 2018 e 2019 para esta pesquisa. Oliveira et al. (2015) também encontrou os mesmos teores na pesquisa realizada no estado de Rondônia. Isso demonstra que o parâmetro levemente ácido para o pH encontrado nas águas subterrâneas é comum no estado de Rondônia.

Rodrigues et al. (2014) observaram condutividade elétrica menor que 100 µS/cm nos pontos coletados, pois eram áreas menos antropizadas, fora da capital do estado de Rondônia. Os resultados encontrados em Porto Velho demonstram que áreas mais antropizadas produzem impactos maiores nas águas subterrâneas, assim como o aumento da condutividade elétrica acima do limite estabelecido por Gasparotto (2011), demostrando que a capital vem sofrendo impactos recentes.

5.2 Determinação dos Constituintes Iônicos

Nas análises de ânions somente o nitrato apresentou concentrações acima dos valores de referência estabelecidos como padrão neste trabalho. Das 41 amostras analisadas, 12 apresentaram o valor dentro do limite permitido, porém em 29 amostras (71%) os teores de nitrato ficaram acima do valor de referência. Na determinação de cátions quase todos os elementos ficaram em conformidade com o esperado, estando abaixo dos valores de referência. Porém, para o amônio, das 41 amostras analisadas, em 14 foram encontrados teores acima do VMP, totalizando 34% das análises com inconformidade.

As concentrações dos elementos presentes nas amostras analisadas foram calculadas por comparação com os padrões externos registrados na curva de calibração. A correlação entre

os coeficientes da curva de calibração, resultaram nos limites para detecção e quantificação dos elementos analisados conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Limite de detecção e quantificação para as determinações dos Ânions.

Analito	Coeficiente de Correlação (r^2)	Limite de Detecção LOD (µg/L)	Limite de Quantificação LOQ (µg/L)
Fluoreto	0,9985	6,7500	20,4545
Cloreto	0,9997	7,7786	23,5714
Nitrito	0,9997	35,5667	107,7778
Brometo	0,9991	13,2000	40,0000
Nitrato	0,9992	14,1428	42,8571
Fosfato	0,9991	47,8500	145,0000
Sulfato	0,9983	39,9667	121,1111

O coeficiente de correlação ficou numa faixa excelente entre 0,9983 a 0,9997 demonstrando a confiabilidade da curva de calibração para determinação dos analitos de interesse nas amostras. O menor LOD calculado foi para o fluoreto e o maior valor para o fosfato. Já quanto ao LOQ os resultados demonstram que ao analisar as amostras os resultados só serão quantificados se estiverem com o valor igual ou acima deste limite mínimo, abaixo disso, o analito pode ser detectado, porém não quantificado.

As concentrações dos íons presentes nas amostras analisadas foram calculadas por comparação com os padrões externos registrados na curva. Os LODs e LOQs foram baseados nos parâmetros da curva analítica, calculados conforme a metodologia de Ribani et al. (2004). Os valores encontrados nos cálculos estão dispostos na tabela (4).

Após a montagem da curva de calibração observou-se que o índice de correlação entre os analitos detectados se manteve entre 0,9978 e 0,9986, demonstrando a confiabilidade dos resultados para determinação de cátions (Tabela 5). O menor analito a ser detectado é o lítio e o maior é o cálcio.

Tabela 5: Limite de detecção e quantificação de Cátions.

Analito	Coeficiente de Correlação (r^2)	Limite de Detecção LOD (µg L^{-1})	Limite de Quantificação LOQ (µg L^{-1})
Lítio	0,9978	2,0842	6,3158
Sódio	0,9978	3,6300	11,0000
Amônio	0,9986	2,2000	6,6667
Potássio	0,9983	31,0200	94,0000
Cálcio	0,9986	96,4333	292,2222
Magnésio	0,9980	6,6000	20,0000

Nas análises das amostras coletadas, quando os valores da leitura estavam acima da maior concentração do padrão essa amostra era diluída. Dependendo do valor do resultado, em 10 ou até 100 vezes, se necessário, a fim de obter um resultado que estivesse dentro da faixa da curva de calibração, resultando assim em um dado quantitativo confiável para a pesquisa.

Nem todos os analitos identificados na determinação dos constituintes iônicos possui valor estabelecido pelas legislações utilizadas como referência, portanto foram elaboradas 2 tabelas para apresentar os resultados encontrados nas amostras. A Tabela 6 apresenta os resultados dos analitos com valores estabelecidos pela legislação, já a Tabela 7 encontram-se os valores sem referência por não terem sido verificados riscos à saúde humana.

A Tabela 6 apresenta os valores encontrados em todos os períodos de coleta seus valores mínimo, máximo e médio em relação a totalidade das amostras coletadas e analisadas. A Tabela 7 apresenta os valores comparando-se com o que foi encontrado no período de águas altas e águas baixas.

Os valores de nitrato acima de 10.000 µg/L e de amônio acima de 1.500 µg/L são tidos como inconformes, pois estão acima do valor de referência e são fortes indicadores de que é possível que as fossas estejam próximas ao nível freático e por conta disso existam contaminações por esgotos domésticos (SILVA et al., 2014). Os dados apresentados na Tabela 6, pode-se observar que os valores de nitrato e amônio ficaram acima dos valores de referência na maioria das amostras. De acordo com esses resultados pode-se perceber que o nitrato e amônio foram os mais concentrados identificados na pesquisa e a maioria dos pontos coletados sofreu influência direta desta contaminação.

Analisando os dados obtidos de todos os analitos determinados, nota-se algumas variações em relação ao período sazonal que podem ser melhor observadas comparando-se os dados gráficos.

Tabela 6: Resultados da determinação de íons em comparação com os valores de referência.

Distância Poço / Posto	Coeficientes	Determinação de Ânions (µg/L)					Determinação de Cátions (µg/L)	
		Fluoreto	Cloreto	Nitrito	Nitrato	Sulfato	Sódio	Amônio
	VR	1.500	250.000	1.000	10.000	250.000	200.000	1.500
1	Mínimo	10,45	3.052,32	0	3.397,19	0	4.262,67	0
	Média	23,025	20.140,895	2,465	17.454,375	100,115	19.382,49	2.715,545
	Máximo	85,08	32.874,35	24,67	55.235,65	945,99	33.686,45	26.858,2
	Desvio Padrão	29,46	12.096,33	10,07	22.001,74	382,33	12.567,94	11.978,81
2	Mínimo	10,84	3.103,39	0	2.116,96	56,74	4.812,88	28,26
	Média	35,88	12.349,44	9,42	14.563,28	3.332,41	14.406,37	2.739,545
	Máximo	274,26	30.335,45	63,143	66.402,9	26.446,66	54.475,25	16.455,36
	Desvio Padrão	65,9	8.649,41	18,17	18.466,52	6.771,33	13.693,64	4.747,45
3	Mínimo	11,13	710,44	0	914,52	55,15	1.105,46	24,15
	Média	36,7	11.947,25	19,035	19.469,625	474,76	8.892,045	3.039,08
	Máximo	140,43	44.308,2	35,22	67.747,85	5.197,49	42.629,45	21.506,3
	Desvio Padrão	40,15	11.781,84	12,12	18.492,02	1.435,04	12.498,25	5.505,29
4	Mínimo	9,61	474,22	0	1.120,56	208,62	598,37	28,36
	Média	44,135	13.473,49	5,16	22.908,9	1.515,8	10.487,685	3.367,305
	Máximo	158,3	28.397,3	37,29	62.414,0	10.223,65	34.026,95	18.079,7
	Desvio Padrão	42,45	9.628,32	11,67	17.787,66	265,87	11.440,14	5.947,07
5	Mínimo	20,19	5.125,14	0	412,72	69,18	4.099,99	31,22
	Média	26,87	11.437,455	2,56	19.149,87	855,495	11.379,06	261,93
	Máximo	33,68	23.553,35	25,62	40.853,4	6.442,21	26.859,0	2.385,5
	Desvio Padrão	4,59	6.304,62	9,68	13.614,49	2.378,61	8.023,3	891,8

Tabela 7: Resultados de cátions e ânions sem valores estabelecidos na legislação.

Análise de Cátions e Ânions (µg/L)												
Coeficiente	**Ânions**				**Cátions**							
	Brometo		Fosfato		Lítio		Potássio		Cálcio		Magnésio	
	Seca	Cheia	Seca	Cheia	Seca	Cheia	Seca	Cheia	Seca	Cheia	Seca	Cheia
Mínimo	181,59	33,14	0	0	2,08	2,29	235,10	156,43	192,38	276,81	20,76	30,56
Média	305,23	108,04	6,78	2,79	3,81	4,08	1521,39	6358,35	2743,16	6113,86	236,05	399,52
Máximo	920,23	506,97	58,93	79,88	6,61	6,82	6358,35	8061,10	15701,40	34412,40	969,63	2864,90
Desvio Padrão	316,17	128,81	19,68	17,78	2,20	2,31	1475,52	2486,51	4673,39	8868,45	246,83	494,52

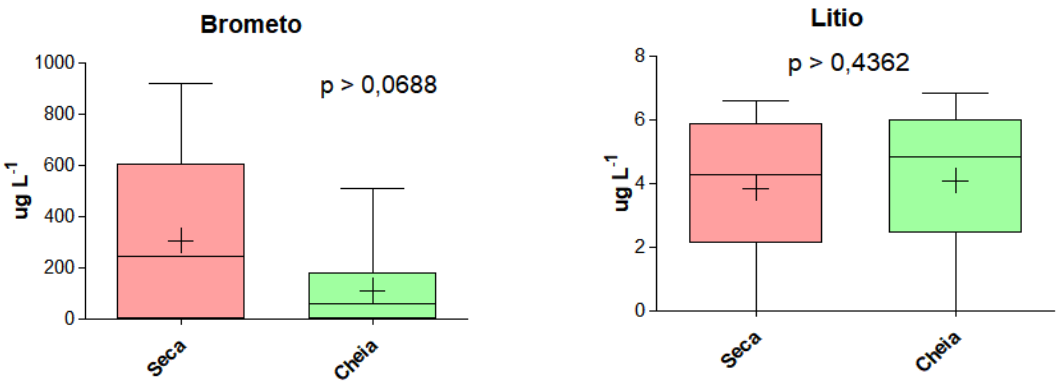
Dentre os constituintes iônicos somente o fluoreto (ânion) e o cálcio (cátion) apresentaram diferenças significativas em relação aos dois períodos sazonais. O Quadro 11 apresenta os resultados do teste T e do P valor das comparações dos períodos de águas altas e de águas baixas.

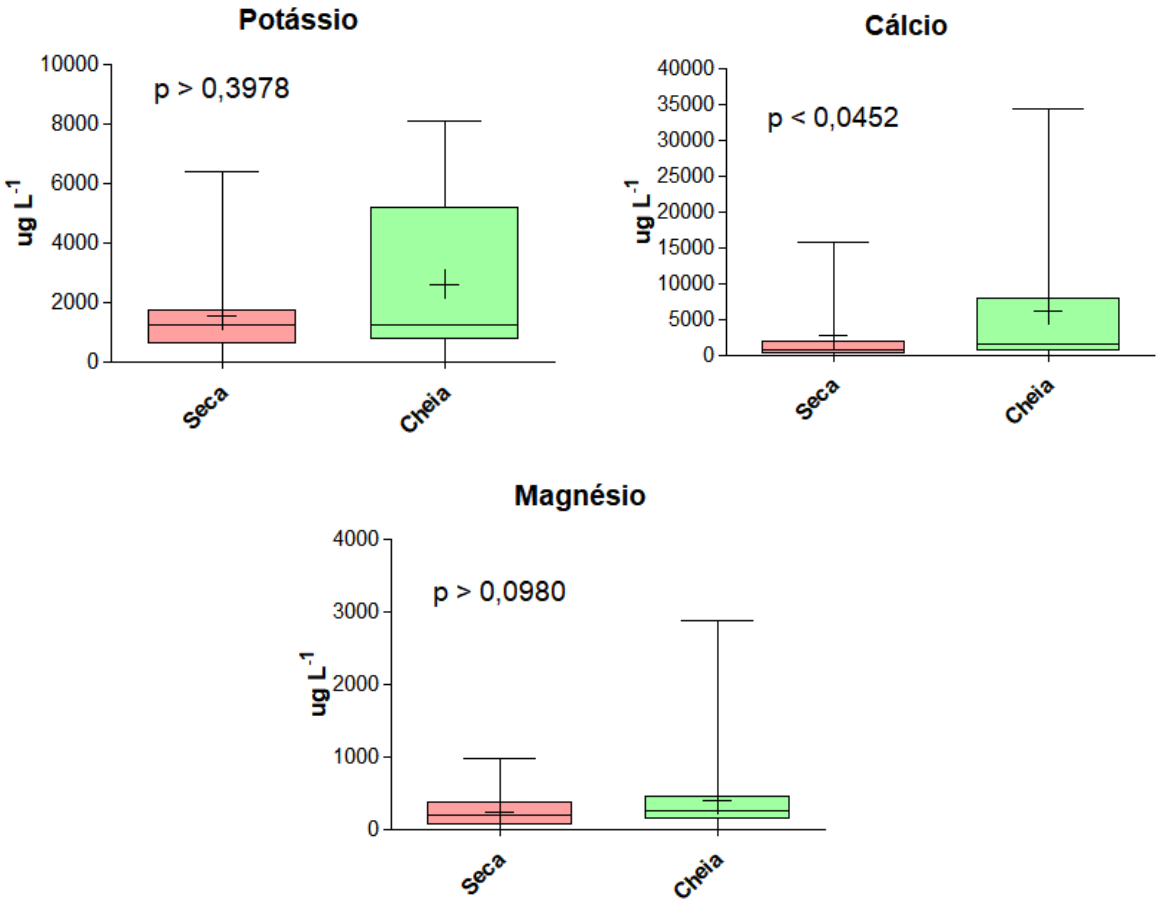
Quadro 11: Resultados dos testes de íons em comparação com os períodos sazonais.

Analito	Teste T	P Valor
Fluoreto	Não-Paramétrico	0,0446
Cloreto	Não-Paramétrico	0,9184
Nitrato	Não-Paramétrico	0,2988
Brometo	Não-Paramétrico	0,0688
Sulfato	Não-Paramétrico	0,0620
Lítio	Não-Paramétrico	0,4362
Sódio	Não-Paramétrico	0,1340
Amônio	Não-Paramétrico	0,0542
Potássio	Não-Paramétrico	0,3978
Cálcio	Não-Paramétrico	0,0452
Magnésio	Não-Paramétrico	0,0980

Todos os analitos (cátions e ânions) determinados apresentaram dados não normais, ou seja, não-paramétricos. Devido a somente 2 amostras terem apresentado concentrações de fosfato não foi possível realiza os cálculos estatísticos para demonstração gráfica dos resultados. Os valores encontrados foram concentrações bem pequenas e a literatura não apresenta possíveis problemas relacionados ao consumo de fosfato nessas concentrações como causador de danos à saúde humana. Assim, os cálculos estatísticos resultaram em gráficos box plot para melhor visualização dos resultados (Figura 19).

Figura 19: Gráficos box plot dos constituintes iônicos sem valor referência estabelecido.





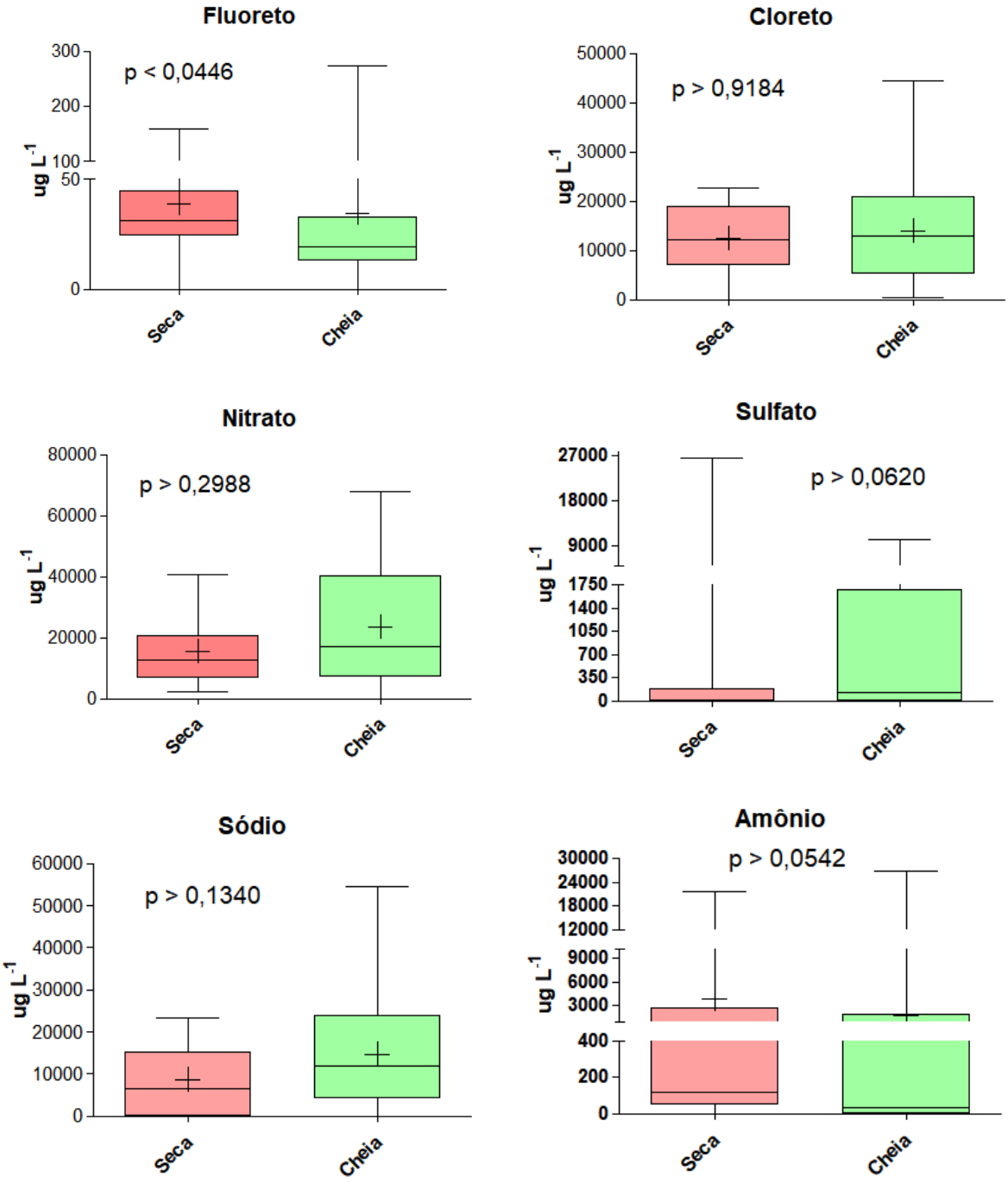
Dos analitos que não possuem valor estabelecido na legislação (Figura 19), apenas o cálcio apresentou diferenças significativas baseadas na medição dos 2 períodos de águas altas e águas baixas. As maiores concentrações observadas foram no período de águas altas. O brometo e o potássio não apresentaram diferenças significativas comparando-se os diferentes períodos sazonais, porém para o brometo, a mediana mostrou que valores maiores no período de águas baixas e para o potássio as maiores concentrações apareceram no período de águas altas. O lítio e o magnésio também não apresentaram diferenças significativas e suas medianas ficaram próximas umas às outras não havendo variação dos valores entre os dois períodos trabalhados.

Todos esses analitos não apresentam limites estabelecidos para concentrações em água de consumo humano pela legislação brasileira, por não ter sido identificado ainda nenhum risco grave à saúde humana por ingestão. Apesar de não haver relatos, o potássio é o único que pode afetar os grupos de alto risco em caso de ingestão excessiva, prejudicando as funções renais, e agravando a situação de quem tem hipertensão, diabetes e doenças cardíacas (WHO, 2017).

Dentre os íons analisados que possuem concentrações estabelecidas pela legislação estão o fluoreto, cloreto, nitrato e sulfato (ânions) e sódio e amônio (cátions). Somente o nitrato e o amônio apresentaram concentrações acima do valor referência, os demais analitos mantiveram-se dentro dos limites esperados (Figura 20).

Dentre todos esses analitos somente o fluoreto apresentou diferenças significativas entre os 2 períodos coletados, os demais elementos não apresentaram diferenças entre sazonalidade.

Figura 20: Gráficos box plot dos constituintes iônicos com valor referência estabelecido.



Os resultados encontrados para o fluoreto apresentaram as maiores concentrações no período de águas baixas. Já o cloreto, nitrato, sulfato e sódio, apesar de não apresentarem diferenças significativas entre os períodos coletados, as maiores concentrações foram observadas no período de águas altas. A amônia não exibiu diferenças significativas e sua mediana não apresentou variação entre os períodos.

As concentrações acima dos valores de referência foram de nitrato e amônia, logo os demais elementos analisados não oferecem riscos à população, já que ficaram abaixo do limite da legislação nos 2 períodos de coleta. Em quase todos os elementos observou-se que as concentrações aumentaram no período de águas altas, exceto para o sulfato onde os maiores valores foram observados no período de águas baixas.

O alto teor de amônia indica poluição elevada por falta de boas condições sanitárias e possível poluição por despejos domésticos *in natura*, ou ainda pelo uso de fertilizantes nitrogenados (COSTA et al., 2012). Silva e Araújo (2003) também identificaram que a ocorrência de concentrações elevadas de amônia, podem ser resultantes de poluição próxima, assim como a redução do nitrato por bactérias ou íons ferrosos no solo. O nitrogênio amoniacal é uma das primeiras fases da decomposição de matéria orgânica, indicando contaminação recente que pode estar relacionada à construção precária de poços ou falta de proteção do aquífero (ALABURDA; NISHIHARA, 1998).

O alto teor de nitrato pode estar relacionado com contaminações antigas (COSTA et al., 2012). O nitrato é o produto final da estabilização aeróbia do nitrogênio orgânico, indica uma contaminação antiga (SILVA; ARAÚJO, 2003). Silva e Araújo (2003), relataram mais de 2 mil casos de metahemoglobinemia sendo 8% deste total, casos fatais, além disso, a literatura cita a existência de estudos relacionando os níveis elevados de nitrato em água de poço com a incidência de câncer gástrico. Um estudo realizado por Bouchard et al. (1992) na Austrália e Canadá, mostrou que também houve aumento significativo de malformação congênita associada à ingestão de alta concentração de nitrato.

Pode-se dizer que a população que tem consumido esta água está susceptível à diversos problemas de saúde. Problemas estes que envolvem contaminação por microorganismos provenientes de resíduos de esgotos, devido à presença confirmada de amônia em concentrações elevadas. Ou até mesmo ocorrência de câncer gástrico (WHO, 2011) pelo alto teor de nitrato encontrado nas amostras.

No trabalho de Oliveira et al. (2015) realizado num município mais distante da capital de Rondônia, não foram encontrados valores de íons acima dos máximos permitidos pela legislação tida como referência no período de águas baixas, somente no de águas altas para o

nitrato. Além disso, tanto na pesquisa de Oliveira et al. (2015) quanto neste estudo as maiores concentrações encontradas foram no período de águas altas, onde as águas estão com o nível mais alto e consequentemente mais próximas ao nível das fossas o que confirma o aumento de contaminações por íons que impactam a água e a tornam indisponível para ser consumida. No trabalho de Lauthartte et al. (2016), realizado em um distrito de Porto Velho, os níveis de nitrato apresentaram valores acima dos padrões em áreas mais antigas da cidade o que confirma que ambientes antropizados e sem saneamento básico são os que oferecem maior risco de contaminação dos aquíferos por esgotos domésticos impossibilitando o consumo dessas águas pela população. Isso nos demonstra que as ações antrópicas estão diretamente ligadas a qualidade da água subterrânea.

5.3 Determinação dos Elementos-traço

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para análise de elementos traço foram determinados pela metodologia de Ribani et al. (2004) estão demonstrados na Tabela 8.

Tabela 8: Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) dos elementos traço.

Elementos	Coeficiente de Correlação (r^2)	Limite de Detecção LOD (µg/L)	Limite de Quantificação LOQ (µg/L)
Prata (Ag)	0,9998	0,9919	3,0058
Alumínio (Al)	0,9985	5,8415	17,7015
Arsênio (Ar)	0,9991	19,6928	59,6752
Bário (Ba)	0,9998	47,2397	143,1506
Cádmio (Cd)	0,9998	2,2244	6,7407
Cobalto (Co)	0,99975	28,4709	85,7098
Cromo (Cr)	0,99985	1,6358	4,9569
Cobre (Cu)	0,9998	2,5069	7,5968
Manganês (Mn)	0,99975	0,26500	0,8030
Molibdênio (Mo)	0,9996	225,8194	684,3013
Níquel (Ni)	0,9992	1,0098	3,0600
Chumbo (Pb)	0,99975	348,1017	1054,8537
Antimônio (Sb)	0,99915	11,3326	34,3413
Selênio (Se)	0,99935	1502,7911	4553,9123
Estrôncio (Sr)	0,9999	0,5725	1,7349
Vanádio (V)	0,9994	39,3281	119,1760
Zinco (Zn)	0,99965	8,1208	24,6085

Ao montar a curva de calibração observou-se que o índice de correlação entre os elementos analisados manteve-se entre 0,9985 a 0,9999, demonstrando a confiabilidade dos resultados para determinação de elementos traço.

Os resultados das determinações dos elementos-traço (metais e ametais) estão visíveis na Tabela 18 onde foram calculados os valores gerais dos parâmetros de estatística básica de todas as amostras coletadas.

Praticamente a totalidade das amostras analisadas permaneceu abaixo dos valores de referência, apenas em 6 amostras houve 1 elemento de cada acima do valor de referência. As amostras P2-1 apresentou concentração de alumínio (Al) acima do estabelecido no período de águas baixas e no período de águas altas o valor encontrado foi praticamente o dobro do encontrado anteriormente. Isso confirma que neste ponto deve haver alguma fonte de liberação deste elemento para a água subterrânea.

Tabela 9: Resultados da determinação de elementos traço.

Distância Poço-Posto	Coeficientes	Determinação de Elementos Traços µg/L											
		Ag	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Zn
	VR	50	200	700	5	50	2000	100	70.000	70	10	-	5000
1	Mínimo	0,06	12,69	4,49	0,14	0	9,05	0	0	0	0,29	0,53	0,94
	Média	0,12	25,7	19,38	0,19	0,001	11,79	1,43	0,14	0	1,18	5,99	17,17
	Máximo	0,2	74,43	40,91	0,25	0,006	21,97	8,6	0,3	0	2,08	22,01	72,63
	Desvio Padrão	0,05	35,32	14,19	0,04	0,002	5,1	3,51	0,13	0	0,66	7,97	28,23
2	Mínimo	0,03	0,48	2,13	0,11	0	5,71	1,15	0	0	0,29	0,24	2,14
	Média	0,08	52,22	21,23	0,2	0,001	9,06	2,73	0,14	0,64	0,98	13,83	34,33
	Máximo	0,18	404,45	48,23	0,31	0,021	11,75	11,9	0,52	8,94	1,75	54,71	292,75
	Desvio Padrão	0,06	111,1	12,94	0,06	0,006	1,83	4,09	0,16	2,39	0,47	19,63	76,7
3	Mínimo	0,047	3,7	0,15	0,101	0	6,75	0,54	0	0	0,513	0,156	1,409
	Média	0,102	86,09	25,51	0,216	0,023	9,973	8,2	0,126	0,069	2,214	5,804	21,42
	Máximo	0,166	468,05	49,51	0,286	0,3	20,09	97	0,34	0,523	15,91	12,625	80,84
	Desvio Padrão	0,037	135,65	16,8	0,056	0,077	3,31	24,79	0,117	0,183	3,87	4,509	23,59
4	Mínimo	0,042	8,03	0,21	0,118	0	6,27	0,62	0	0	0,421	0,634	1,77
	Média	0,11	7,54	17,54	0,219	0,057	17,78	0,79	0,155	0,092	1,27	8,2	56,51
	Máximo	0,22	56,46	78,835	0,297	0,462	81,39	3,53	0,496	1,14	2,86	24,175	326,58
	Desvio Padrão	0,054	16,209	20,56	0,054	0,139	21,08	1,18	0,15	0,305	0,67	7,93	98,72
5	Mínimo	0,019	46,45	16,33	0,121	0	5,74	0,076	0	0	0,781	2,921	0,453
	Média	0,078	131,903	31,37	0,192	0,002	8,24	8,11	0,134	0,059	1,413	21,95	23,26
	Máximo	0,17	509	48,82	0,262	0,017	11,12	47,22	0,312	0,285	2,026	104,05	68,74
	Desvio Padrão	0,068	185,605	11,88	0,048	0,006	2,19	17,39	0,108	0,11	0,534	36,72	27,25

As amostras P18-2, P18-3 e P22-3 também apresentaram concentrações acima do permitido para o alumínio, porém este valor só apareceu maior no período de águas altas, no período de águas baixas os valores ficaram dentro do permitido. O menor valor encontrado para o alumínio foi de 0,48 µg L^{-1} e o maior valor de 509 µg L^{-1} na relação poço-posto.

O chumbo (Pb) foi outro elemento que 97,6% das amostras coletadas nos 2 períodos apresentou resultados abaixo do valor de referência, com exceção de 1 amostra (P16-1) coletada no período de águas baixas que apresentou valor maior do que o VMP. O menor valor encontrado para o chumbo foi de 0,29 μg L^{-1} e o maior valor foi 15,91 μg L^{-1}

A legislação não estabelece valores referência para o cobalto (Co), estrôncio (Sr) e vanádio (V), porém para o cobalto e vanádio somente em 1 amostra foi identificada teores desses elementos. Apesar de não ter um valor estabelecido para o estrôncio, somente 2 amostras coletadas no período de águas altas não apresentaram teores desse elemento, o restante todas continham valores detectáveis. O menor valor encontrado foi de 0,53 μg L^{-1} e o máximo foi de 22,01 μg L^{-1} com uma média entre todas as amostras de 5,99 μg L^{-1} de estrôncio.

Também foram avaliados os teores de selênio e arsênio, porém não foram encontrados valores detectáveis para demonstração dos dados, por isso esses elementos não constam na tabela de resultados. O molibdênio também foi um elemento que não foi possível detectar nas amostras coletadas no período de águas baixas, porém nas amostras coletadas no período de águas altas, 95% delas apresentaram teores deste elemento dentro do VMP, portanto dentro da normalidade.

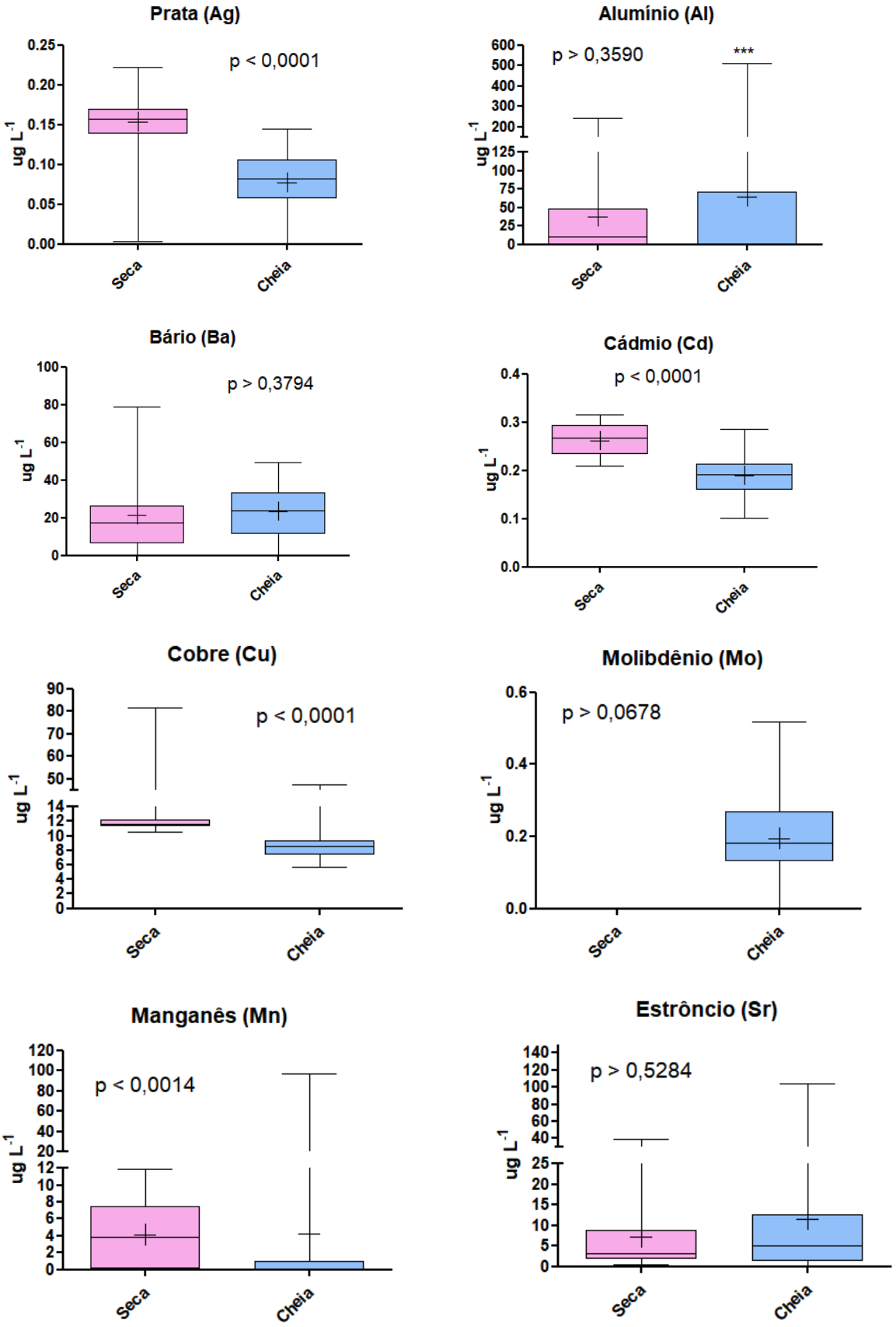
Todos outros elementos analisados apresentaram teores dentro da faixa estabelecida pelos valores de referência não sendo então objeto de risco para a população.

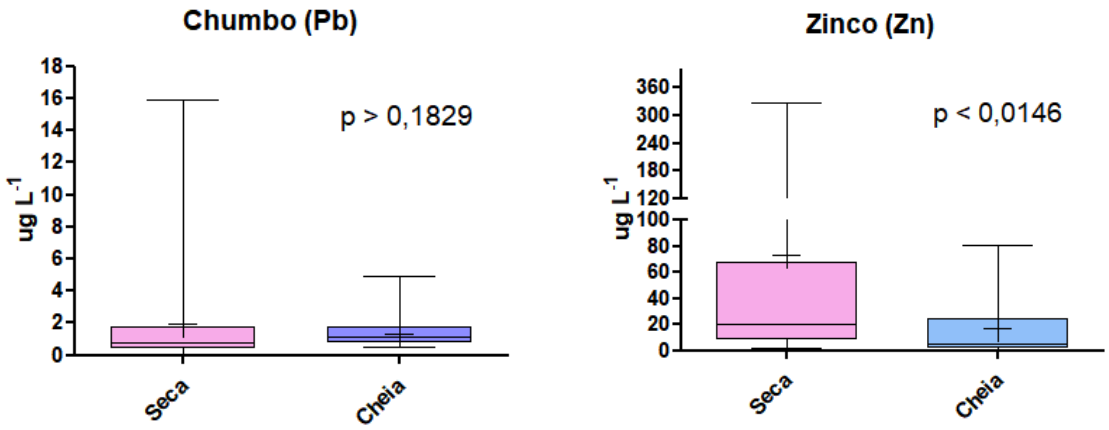
Nas análises estatísticas dos dados obtidos somente o cádmio apresentou dados paramétricos e todos os outros elementos não-paramétricos (Quadro 12). Como não foram identificadas as concentrações de molibdênio no período de águas baixas não foi possível estabelecer uma relação lógica para este elemento.

Quadro 12: Resultados dos testes de elementos-traço em comparação com os períodos sazonais.

Analito	Teste T	P Valor
Prata	Não-Paramétrico	<0,0001
Alumínio	Não-Paramétrico	0,3590
Bário	Não-Paramétrico	0,3794
Cádmio	Paramétrico	<0,0001
Cromo	Não-Paramétrico	0,2513
Cobre	Não-Paramétrico	<0,0001
Manganês	Não-Paramétrico	0,0014
Molibdênio	Não-Paramétrico	0,0678
Níquel	Não-Paramétrico	0,3393
Chumbo	Não-Paramétrico	0,1829
Estrôncio	Não-Paramétrico	0,5284
Zinco	Não-Paramétrico	0,0146

Figura 21: Gráficos box plot dos dados dos elementos-traço.





Conforme observado na Figura 21, quase todos os elementos apresentaram resultados dentro da conformidade com os valores referências estabelecidos. Apesar de o alumínio e o chumbo terem apresentado alguns pontos acima do limite a maioria dos pontos coletados ficou dentro dos parâmetros estabelecidos.

Dentre os compostos determinados, prata, cádmio, cobre, manganês e zinco apresentaram valores significativos em comparação aos 2 períodos. Todos esses elementos apresentaram maiores concentrações no período de águas baixas, porém todas ficaram abaixo do valor de referência, então não causam risco de contaminação por ingestão na água.

O cromo só foi detectado em 1 amostra no período de águas baixas e em 8 amostras do período de águas altas, os dados não foram significativos, não tiveram grandes variações e não foi possível gerar o gráfico para representação dos dados. O mesmo aconteceu com os dados do níquel. O molibdênio não apresentou dados detectáveis no período de águas baixas, somente no período de águas altas, assim o gráfico gerado só apresentou os dados do 2º período coletado. Como não houve concentrações detectáveis no período de águas baixas para o molibdênio, não foi possível estabelecer comparações de significância entre os 2 períodos sazonais.

O chumbo, estrôncio, bário e alumínio não apresentaram dados significativos entre os períodos, os dados não variaram tanto de um período para o outro. O alumínio apresentou concentração acima do limite tanto no período de águas baixas quanto no de águas altas, porém no 1º período de coleta somente 1 ponto ficou fora do esperado e este mesmo aumentou 2x no 2º período coletado. Outros 3 pontos ficaram acima do limite permitido no período de águas altas, o que pode ser preocupante para as pessoas que consomem a água da região.

O alumínio é um elemento amplamente distribuído no ambiente, pode ser encontrado por ações antrópicas (por corrosão de tubulações galvanizadas) ou por fontes naturais. A ingestão contínua de água com excesso de alumínio pode causar lesões na pele, doenças

vasculares, alguns tipos de câncer (IARC, 1987) e pode estar associado ao desenvolvimento de Alzheimer provocando declínio cognitivo (MIRZA et al., 2017).

O chumbo só apareceu acima do VMP em 1 residência no período de águas baixas, no de águas altas ficou dentro do esperado. O chumbo pode entrar no organismo pela respiração ou através do consumo de água e alimentos (WHO, 2017). Pode provocar doenças neurodegenerativas, atraso intelectual, doenças cardiovasculares, disfunção renal, hipertensão e prejuízos à fertilidade (WHO, 2017).

5.4 Determinação dos Hidrocarbonetos Monoaromáticos

O trabalho realizado por Forte et al. (2007) serviu como inspiração para realização deste trabalho, porém não foi possível coletar amostras nos mesmos pontos da época devido aos desdobramentos que os resultados da pesquisa teve. Os pontos localizados nas residências na época eram provenientes de poço, após a descoberta de contaminações nesses pontos, o fornecimento de água encanada foi estabelecido naquela região. Assim, após verificado *in loco* que as residências possuem água encanada, estas foram retiradas da pesquisa por não atenderem os critérios estabelecidos para sua inclusão. Desta forma, os pontos coletados para determinação dos compostos orgânicos foram diferentes da pesquisa de Forte et al. (2007) não sendo possível estabelecer um comparativo temporal com o que foi realizado na época e a situação atual.

5.4.1 Determinação Qualitativa

Por possuir uma vasta biblioteca de substâncias orgânicas, as amostras primeiramente foram identificadas por cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC-MS) onde foram realizados os ensaios qualitativos. Para determinações quantitativas dos compostos de interesse, os ensaios foram realizados por cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama (GC-FID). As determinações quali-quantitativas dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), foram realizadas por *headspace* tanto no CG-MS quanto no GC-FID.

As amostras coletadas no período de águas altas (n = 41) foram preparadas e analisadas no GC-MS para identificação da presença BTEX. Porém como o instrumento não realiza quantificação somente foram identificados os pontos que apresentaram presença de BTEX confirmada, para que fossem recoletadas as amostras para quantificação no GC-FID.

A leitura das amostras no GC-MS foi intercalada sempre por uma amostra de branco, sendo lidas da seguinte forma, 1ª leitura, amostra Branco, 2ª leitura, amostra 1, 3ª leitura,

amostra Branco, 4ª leitura, amostra 2 e assim sucessivamente. Esta forma foi utilizada para se certificar que entre uma amostra e outra não estava ocorrendo contaminação por retenção dos analitos na coluna. Os resultados das amostras analisadas forneceram as informações apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10: Dados obtidos na análise qualitativa.

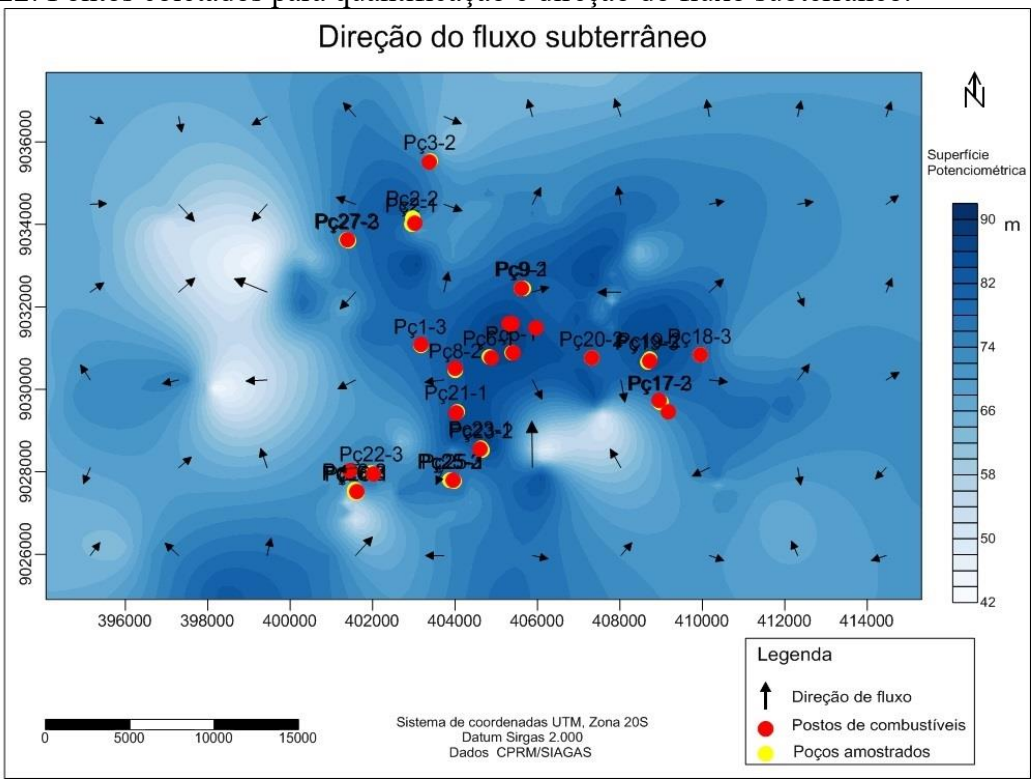
Código da Amostra	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno
BRANCO	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*
P1-3	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*	**Presente**
P2-1	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P2-3	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P3-2	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P3-3	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*
P4-3	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*
P5-1	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P6-1	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	**Presente**
P7-3	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*
P8-2	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P9-1	**Presente**	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P9-2	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	**Presente**
P13-3	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*
P16-1	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*
P16-2	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*
P17-2	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P17-3	**Presente**	**Presente**	**Presente**	*Ausente*
P18-1	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*
P18-2	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*
P18-3	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P19-2	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P19-3	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P20-2	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P20-3	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*
P21-1	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P21-2	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*
P22-3	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P23-1	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P23-3	*Ausente*	**Presente**	**Presente**	*Ausente*
P24-1	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*
P24-2	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P24-3	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*	*Ausente*
P25-1	**Presente**	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P25-2	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P25-3	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P26-1	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P26-2	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P26-3	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*

P27-2	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*
P27-3	*Ausente*	**Presente**	*Ausente*	*Ausente*

Os resultados demonstraram que a maioria das amostras apresentou tolueno (27 amostras), somente 3 amostras apresentaram benzeno, 2 amostras continham etilbenzeno e o xileno também foi encontrado em 3 amostras.

Assim, foram identificados a presença dos compostos em 28 amostras que foram os pontos coletados no período de águas altas da 3ª fase da pesquisa. Os pontos coletados estão demonstrados na Figura 22 bem como seu fluxo subterrâneo e os postos de suas proximidades.

Figura 22: Pontos coletados para quantificação e direção do fluxo subterrâneo.



Fonte Pessoal.

Devido aos postos estarem muito próximos aos pontos coletados, e de acordo com a direção do fluxo do manancial subterrâneo (Figura 22), nota-se que há uma possível influência desses postos em relação aos pontos de coleta. Caso haja vazamento ou derrames de combustíveis, os pontos mais próximos aos postos destacados no mapa podem sofrer contaminação. Sabendo que o tolueno e o xileno são os compostos que possuem maior concentração na gasolina, acredita-se que seja este o motivo da maioria das amostras terem apresentado presença destes compostos.

5.4.2 Validação do Método Analítico para Quantificação de BTEX em Água no GC-FID

Tendo em vista que foram identificados 28 pontos com presença de BTEX, estes foram revisitados para coletar amostras e realizar os ensaios quantitativos no GC-FID. Devido ao tempo escasso e as dificuldades de se realizar a validação do método analítico para quantificação de BTEX em água no GC-FID, as amostras para quantificação foram coletadas somente após a finalização da validação. Por isso, as análises quantitativas só foram realizadas no período de águas baixas e não foi possível analisar as amostras do período de águas altas.

Validar um método é um processo muito dispendioso em relação ao tempo e recursos financeiros. Porém, é um procedimento essencial para realização de novos métodos que possam determinar compostos químicos de interesse de forma quantitativa precisa. Validar um método significa torná-lo confiável para que possa ser reproduzido nas mesmas condições e procedimentos realizados. O planejamento antecipado das etapas de validação é fundamental para conduzir as ações de forma efetiva e produzir resultados positivos.

Os parâmetros de validação do método foram baseados nos estabelecidos pelas Resoluções da ANVISA nº 899 e nº 166, onde verificou-se: seletividade, linearidade, intervalo de linearidade - limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) -, exatidão e precisão.

Por possuir uma vasta biblioteca de substâncias, as amostras primeiramente foram identificadas por cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC-MS) onde foram realizados os ensaios qualitativos. Para determinações quantitativas dos compostos de interesse, os ensaios foram realizados por cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama (GC-FID). Por ser uma análise quantitativa que envolve um processo complexo e novo no ambiente em que foi realizado, a validação foi de extrema importância a fim de garantir a confiabilidade do método para determinações de BTEX em água no GC-FID.

5.4.2.1 Seletividade

A seletividade foi avaliada comparando-se uma amostra branco (água ultrapura) isenta dos analitos de interesse e amostras de água ultrapura contaminadas individualmente com todos os compostos. Foram determinadas amostras contaminadas individualmente com BTEX em comparação com amostras de água ultrapura no GC-FID e no GC-MS. Para garantir a pureza dos picos cromatográficos o uso do GC-MS demonstrou que cada pico era atribuído a um só componente.

Avaliando os resultados, observou-se que nenhum interferente apresentou tempo de retenção próximo ao dos analitos, assim como não houve o aparecimento de picos sobrepostos. Desta forma, foi possível avaliar que não houve interferência das impurezas da água que podiam estar presentes nas amostras. Desta forma, foi possível estabelecer a seletividade do método.

5.4.2.2 Linearidade

A linearidade foi definida utilizando-se 5 pontos (concentrações) em triplicata, que não incluíram o ponto zero da curva evitando-se possíveis erros associados. Observada a linearidade do gráfico pôde-se obter os coeficientes da curva analítica **a** (coeficiente angular) e **b** (coeficiente linear) e o $\mathbf{r^2}$ (coeficiente de correlação) que permite verificar a qualidade da curva (CHASIN et al., 1998). Quanto mais próximo de 1,0 o coeficiente de correlação, menor a dispersão dos dados e uma correlação maior que 0,99 é considerado um critério mínimo aceitável para o ajuste ideal dos dados (ANVISA, 2003; RIBANI et al., 2004; MUKAKA, 2012; ANVISA, 2017).

Neste trabalho a quantificação dos compostos de interesse foi obtida pelo método da padronização interna. Consiste no uso de uma substância de composto e concentração conhecida, que seja similar às substâncias a serem quantificadas, com tempo de retenção próximo a elas (LIGIERO et al., 2009). Sua função é relacionar a razão das áreas obtidas no cromatograma para gerar um dado quantitativo com a concentração da amostra analisada, conforme a equação (COLLINS et al., 1997):

$$Concentração = \frac{Área\ da\ Substância}{Área\ do\ Padrão\ Interno}$$

A área da substância sempre será de concentração desconhecida, pois é o que se quer medir, a área do padrão interno possui concentração constante, pois é adicionado em mesma quantidade em todas as amostras. A razão entre as áreas fornece o quantitativo em $\mu g\ mL^{-1}$ de concentração da amostra (COLLINS et al., 1997).

A fim de verificar se os pontos da curva estavam inseridos em uma faixa linear, de 95 a 105% de variação da linha obtida no gráfico, foram realizados cálculos baseando-se na relação matemática entre a concentração e a massa das espécies de interesse. Através desses dados foi possível calcular uma estimativa a fim de verificar a viabilidade dos pontos da curva em relação às concentrações das soluções de trabalho em $\mu g\ mL^{-1}$.

Para a determinação das concentrações em amostras de água foram adquiridos 2 padrões analíticos SS EPA Volatile Organic Compounds Mix 1 (*p,o*-Xileno e outros compostos) e Mix 2 (benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m*-Xileno e outros compostos) ambos da Supelco, com concentrações conhecidas dos compostos de interesse. Objetivando determinar concentrações um pouco abaixo de 5 µg mL^{-1} e um pouco acima de 300 µg mL^{-1} para atender a faixa estabelecida pela legislação, os cálculos tomaram com base as informações do Xileno e do Benzeno, já que estes são os limítrofes dos Valores Máximos Permitidos (VMP) para água de consumo humano (BRASIL, 2017).

No decorrer dos experimentos, observou-se que a faixa de aplicação do equipamento é menor do que o máximo calculado para o Xileno (acima de 300 µg mL^{-1}). Não foi estabelecida a faixa de aplicação do equipamento, porém observou-se que o valor está entre 160 a 200 µg mL^{-1}. Assim, para manter a linearidade do método e garantir a confiabilidade das análises, as definições da curva de calibração foram calculadas para obtenção de 5 pontos na curva de calibração com concentração máxima de 155,0 µg mL^{-1}. Os resultados obtidos nos cálculos de estimativa da concentração dos pontos da curva destacam-se no Tabela 11.

Tabela 11: Prévia das concentrações calculadas para viabilidade da curva de calibração.

Pontos da Curva	Dados do Cálculo	Compostos		
		m-Xileno (MIX 2)	Benzeno (MIX 2)	*o*-Xileno (MIX 1)
Ponto 1	Concentração (µg mL^{-1})	1,20	1,16	1,97
	Massa (µg)	2,58	2,63	4,40
Ponto 2	Concentração (µg mL^{-1})	4,80	4,65	9,86
	Massa (µg)	10,32	10,51	22,00
Ponto 3	Concentração (µg mL^{-1})	36,50	35,66	50,09
	Massa (µg)	79,12	80,59	111,76
Ponto 4	Concentração (µg mL^{-1})	77,50	75,58	99,78
	Massa (µg)	167,70	170,82	222,64
Ponto 5	Concentração (µg mL^{-1})	155,00	151,17	154,99
	Massa (µg)	335,40	341,64	345,84

Usando os dados do Quadro 1 foram determinados no Microsoft Office Excel 2010 os coeficientes lineares e calculados os coeficientes de correlação de cada analito da possível curva de calibração. Os dados gerados nesses cálculos mostraram que utilizando as concentrações calculadas seria viável utilizá-las para leitura e interpretação dos dados na montagem da curva de calibração do método, conforme demonstrado no Tabela 12.

Tabela 12: Prévia dos coeficientes calculados para viabilidade da curva de calibração.

Analitos	Coeficiente Angular (**a**)	Coeficiente Linear (**b**)	Coeficiente de Correlação ($\mathbf{r^2}$)
Benzeno	9,7402	10,875	0,997
Tolueno	10,507	11,135	0,997
Etilbenzeno	10,331	20,28	0,996
m-Xileno	9,3667	17,035	0,996
p-Xileno	2,1717	0,0015	0,999
o-Xileno	2,2314	-0,0033	0,999

Para a montagem da curva de calibração para verificação da linearidade, foram utilizadas 5 amostras com concentrações distintas, com ensaios realizados em triplicata, para montagem de uma calibração (ANVISA, 2003). A Tabela 13 mostra os valores médios encontrados nas concentrações dos pontos da curva, obtidos após as determinações realizadas no GC-FID.

Tabela 13: Concentração final calculada para os pontos da curva da calibração.

Padrão MIX 2 – Concentração dos Analitos (µg mL^{-1})				
Amostra	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	*m*-Xileno
Ponto 1	1,16	1,19	1,20	1,20
Ponto 2	4,65	4,75	4,82	4,80
Ponto 3	35,66	36,46	36,92	36,50
Ponto 4	75,58	77,28	78,26	77,50
Ponto 5	151,17	154,56	156,53	155,00
Padrão MIX 1 – Concentração dos Analitos (µg mL^{-1})				
Amostra	*p*-Xileno		*m*-Xileno	
Ponto 1	1,98		1,97	
Ponto 2	9,90		9,86	
Ponto 3	50,29		50,09	
Ponto 4	100,19		99,78	
Ponto 5	155,63		154,99	

Devido a serem 2 padrões analíticos diferentes, foram elaboradas 2 curvas de calibração. Após a montagem da curva de calibração observou-se que o coeficiente de correlação obtido ficou dentro do esperado, conforme estabelece a Resolução (ANVISA, 2003). Os resultados encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14: Dados dos coeficientes da curva de calibração.

Compostos	Coeficiente angular (a)	Coeficiente linear (b)	Coeficiente de Correlação (r)
Benzeno	10,812	3,214	0,999
Tolueno	11,339	3,593	0,999
Etilbenzeno	11,132	3,897	0,999
m-Xileno	11,125	4,042	0,999

p-Xileno	10,502	1,160	0,999
o-Xileno	11,070	6,489	0,999

5.4.2.3 Intervalo de linearidade

Para calcular os intervalos de linearidade, usou-se os dados obtidos após a montagem da curva de calibração conforme descrito no ensaio de linearidade. Com a curva de calibração montada e o gráfico linear foi possível determinar os coeficientes de linearidade (***a*** e ***b***), bem como o coeficiente de correlação da curva (***r²***). Para calcular os limites foram utilizadas 2 equações.

$$LOD = 3{,}3 \times (s \div S) \qquad LOQ = 10 \times (s \div S)$$

Onde:
s: é a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear.
S: é o coeficiente angular.

Usar os parâmetros da curva analítica para calcular os limites é a maneira mais confiável estatisticamente (RIBANI et al., 2004). Assim pode-se obter os Limite de Detecção (LOD) e o Limite de Quantificação (LOQ). O limite de quantificação é um parâmetro determinado principalmente para ensaios quantitativos de impurezas e é expresso como concentração do analito na amostra.

Os resultados dos LOD e LOQ são expressos como uma concentração (μg mL^{-1}). A determinação do LOQ representa um compromisso entre a concentração, a precisão e a exatidão. Quanto menor for a concentração maior a possibilidade de erros, então se houver necessidade de maior precisão deve ser registrada uma concentração maior para o LOQ.

Através dos dados obtidos pela curva de calibração obteve-se o LOD e o LOQ conforme demonstrado na Tabela 15.

Tabela 15: Limites de detecção e quantificação dos analitos.

Composto	Limite de Detecção (LOD) (μg mL^{-1})	Limite de Quantificação (LOQ) (μg mL^{-1})
Benzeno	0,112	0,339
Tolueno	0,107	0,323
Etilbenzeno	0,109	0,329
m-Xileno	0,109	0,329
o-Xileno	1,184	3,588
p-Xileno	1,123	3,404

5.4.2.4 Precisão

As amostras de verificação da precisão e exatidão foram criadas a partir de uma solução padrão estoque nas concentrações de 439,5; 433,5; 433,5 e 434,5 μg mL^{-1} para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente. Os compostos utilizados para elaboração da solução foram: 2 compostos PA (benzeno PA, Reagen, 99,94% de pureza; e xileno xilol PA, Cromato, 99,94% de pureza) e 2 compostos HPLC (tolueno UV/HPLC, Dinâmica®, 99,96% de pureza; e etilbenzeno ReagentPlus®, Sigma-Aldrich, 99,99% de pureza).

Para determinar a precisão do método, foi utilizado o cálculo do desvio padrão relativo também conhecido como coeficiente de variação (CV), conforme equação.

$$CV\ (\%) = \frac{s}{\overline{X}} \cdot 100$$

Onde:
s: Desvio Padrão das medições da amostragem múltipla
X: Média da amostragem múltipla

Para confirmar a precisão do método foram consideradas a repetitividade e a precisão intermediária. A repetibilidade pode ser expressa pelo cálculo de estimativa do desvio padrão relativo (DPR), conforme a fórmula dada (ANVISA, 2003).

$$DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100$$

Onde:
DP: desvio padrão
CMD: concentração média determinada.

A precisão intermediária foi avaliada pela concordância dos resultados das análises realizadas no mesmo laboratório, pelo mesmo analista e com as mesmas condições ambientais em dias alternados (ANVISA, 2017). Quanto maior o número de replicatas melhor a precisão, então os ensaios foram realizados com 1 concentração em 6 repetições (ABNT, 2005). A avaliação dos resultados objetivou verificar se o método apresentou os mesmos resultados iniciais. Os cálculos para determinação da precisão intermediária seguem o mesmo realizado na repetibilidade, expressa através da estimativa do coeficiente de variação (ICH, 1995).

As 6 amostras de mesma concentração determinadas no GC-FID apresentaram os resultados demonstrados na Tabela 16, onde observa-se que houve um desvio padrão e coeficiente de variação adequado aos ensaios de precisão.

Tabela 16: Resultados da avaliação de precisão do método.

Analitos	Média (μg mL^{-1})	Desvio Padrão (μg mL^{-1})	Coeficiente de Variação (%)
Benzeno	58,566	2,098	3,58

Tolueno	58,995	2,135	3,62
Etilbenzeno	72,08	2,608	3,62
m-Xileno	38,064	1,336	3,51
p-Xileno	32,697	1,148	3,51
o-Xileno	10,616	0,366	3,45

Os resultados apresentaram o coeficiente de variação abaixo de 20%. Segundo esse resultado demonstra que o método utilizado é preciso (RIBANI et al., 2004). A fim de confirmar os dados apresentados foram realizados os cálculos de repetitividade e precisão intermediária.

O valor máximo aceitável deve ser de até 5% não se admitindo valores superiores. A repetitividade verificou as 6 amostras na intenção de avaliar a similaridade da concentração calculada com a concentração identificada. Os resultados obtidos com os testes apresentaram um desvio padrão relativo abaixo do limite máximo aceitável de 5%, admitindo-se que os ensaios de repetitividade apresentaram precisão em sua determinação (Tabela 17).

Tabela 17: Resultados dos ensaios de repetitividade.

Analitos	Desvio Padrão DP ($\mu g\ mL^{-1}$)	Concentração Média Calculada – CMD ($\mu g\ mL^{-1}$)	Desvio Padrão Relativo DPR (%)
Benzeno	2,098	43,95	4,77
Tolueno	2,135	43,35	4,92
Etilbenzeno	2,608	55,582	4,69
Xileno Total	0,950	43,45	2,18

Tendo como base que a divergência entre o coeficiente de variação dos ensaios realizados em mesmo dia possui limite de 20% para determinação da precisão de um método, foi usado o mesmo parâmetro para verificação da precisão intermediária (RIBANI et al., 2004). Os ensaios da precisão intermediária foram realizados pelo mesmo analista no dia seguinte aos ensaios de repetibilidade em horário diferente, sendo a repetibilidade realizada no período diurno e a precisão intermediária no período noturno do dia posterior. O objetivo da precisão intermediária é avaliar se o método criado fornecerá os mesmos resultados quando realizado no mesmo laboratório com algumas diferenças ambientais ou por analistas diferentes.

De acordo com os dados obtidos na Tabela 18 observa-se que o coeficiente de variação, avaliando-se os dados do 1º dia e do 2º dia de análise, apresentaram pouca variação e permaneceram dentro da faixa determinada para verificação da precisão.

Tabela 18: Resultados dos ensaios da precisão intermediária.

Analitos	Média ($\mu g\ mL^{-1}$)	Desvio Padrão ($\mu g\ mL^{-1}$)	Coeficiente de Variação (%)
Benzeno	59,740	2,702	4,52
Tolueno	60,354	2,844	4,71
Etilbenzeno	73,695	3,500	4,75
m-Xileno	38,932	1,849	4,75
p-Xileno	33,442	1,588	4,75
o-Xileno	10,858	0,507	4,67

Assim, pelos dados apresentados, observa-se que o método atende a todos os quesitos da precisão e possui uma excelente repetitividade e precisão intermediária, demonstrando assim a eficiência do método.

5.4.2.5 Exatidão

A exatidão foi verificada pela avaliação da recuperação do método (PASSAGLI; LORDEIRO, 2013). Como a verificação da exatidão foi realizada com os padrões da curva de calibração, não foi necessário realizar correção da pureza das substâncias para se avaliar a concentração dos diferentes níveis. A eficiência do método varia em função da concentração da substância obtida na matriz (água ultrapura) que pode ser isenta ou não das substâncias a serem recuperadas (RIBANI et al., 2004).

A exatidão foi calculada como porcentagem de recuperação da quantidade do analito adicionado a amostra. A exatidão foi determinada após estabelecer a linearidade e o intervalo linear, só então a especificidade do método foi verificada através dos ensaios de precisão e exatidão (RIBANI et al., 2004).

Com os dados dos pontos da curva de calibração e a concentração calculada foi possível realizar os cálculos de exatidão e assim verificar da exatidão do método, usando a fórmula 5.

$$Exatidão = \frac{concentração\ média\ experimental}{concentração\ teórica} \times 100$$

A eficiência do método varia de acordo com a concentração da substância. Devido a variação que pode ocorrer na dispersão dos resultados por interferência de baixas ou altas concentrações, a recuperação deve ser avaliada na faixa de concentração esperada para o composto de interesse (RIBANI et al., 2004). Desta forma, foram utilizados os dados obtidos

na montagem da curva de calibração para avaliar a recuperação em três diferentes concentrações, uma próxima ao limite de quantificação, outra próxima à concentração máxima permitida e a outra a média da faixa de uso do método.

Os intervalos aceitáveis de recuperação para o tipo de amostra a ser analisada estão entre 50 e 120% com precisão de até ± 15% para estabelecer a exatidão do método (MELOQUIADES et al., 2006). Conforme os dados da Tabela 19 observa-se que os cálculos de exatidão ficaram bem abaixo do intervalo aceitável, demonstrando assim a exatidão do método e da curva de calibração.

Tabela 19: Resultado dos cálculos de exatidão do método.

Analitos	Amostras	Concentração Medida (µg mL^{-1})	Concentração Calculada (µg mL^{-1})	Exatidão (%)
Benzeno	Ponto 1	4,573	4,600	-0,590
	Ponto 2	70,820	75,600	-6,320
	Ponto 3	153,059	151,200	1,230
Tolueno	Ponto 1	4,704	4,700	0,080
	Ponto 2	72,514	77,300	-6,190
	Ponto 3	156,27	154,600	1,080
Etilbenzeno	Ponto 1	5,000	4,800	4,250
	Ponto 2	74,490	78,300	-4,870
	Ponto 3	157,310	156,500	0,520
m-Xileno	Ponto 1	5,052	4,800	5,250
	Ponto 2	73,805	77,500	-4,770
	Ponto 3	155,342	155,000	0,220
p-Xileno	Ponto 1	10,144	9,900	2,460
	Ponto 2	49,041	50,290	-2,480
	Ponto 3	159,929	155,630	2,760
o-Xileno	Ponto 1	10,059	9,860	2,020
	Ponto 2	48,874	50,090	-2,430
	Ponto 3	155,630	154,990	0,410

Ao realizar os ensaios para validação do método verificou-se que os resultados apresentaram a linearidade, a precisão e a exatidão esperadas demonstrando assim sua validade. A curva de calibração apresentou um coeficiente de correlação de 0,999 e os resultados de precisão e exatidão ficaram abaixo de 5%. Isso demonstra a viabilidade do método criado para reproduzir informações confiáveis nas mesmas condições realizadas confirmando sua eficácia.

Os resultados da validação demonstraram a eficiência do método para determinações quantitativas de BTEX em água utilizando a cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama. Assim, este método possui validade para realização de ensaios no Instituto

Laboratorial Criminal do Estado de Rondônia e, portanto, eficaz para quantificação das concentrações de BTEX nas amostras de água analisadas.

5.4.3 Determinação Quantitativa

As amostras para determinação quantitativa de BTEX foram coletadas pela manhã e analisadas no mesmo dia na parte da tarde, porém as concentrações encontradas nas amostras ficaram abaixo do limite de detecção para as determinações realizadas no GC-FID. Já no GC-MS nenhuma das amostras se constatou presença de BTEX. Mesmo assim, algumas amostras analisadas no GC-FID apresentaram um teor dos compostos orgânicos, porém em concentrações abaixo do limite de detecção e estas mesmas não apresentaram picos na leitura realizada no GC-MS. O que pode demonstrar que a sensibilidade do GC-FID é maior do que a do GC-MS.

Sendo identificada esta sensibilidade maior no GC-FID, pode-se concluir que devido as amostras serem de um período de águas baixas onde o nível do lençol freático ficou bem baixo, não foram observadas concentrações detectáveis. Porém, se a coleta do período de águas altas, onde foi apenas analisada no GC-MS e foram identificadas a presença de BTEX em mais da metade das amostras, tivesse sido também possível analisar no GC-FID, seria bem provável obter as concentrações detectáveis deste período, onde o nível freático estaria mais alto e próximo aos tanques de armazenamento de combustíveis.

Logo, o ideal seria realizar mais uma coleta no período de águas altas para realizar as determinações quantitativas nos pontos que foram identificados presença de BTEX (determinação qualitativa) neste período.

Não foi possível verificar a água dos poços da região pesquisada por Forte et al. (2007), pois a pesquisa da época surtiu alguns efeitos positivos naquela região. Foi realizada uma visita e verificado que todas as residências ao redor de um raio de 50 m de distância do posto de combustível já possuem água encanada. Além disso o local onde era o posto antigamente foi alterado e feita toda a modificação estrutural para adequação às normas ambientais, minimizando assim os impactos das operações ali realizadas.

6 CONCLUSÃO

Em relação aos compostos inorgânicos o nitrato e amônio apresentaram maior concentração, sendo 73% das amostras coletadas com valor referência acima do estabelecido e que também o mesmo permitido pela Portaria nº 5/2017 e CONAMA 396/2008. Isso indica uma contaminação por esgotos domésticos que podem vir das fossas rudimentares da própria residência ou dos vizinhos, já que nos pontos coletados não havia rede de água ou esgoto.

A Lei Complementar 622 de 2016 estabelece uma distância mínima para instalação e funcionamento dos postos de combustíveis em Porto Velho de 150 m de áreas residenciais, e a pesquisa identificou postos que foram instalados depois de 2016 que estão no perímetro definido na pesquisa (50 m). Ou seja, 100% das residências coletadas estão a 50 m ou menos de distância dos postos de revenda de combustíveis, o que demonstra inadequação desses estabelecimentos em relação à determinação legislativa vigente.

Após várias avaliações, os cálculos de validação indicaram um método seguro e a curva de calibração apresentou um ótimo coeficiente de correlação, com isso, o GC-FID ficou apto a rotina analítica para esses compostos.

As amostras do período de águas altas que foram submetidas à análise qualitativa de BTEX apresentaram presença dos compostos orgânicos determinados em 28 pontos amostrais. As determinações quantitativas de BTEX, realizadas no período de águas baixas, não apresentaram concentrações detectáveis.

Os dados desta pesquisa contribuem positivamente para o desenvolvimento da cidade de Porto Velho, pois hoje, o Instituto Laboratorial Criminal de Rondônia possui plena capacidade de analisar quantitativamente casos de denúncias de contaminações por combustíveis. Além disso, os outros resultados apresentados servem como um parâmetro para demonstrar a necessidade de fornecer esgoto sanitário às residências e manter um monitoramento da qualidade do manancial subterrâneo tão utilizado pela população.

RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se para um momento futuro realizar nova coleta no período de águas altas nos pontos onde foram identificadas presença de BTEX para determinação quantitativa desses compostos averiguando suas concentrações conforme estabelecido pela Portaria nº 5/2017.

Recomenda-se ainda que seja realizado um monitoramento das águas subterrâneas da cidade de Porto Velho para averiguação de possíveis contaminações no período de águas altas. Espera-se que com os dados desta pesquisa o órgão ambiental responsável perceba a importância de monitorar essas regiões e cumpra o estabelecido em lei para manter a qualidade da água do lençol subterrâneo que abastece tantas casas em Porto Velho – RO.

Com os resultados desta pesquisa, recomenda-se que o órgão ambiental competente faça cumprir a lei para autorização nas instalações de novos PRCs mantendo as distâncias das residências preconizadas pela legislação vigente.

Ressalta-se também a importância da canalização e tratamento dos esgotos sanitários da cidade a fim de reduzir a contaminação por nitrato e amônio.

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. NBR ISSO-IEC nº 17.025, 2005.

ALABURDA, J.; NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. Revista Saúde Pública, v. 32, n. 2, p. 160-165, Abr. 1998.

ALVES, M. H. **Modelo conceitual hidrogeológico do sistema aquífero poroso na área urbana e de expansão de Porto Velho, Rondônia**. 149 f, 2016. Dissertação (Núcleo de Ciências Exatas e da Terra – Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente), Universidade Federal e Rondônia, Porto Velho - RO, 2016.

ANP. Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. **Consulta Postos Web**. Nov. 2017. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/distribuicao-e-revenda/revendedor/combustiveis-automotivos-1/consulta-posto-web>. Acesso em: 01 maio 2018.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. ISSN 1983-5884. p. 265, Rio de Janeiro/RJ, 2018.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899 de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Brasil, 2003.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 166 de 24 de julho de 2017. DOU. Nº 141. Jul. 2017.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899 de 29 de maio de 2003. Brasil, 2003.

AZEVEDO, R. P.; Uso de água subterrânea em sistema de abastecimento público de comunidades na várzea da Amazônia central. **Acta Amazonica.** v. 36, p. 313-320, 2006.

BERTOLO, R. Reflexões sobre a classificação e as características químicas da água mineral envasada do Brasil. XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2006.

BEZERRA, P. G.; CELINO, J. J.; GARCIA, K. S.; OLIVEIRA, M. R. Indicadores geoquímicos de contaminação por compostos orgânicos voláteis em águas subterrâneas da Bacia do Rio Lucaia, Salvador, Bahia. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 42, n. 1, p. 238-244, 2012.

BHERING, D. L.; BRITO, F. V.; OLIVEIRA, A. S.; NEVES, H. C.; AZEVEDO, J. A. T.; REIS, S. M.; MACHADO, M. C. S.; AZEVEDO, G. C.; CARVALHAES, G. K. Estudo da contaminação de águas subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Anais: Salvador - BA, 2005.

BITTENCOURT, B. Os tanques abaixo do solo são de aço carbono e tem capacidade para até 30 mil litros! Revista Superinteressante. 18 abr. 2011. Disponível em: <https://super.abril.com.br/mundo-estranho/como-funciona-um-posto-de-gasolina/>. Acesso em: 27 Out. 2019.

BOUCHARD, D. C.; WILLIAMS, M. K.; SURAMPALLI, R. Y. Nitrate contamination of Groundwater: sources and potential health effects. **Journal AWWA**. v. 84, n. 9, p. 85-90, 1992.

BRASIL. Resolução nº 899 de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos. Brasília: **Agência Nacional de Vigilância Sanitária** (ANVISA), 2003.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. Resolução nº 396 de 03 de abril de 2008. **Diário Oficial da União**. Brasília/DF, Abr. 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS. Brasília: Funasa, p. 112, 2014.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília/DF, Set., 2017.

BRASIL POSTOS. Você sabe como é feito um Tanque de Combustível? 14 fev. 2018. Disponível em: <https://www.brasilopostos.com.br/noticias/equipamentos/tanque/voce-sabe-como-e-feito-um-tanque-de-combustivel-assista-ao-video/>. Acesso em: 27 Out. 2019.

BRAUN, A. Água contaminada – contaminação de águas subterrâneas por postos de combustíveis. 2015. Disponível em: <http://www.qlab.com.br/agua-contaminada-contaminacao-de-aguas-subterraneas-por-postos-de-combustiveis/>. Acesso em: 22 fev. 2017.

CAMP, T. R. **Water and Its Impurities**. Reinhold: New York/NY, 1963.

CAMPOS, J. C. V.; MORAIS, P. R. C.; SCANDOLARA, J. E. Diagnóstico preliminar da qualidade da água subterrânea através da condutividade elétrica e pH – Municípios de Campo Novo e Buritis, estado de Rondônia, Brasil. **Revista Águas Subterrâneas**. Set. 2000.

CAMPOS, J. C. V.; REIS, M. R. Avaliação hidrogeológica da área urbana do município de Ariquemes – Rondônia. Anais: XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 2002.
CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Guia nacional de coleta e preservação de amostras. 216 p. Brasília/DF, 2011.

CETESB. Relatório de Qualidade das Águas Superficiais. Apêndice D – Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade. CETESB. 29 Abr. 2014.

CETESB. Vanádio e seus compostos. FIT – Ficha de Informação Toxicológica. Nº CAS: 7440-62-2 (vanádio metálico), 2017.

CHASIN, A.M.; NASCIMENTO, E. S.; NETO, L. M. R.; SIQUEIRA, M. E. P. B.; ANDRAUS, M. H.; SALVADOR, M. C.; FERNÍCOLA, N. A.G.; GORNI, R.; SALCEDO, S. Validação de métodos em análises toxicológicas: uma abordagem geral. **Rev. Bras. Toxicol.** v.11, n.1, p.1-6, 1998.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Ed. Interciência. 606 p. Rio de Janeiro/RJ, 2000.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S.; **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 7ª ed., UNICAMP: Campinas, 1997.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 273 de 29 de novembro de 2000. Estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição. **Diário Oficial da União**: Brasília/DF, 2000.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 319 de 04 de dezembro de 2002. Dispõe sobre prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços. **Diário Oficial da União**: Brasília/DF, 2002.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 396 de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. **Diário Oficial da União**: Brasília/DF, 2008.

COSTA FILHO, W. D.; GALVÃO, M. J. T. G.; LIMA, J. B.; LEAL, O. Noções Básicas dobre Poços Tubulares – Cartilha Informativa. Serviço Geológico do Brasil (CPRM). Ago. 1998.

COSTA, C. L.; LIMA, R. F.; PAIXÃO, G. C.; PANTOJA, L. D. M. Avaliação da qualidade das águas subterrâneas em poços do estado do Ceará, Brasil. Semina: Ciências Biológicas e da Saúde, Londrina, v. 33, n. 2, p. 171-180, 2012.

COSTA Jr., W. A. **Dinâmica dos elementos-traço no Rio Madeira e tributários de Rondônia.** 2017. Dissertação (Programa de Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente), Universidade Federal de Rondônia – UNIR, Porto Velho/RO, Nov. 2017.

CRESPIM, R. C. S. **Qualidade das Águas Subterrâneas Rasas: Estudo de caso no Distrito de Icoaraci – PA.** 2017. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos), Universidade Federal do Pará – UFPA, Belém/PA, 2017.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E.; **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**. 21ª ed., Centennial Edition, 2005.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. Interciência, Rio de Janeiro-RJ, 2018.

FENSTERSEIFER, M. L. A. **Determinação de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos em águas subterrâneas coletadas próximas a postos de combustível.** 2010. Monografia (Química Industrial), UNIVATES. Lajeado, Dez., 2010.

FERREIRA, A. N. P.; LIMA, C. F.; CARDOSO, F. B. F.; KETTELHUT, J. T. Águas Subterrâneas: Um recurso a ser conhecido e protegido. Brasília-DF, 2007. Ministério do Meio Ambiente - MMA. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. **ABAS – Associação Brasileira de Águas Subterrâneas**. Brasília/DF, 2007.

FISPQ – Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico. Solvente: Xileno. **Química Credie**. Manaus/AM, Jan. 2012.

FREDDO, V. J. F. **Qualidade das águas subterrâneas rasas do aquífero Barreiras: Estudo de caso em Benevides-PA.** 2018. Dissertação (Recursos Hídricos), Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Águas Subterrâneas**. Água Sustentável: São Paulo – SP, 2017.

FREITAS, E. V. C.; BARRETO, F. M. S.; ALENCAR NETO, M. F.; CAVALCANTE, R. M. Avaliação do uso da cromatografia gasosa para detecção de hidrocarbonetos monoaromáticos na água subterrânea na região norte do município de Fortaleza (CE). **ABAS – Associação Brasileira de Águas Subterrâneas**. 30(2), Fortaleza, 2016.

FOSTER, S. 1993. Determinação do risco de contaminação das águas subterrâneas: um método baseado em dados existentes. Instituto Geológico, São Paulo. 1993.

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, 2007.

G1 RIO. Morre menina que caiu em poça de gasolina em Duque de Caxias. **Portal G1 Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro-RJ, 23 Maio 2019. Disponível em: < https://g1.globo.com/rj/rio-de-janeiro/noticia/2019/05/23/morre-menina-que-caiu-em-poca-de-gasolina-em-duque-de-caxias.ghtml>. Acesso em: 19 Ago. 2019.

GASPAROTTO, F. A. **Avaliação Ecotoxicológica e Microbiológica da água de nascentes urbanas no município de Piracicaba-SP.** 2011. Dissertação (Biologia na Agricultura e no Ambiente) Universidade de São Paulo. Piracicaba/SP, p. 90. 2011.

GEBARA, S. S.; RÉ-POPPI, N.; NASCIMENTO, A. L. C. S. Métodos para análises de HPA e BTEX em águas subterrâneas de postos de revenda de combustíveis: um estudo de caso em Campo Grande, MS, Brasil. **Química Nova**. v. 36, n. 7, p. 1030-1037, 2013.

GIAMPÁ, C. E. Q.; GONÇALES, V. G. Orientações para a utilização de águas subterrâneas no estado de São Paulo. In ABAS (Associação Brasileira de Água Subterrânea). 37f. set. 2005.

GIATTI, L. L.; CUTOLO, S. A. Acesso à água para consumo humano e aspectos de saúde pública na Amazônia Legal. **Ambiente & Sociedade**. v. 15, n.1, p. 93, 2012.

GLEICK, P. H.; WHITE, G. F.; Water in crisis: A guide to the world's freshwater resources. Oxford University Press: New York/NY, 1993.

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.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios da Análise Instrumental**. 6ª ed. Bookman: Porto Alegre/SC, 2009. 1055 p.

IARC. International Agency For Research on Cancer. Overall evaluations of carcinogenicity: An updating of IARC Monographs volumes 1–42. Lyon, International Agency for Research on Cancer, p. 100–106 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7), 1987.

ICH. Intenational Conference on Harminisation. Validation of Analytical Procedures: Methodology. Q2B (CPMP/ICH/281/95), 1995.

INESON, J.; PACKHAM, R. F. Contamination of water by petroleum products. **Elsevier**, p. 97-108. Amsterdam, 1967.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008, 2003.

INSTITUTO TRATA BRASIL. Ranking do Saneamento Brasileiro. São Paulo/SP, abr. 2018. Disponível em: <http://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/itb/ranking-2018/realatorio-completo.pdf>. Acesso em: 20 maio 2018.

INSTITUTO TRATA BRASIL. Ranking do Saneamento Brasileiro. São Paulo/SP, 2019. Disponível em: < http://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/Ranking_2019_-_Tabela_Final.pdf>. Acesso em: 09 dez 2019.

LAUTHARTTE, L. C.; **Avaliação da qualidade de água subterrânea no Distrito de Jaci-Paraná, Município de Porto Velho – RO.** Dissertação (Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente), Universidade Federal de Rondônia. Porto Velho/RO, 2013.

LAUTHARTTE, L. C.; HOLANDA, I. B. B.; CALADO LUZ, C.; MUSSY, M. H.; PANSINI, S.; MANZATTO, A. G.; YAMASHITA, M.; BASTOS, W. R. Avaliação da qualidade da água subterrânea para consumo humano: estudo de caso no distrito de Jacy-Paraná, Porto Velho-RO. **Águas Subterrâneas**. v. 30, n. 2, 246-260 p. 2016.

LIGIERO, C. B. P.; REIS, L. A.; PARRILHA, G. L.; BAPTISTA FILHO, M.; CANELA, M. C. Comparação entre métodos de quantificação em cromatografia gasosa: um experimento para cursos de química. **Química Nova**. v. 32, n. 5, p. 1338-1341, 2009.

LIMA, S. D.; OLIVEIRA, A. F; GOLIN, R; CAIXETA, D. S; LIMA, Z. M; MORAIS, E. B. Gerenciamento de áreas contaminadas por postos de combustíveis em Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. **Revista Ambiente Água**. v. 12, n. 2, p. 299-315, 2017.

LÔNDERO, E.; GARCIA, C. Sovergs. **Site Higienistas**, 2010. Disponível em: <http://www.sovergs.com.br/site/higienistas/trabalhos/10474.pdf>. Acesso em: 06 fev. 2019.

MACHADO, J. M. H.; COSTA, D. F.; CARDOSO, L. M.; ARCURI, A. Alternativas e processos de vigilância em saúde do trabalhador relacionados à exposição ao benzeno no Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, n. 8, v. 4, p. 913-921, 2003.

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

MIRZA, A.; EXLEY, C.; KING, A.; TROAKES, C. Aluminium in brain tissue in familial Alzheimer's disease. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**. v. 40, p. 30-36, 2017.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. 8ª ed. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1983.

MOTTA, R.; OLIVEIRA, B. 45 mil litros de óleo são retirados da Baía de Guanabara após vazamento. **Jornal R7**. Rio de Janeiro-RO, Dez., 2018. Disponível em: <https://noticias.r7.com/rio-de-janeiro/45-mil-litros-de-oleo-sao-retirados-da-baia-de-guanabara-apos-vazamento-10122018>. Acesso em: 19 Ago. 2019.

MUKAKA, M. M. A guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research. **Malawi Medical Journal**, v. 24, n. 3, p. 69-71, 2012.

OLIVEIRA, G. A.; NASCIMENTO, E. L.; ROSA, A. L. D.; LAUTHARTTE, L. C.; BASTOS, W. R.; BARROS, C. G. D.; CREMONESE, E. R.; BENT, A. Q.; MALM, O.; GEORGIN, J.; CORTI, A. M. Avaliação da qualidade da água subterrânea: estudo de caso de Vilhena-RO. **Águas Subterrâneas**. v. 29, n. 2, 213-223 p. 2015.

ONU. Organização das Nações Unidas. Agenda 2030: Objetivos para o Desenvolvimento Sustentável. New York/US, Set., 2015.

PARRON, M. P., MUNIZ, D. H. F., PEREIRA, C. M. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água. **Empresa Brasileira de Pesquisa**

Agropecuária – Embrapa Florestas. ISSN 1980-3958, Documentos 232, Colombo/PR, 2011.

PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA: 24 nov. 2008. PARÂMETROS ANALÍTICOS. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/parametros-analiticos/>. Acesso em: 06 maio 2019.

PORTO VELHO. Decreto nº 10.114 de 20 de setembro de 2002. Institui a Política, cria o Sistema de Gerenciamento e o Fundo de Recursos Hídricos do Estado de Rondônia. **Diário Oficial do Estado**. Porto Velho/RO, 2002.

PORTO VELHO. Lei Complementar nº 622 de 17 de maio de 2016. Dispõe sobre a construção de postos revendedores de combustíveis, estabelecendo a obrigatoriedade na execução de medidas preventivas de proteção ao meio ambiente e de segurança contra explosões e incêndios, e dá outras providências. Porto Velho: **Diário Oficial do Município**, 2016.

PASSAGLI, M. MARINHO, P. A.; LORDEIRO, R. A. **Validação de Métodos Químicos**: Toxicologia Forense (Teoria e Prática). Série: Tratado de Perícias Criminalísticas. 4ª ed. 2013.

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.

ROCHA, O. G. F.; LIMA, E. M.; OLIVEIRA, A. S.; REIS, F. A.; LEITE, E. M. A. Teores de estrôncio sérico em pacientes portadores de insuficiência renal crônica em tratamento hemodialítico. **Jornal Brasileiro de Nefrologia**. v. 17, n. 1, p. 15-21, 2005.

RODRIGUES, E. R. D.; HOLANDA, I. B. B.; CARVALHO, D. P.; BARNARDI, J. V. E.; MANZATTO, A.G.; BASTOS, W. R.; Distribuição espacial da qualidade da água subterrânea na área urbana da cidade de Porto Velho, Rondônia. **Scientia Amazonia**. v. 3, n. 3, 97-105 p., 2014.

RODRIGUEZ, H. Como funciona um posto de combustível? Revista Quatro Rodas. 20 fev. 2017. Disponível em: <https://quatrorodas.abril.com.br/auto-servico/como-funciona-um-posto-de-combustivel/>. Acesso em: 27 Out. 2019.

SANTOS, R. A. **Hidrogeoquímica das Águas Subterrâneas do Município de Iraquara, Bahia**. 2011. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências), Universidade Federal da Bahia. Bahia/BA, 2011.

SCHRAUZER, G.N. Lithium: Occurrence, Dietary Intakes, Nutritional Essentiality. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 21, n. 1, p. 14–21, 2002.

SEDAM. Secretaria do Estado de Desenvolvimento Ambiental de Rondônia. Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado de Rondônia – Relatório Final. Curitiba/PR, Jan., 2018.

SIAGAS. Sistema de Informações de Águas Subterrâneas. **Serviço Geológico do Brasil (CPRM)**. Disponível em: <http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/index.php >. Acesso em: 16 maio 2019.

SILVA, A.C. Estudo da contaminação do lençol freático através da integração de técnicas geoquímicas e geofísicas em Ji-Paraná – RO. Rio Claro: 2008. Tese (Doutorado em

Geociências e Meio Ambiente), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 2008.

SILVA, D. D.; MIGLIORINI, R. B.; SILVA, E. C.; LIMA, Z. M.; MOURA, I. B. Falta de saneamento básico e as águas subterrâneas em aquífero freático: região do Bairro Pedra Noventa, Cuiabá (MT). **Eng Sanit Ambient**. v.19 n.1 43-52 p. jan./mar. 2014.

SILVA, F. G. Gestão de áreas contaminadas e conflitos ambientais: o caso da cidade dos Meninos. 110 f, 2007. Dissertação (Ciências em Planejamento Energético - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia), Universidade Federal do Rio de Janeiro/Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, R. C. A.; ARAÚJO, T. M. Qualidade da água do manancial subterrâneo em áreas urbanas de Feira de Santana (BA). **Ciência & Saúde Coletiva**. v. 8, n. 4, p. 1019-1028, 2003.

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 consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**. 18 (6), Rio de Janeiro/RJ. Dez, 2002.

SILVERTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 3ª ed. Guanabara: Rio de Janeiro, 1987.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed., Cenegage Learning: São Paulo/SP, 2008. 1124 p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed. norte-americana. Thomson, 2011. 1026 p.

SOUZA, B. P.; LEITE, A. G.; DIAS, B. L. Postos Revendedores de combustíveis e a contaminação de águas subterrâneas – prevenção de riscos e programa de automonitoramento ambiental no Estado do Tocantins. **Revista Científica do ITPAC**. v. 4, n. 2, p. 4-9, 2011.

STACCIARINI, I. STJ condena Petrobras e Brazuca por contaminação de água com combustível. **Correio Braziliense**. Brasília/DF, Dez., 2015.

SUGIMOTO, L. Sensores detectam e monitoram contaminação de águas subterrâneas. **Jornal da UNICAMP**. 274º ed. Campinas/SP, 2004.

VASCONCELOS, M. B. Poços para captação de águas subterrâneas: revisão de conceitos e proposta de nomenclatura. In: XVIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2014, Belo Horizonte. Anais... Belo Horizonte: ABAS, 2014. 12p.

[1]WHO, World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. 4ª ed., **Library Cataloguing**, 2011.

[2]WHO, World Health Organization. Nitrate and nitrite in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. **World Health Organization**. WHO/HSE/AMR/07.01/16/Rev/1, p. 31, 2011.

[3]WHO, World Health Organization. Molybdenum in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. **World Health Organization**. WHO/SDE/WSH/03.04/11/Rev/1, p. 18, 2011.

[4]WHO, World Health Organization. Selenium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. **World Health Organization**. WHO/HSE/WSH/10.01/14, p. 22, 2011.

WHO, World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. 4ª ed. Incorporating, 1º Addendum, **Library Cataloguing**, p. 631, 2017.

APÊNDICE

FORMULÁRIO DE COLETA DE DADOS NAS RESIDÊNCIAS

QUESTIONÁRIO

CÓDIGO DA AMOSTRA: _____

LAT/LONG: _____

Nome do Responsável: _____

Telefone: (___) _____-_____

Endereço: _____

Bairro: _____ CEP: _____

1. Qual a profundidade do poço?

_____

2. Como é feita a retirada da água do poço?

Bomba ( ) Manual ( ) Outra ( ) Qual?_____

3. Há quanto tempo o posto de gasolina está instalado no local?

_____

*Distância aproximada da residência para o posto:

_____

*Como foi retirada a Amostra?

Direto do poço manualmente ( ) Direto do poço pela bomba ( )

Da torneira mais próxima ao poço ( ) Da torneira/caixa d'água ( )

TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO – TCLE

Baseado nas diretrizes contidas na Resolução do Conselho Nacional de Saúde nº 466/2012.

Prezado (a) Senhor (a),

Esta pesquisa é sobre contaminação das águas subterrâneas por BTEX proveniente de postos de combustíveis na área urbana do município de Porto Velho – RO, e está sendo desenvolvida pela Pesquisadora Vivian Azevedo Ribeiro do Curso de Pós-graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente – PGDRA da Universidade Federal de Rondônia – UNIR, sob orientação do Prof. Dr. Wanderley Bastos.

Os objetivos do estudo são investigar se as águas dos poços de abastecimento de água das residências localizadas ao redor dos postos de combustíveis estão sendo contaminadas pelas operações realizadas nos estabelecimentos e apresentar aos moradores e aos donos dos postos medidas que devem ser tomadas para evitar esse problema que afeta a sociedade. A finalidade deste trabalho é contribuir para que s órgãos competentes realizem o monitoramento da qualidade de água no município de Porto Velho gerando mudanças positivas no setor e trazendo melhoria para a qualidade de vida dos habitantes da cidade.

Solicitamos a sua colaboração para responder o questionário que será apresentado pela pesquisadora e liberar a coleta de amostras de água proveniente do poço localizado em sua residência, o tempo de coleta de dados e amostra não excederá 30 minutos para que não afete sua rotina normal. Solicitamos também sua autorização para apresentar os resultados deste estudo em eventos científicos e publicar em revista científica nacional e/ou internacional. Por ocasião da publicação dos resultados, seu nome será mantido em sigilo absoluto. Informamos que essa pesquisa será realizada da melhor forma possível e no dia marcado para que não cause constrangimentos e nem desconfortos em sua rotina normal e todos os cuidados serão tomados para que seja dado o retorno dos resultados obtidos e estaremos sempre abertos a sugestões. Esclarecemos que sua participação no estudo é voluntária, e, portanto, o (a) senhor (a) não é obrigado (a) a fornecer as informações e/ou colaborar com as atividades solicitadas pela Pesquisadora. Caso decida não participar do estudo, ou resolver a qualquer momento desistir do mesmo, não sofrerá nenhum dano ou prejuízo. Os pesquisadores estarão à sua disposição para qualquer esclarecimento que considere necessário em qualquer etapa da pesquisa.

O Comitê de Ética e Pesquisa responsável pela avaliação deste projeto é o CEP-UNIR, localizado na Avenida Presidente Dutra, 2965, Campus José R., Centro, Porto Velho-RO. CEP: 78.000-000. Telefone de Contato: (69) 1182-2111. E-mail: cepunir@yahoo.com.br.

_____

Assinatura da pesquisadora responsável

Considerando, que fui informado (a) dos objetivos e da relevância do estudo proposto, de como será minha participação, dos procedimentos e riscos decorrentes deste estudo, declaro o meu consentimento em participar da pesquisa, como também concordo que os dados obtidos na investigação sejam utilizados para fins científicos (divulgação em eventos e publicações). Estou ciente que receberei uma via desse documento.

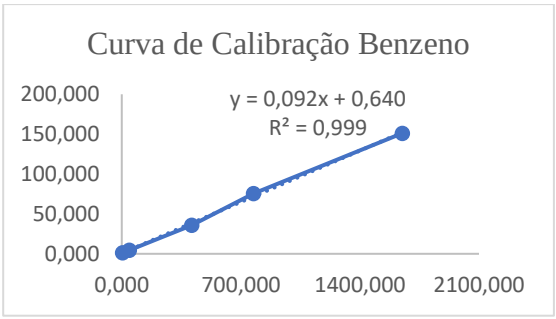
Porto Velho, _____ de _____ de 20_____.

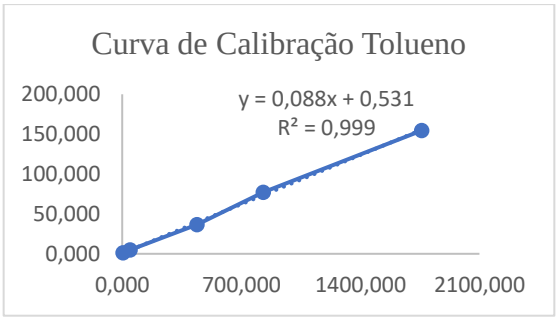
_____

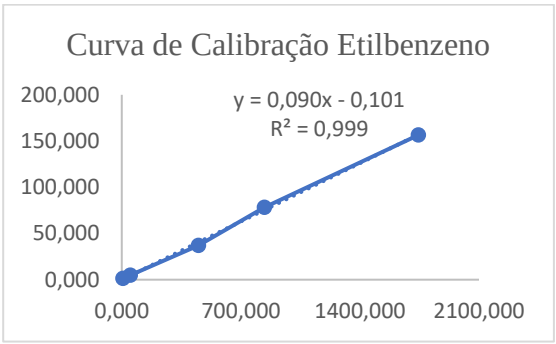
Assinatura da participante ou responsável legal

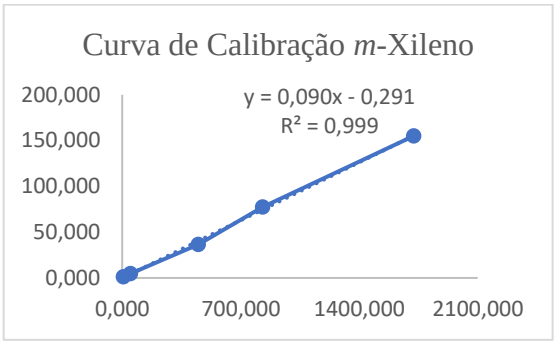
Contato com o Pesquisador (a) Responsável:
Caso necessite de maiores informações sobre o presente estudo, favor ligar para o (a) pesquisador (a). Telefone de contato: (69) 99271-0935 - E-mail: vivianazevedo.r@gmail.com, ou para localizar no Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente ou Laboratório de Biogeoquímica, localizados na Universidade Federal de Rondônia (UNIR) – Endereço: BR 364 Km 9,5 sentido Rio Branco – Porto Velho/RO - Zona Rural.

Curvas de Calibração do Padrão MIX 2 (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, *m*-Xileno).

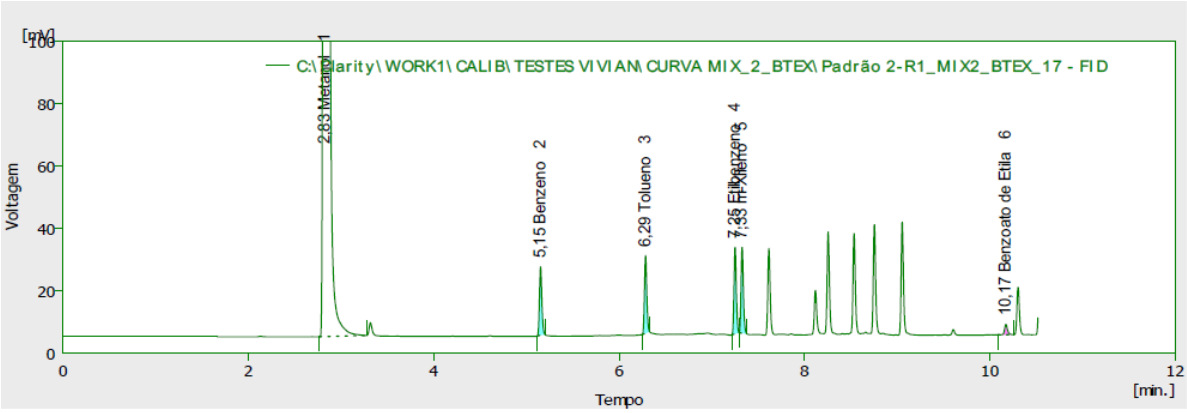




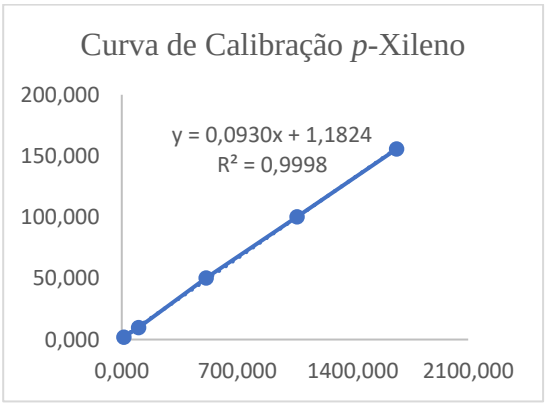


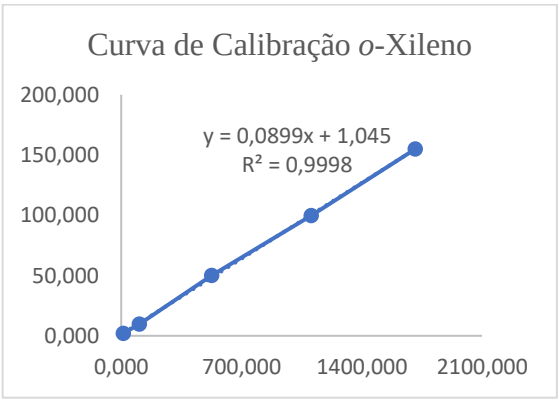


Cromatograma da curva de calibração MIX 2 (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, *m*-Xileno).

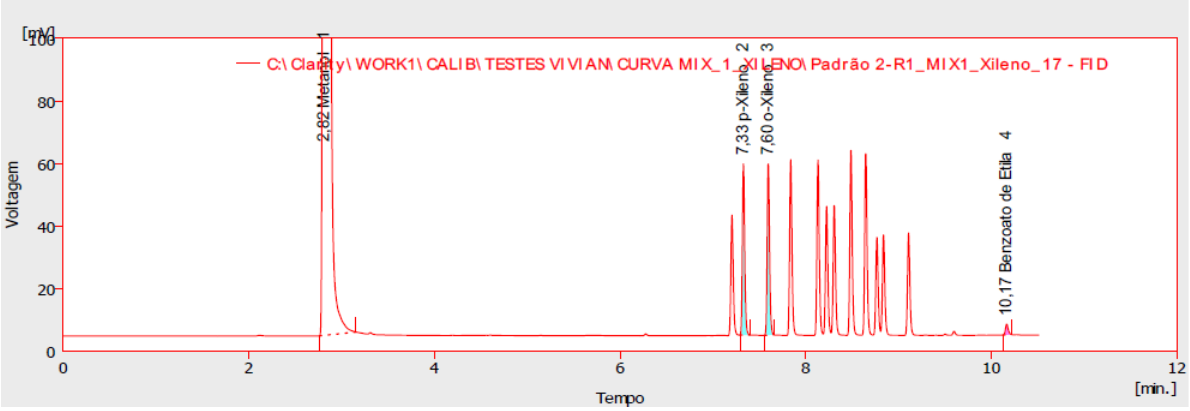


Curva de Calibração Padrão MIX 1 (*p*-Xileno, *o*-Xileno).

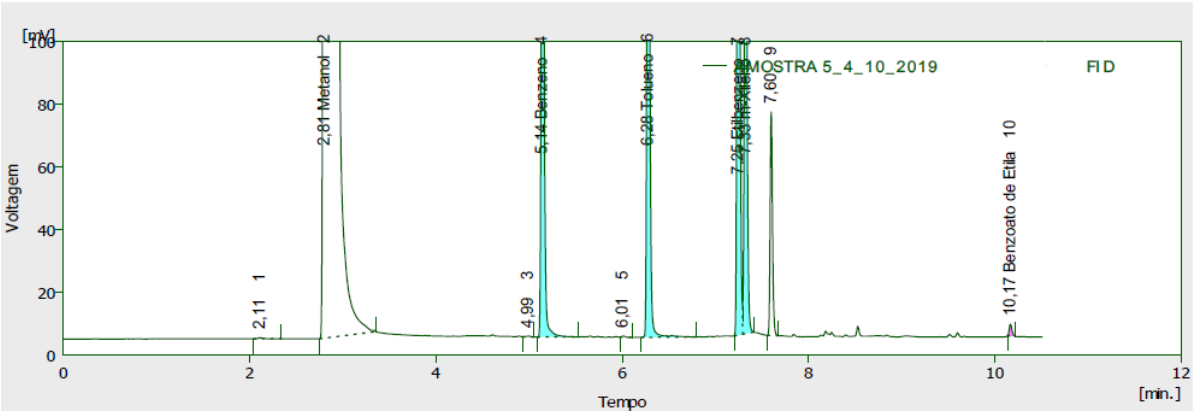




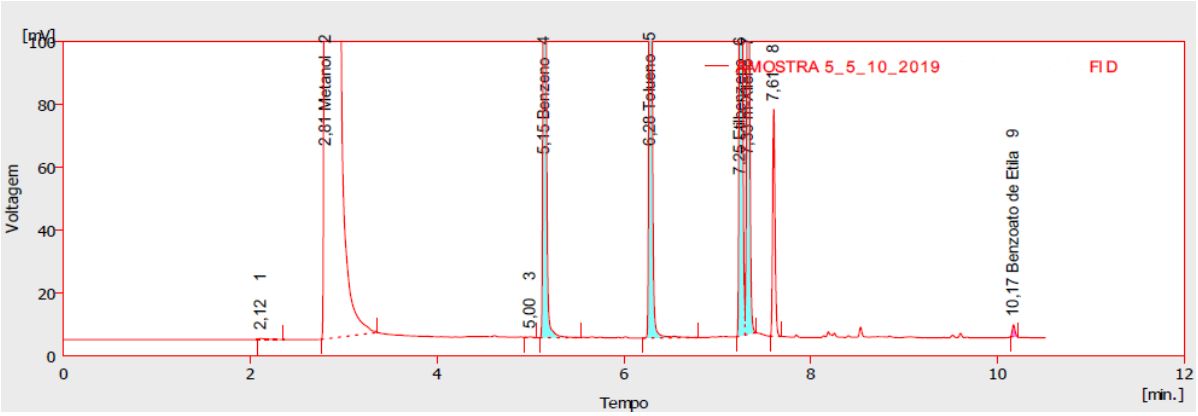
Cromatograma da curva de calibração MIX 1 (*p*-Xileno, *o*-Xileno).



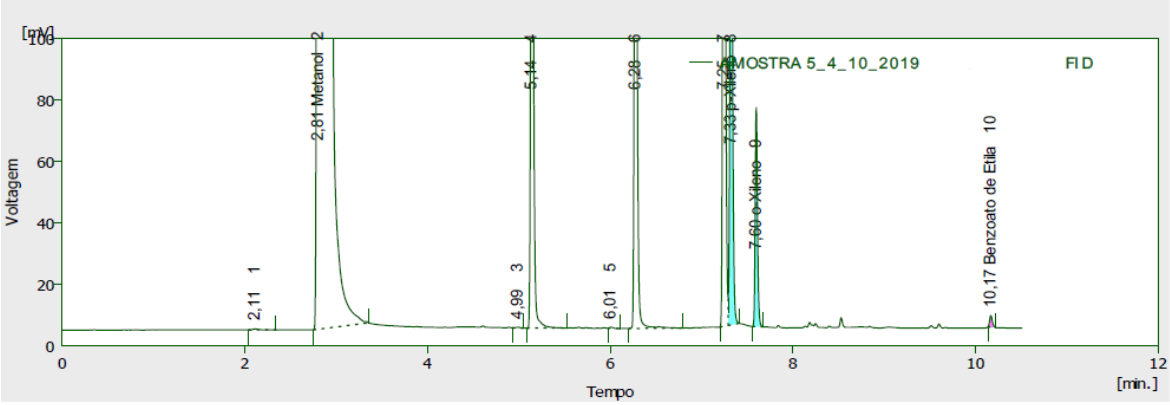
Cromatograma da Análise de Precisão (5ª Replicata) – 1º Dia (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, *m*-Xileno).



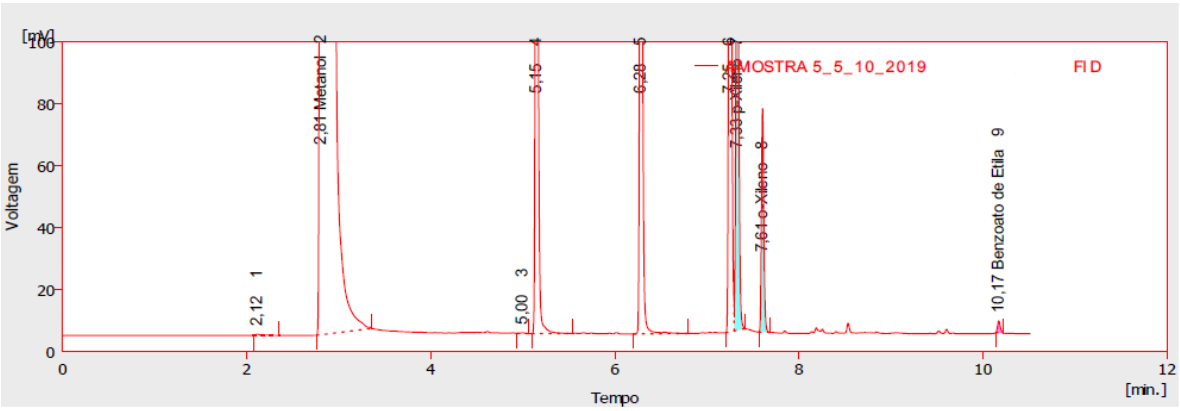
Cromatograma da Análise de Precisão (5ª Replicata) – 2º Dia (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, *m*-Xileno).



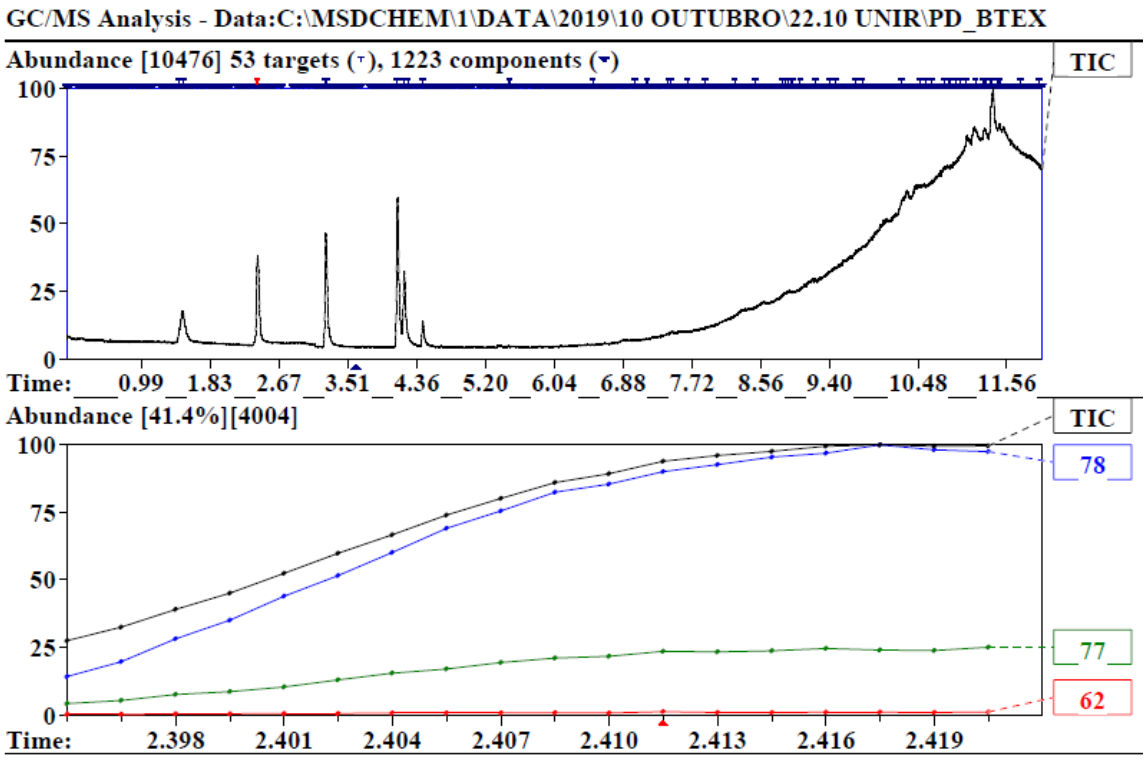
Cromatograma da Análise de Precisão (5ª Replicata) – 1º Dia (*p*-Xileno, *o*-Xileno).

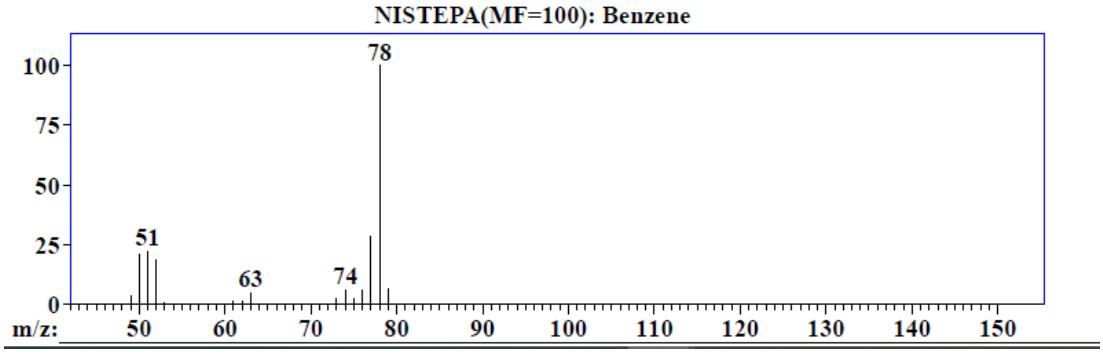


Cromatograma da Análise de Precisão (5ª Replicata) – 2º Dia (*p*-Xileno, *o*-Xileno).

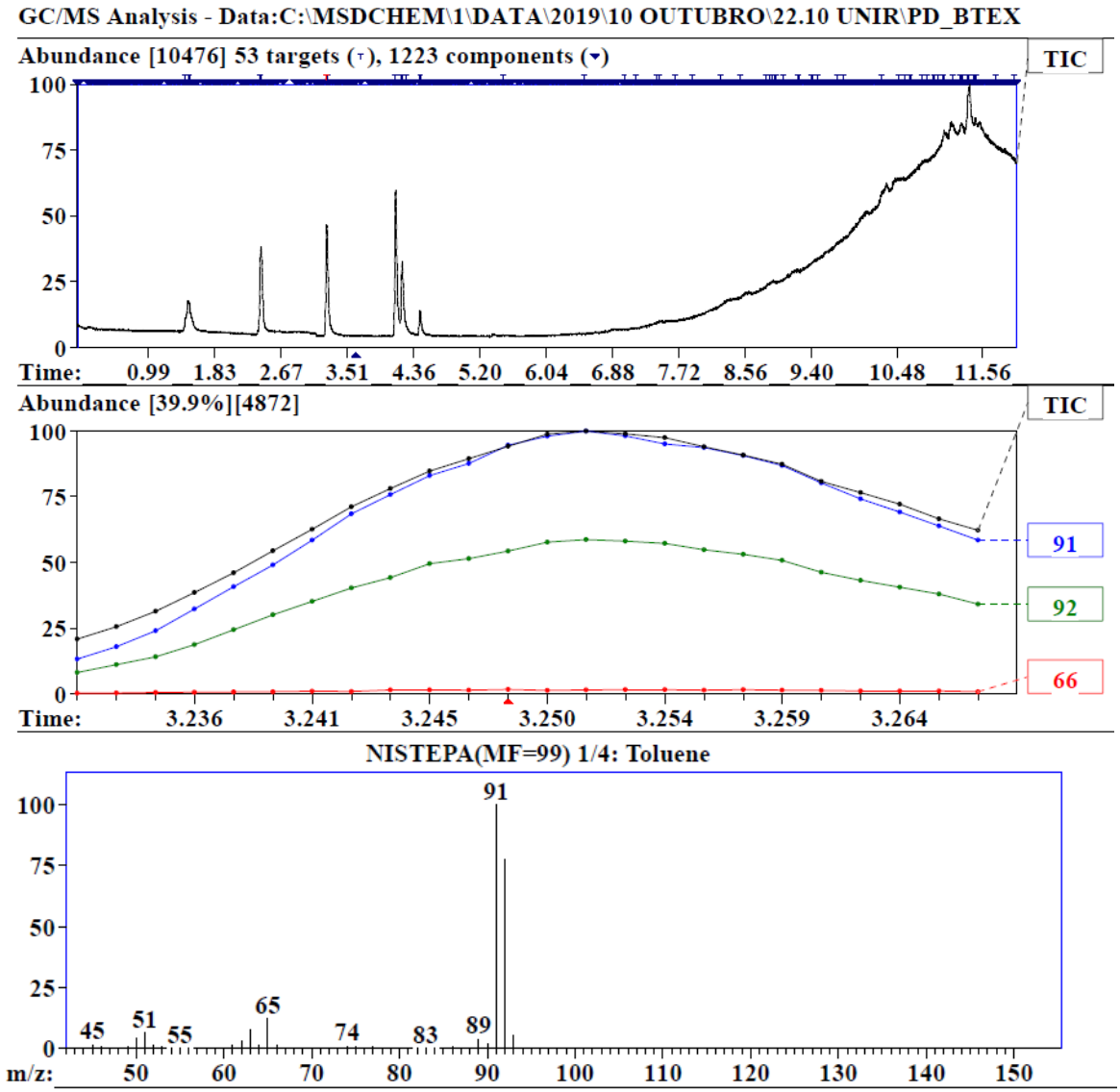


GC-MS Benzeno

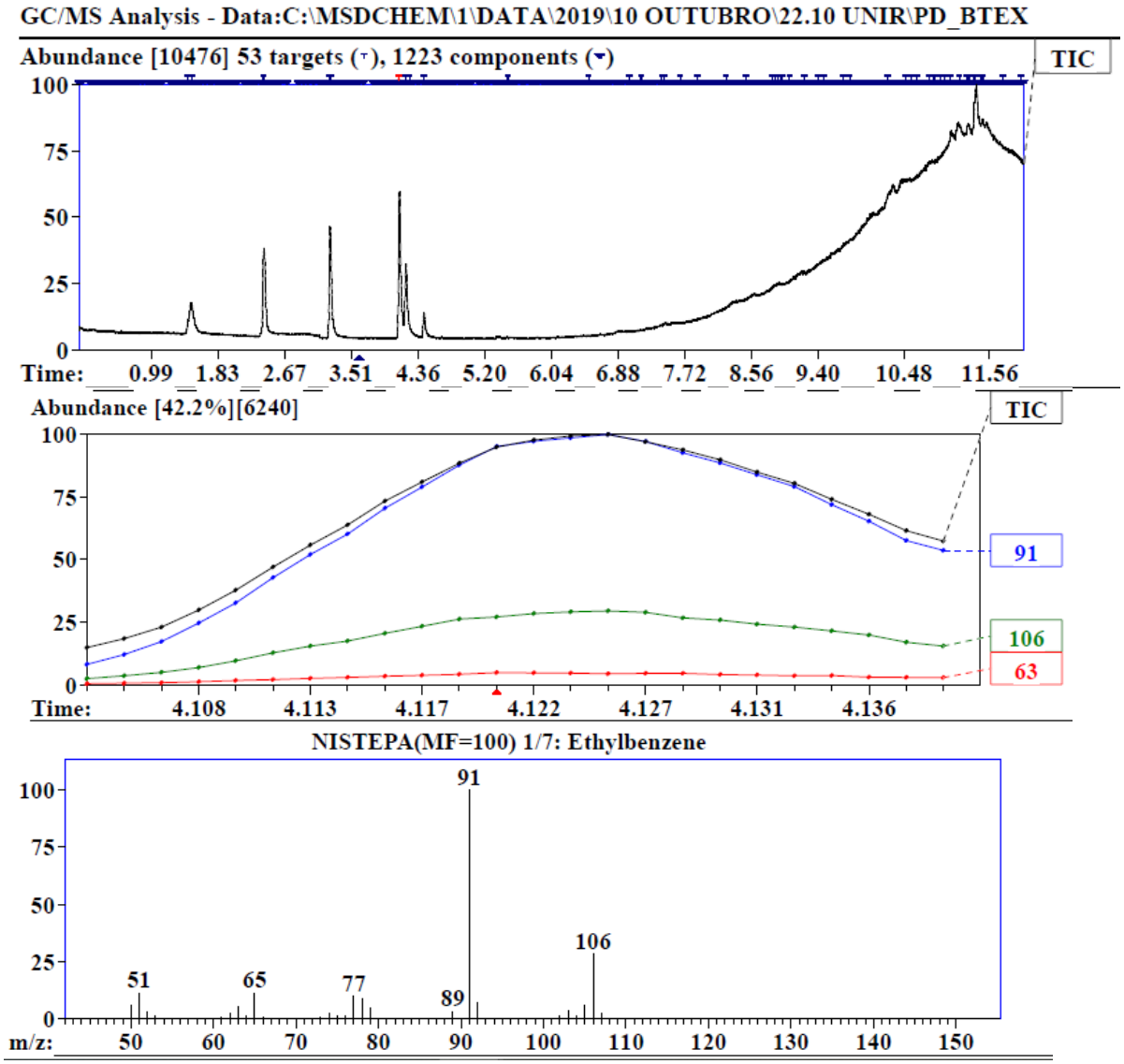




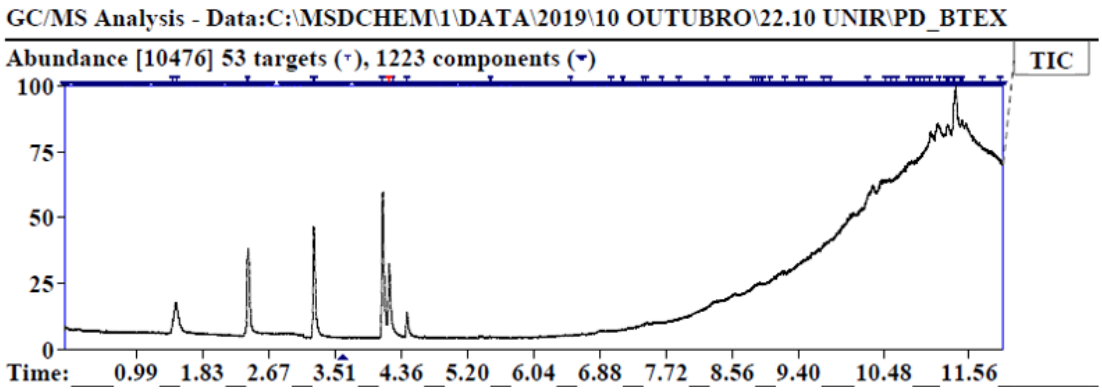
GC-MS Tolueno

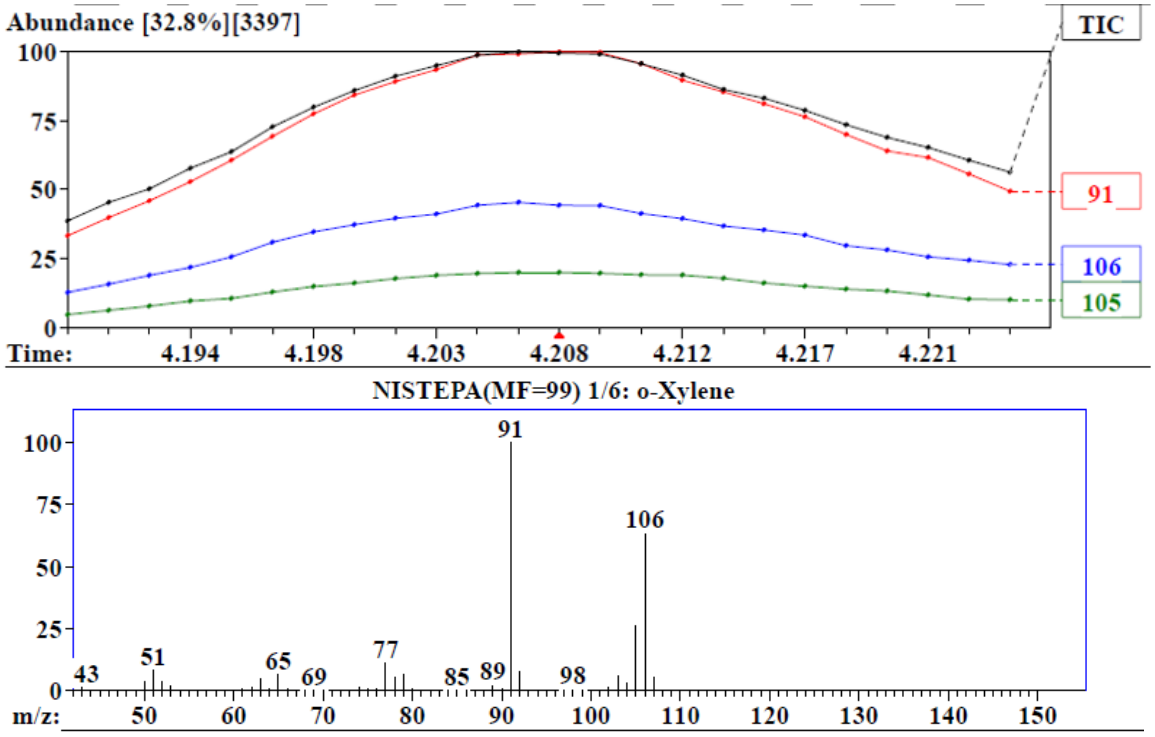


GC-MS Etilbenzeno

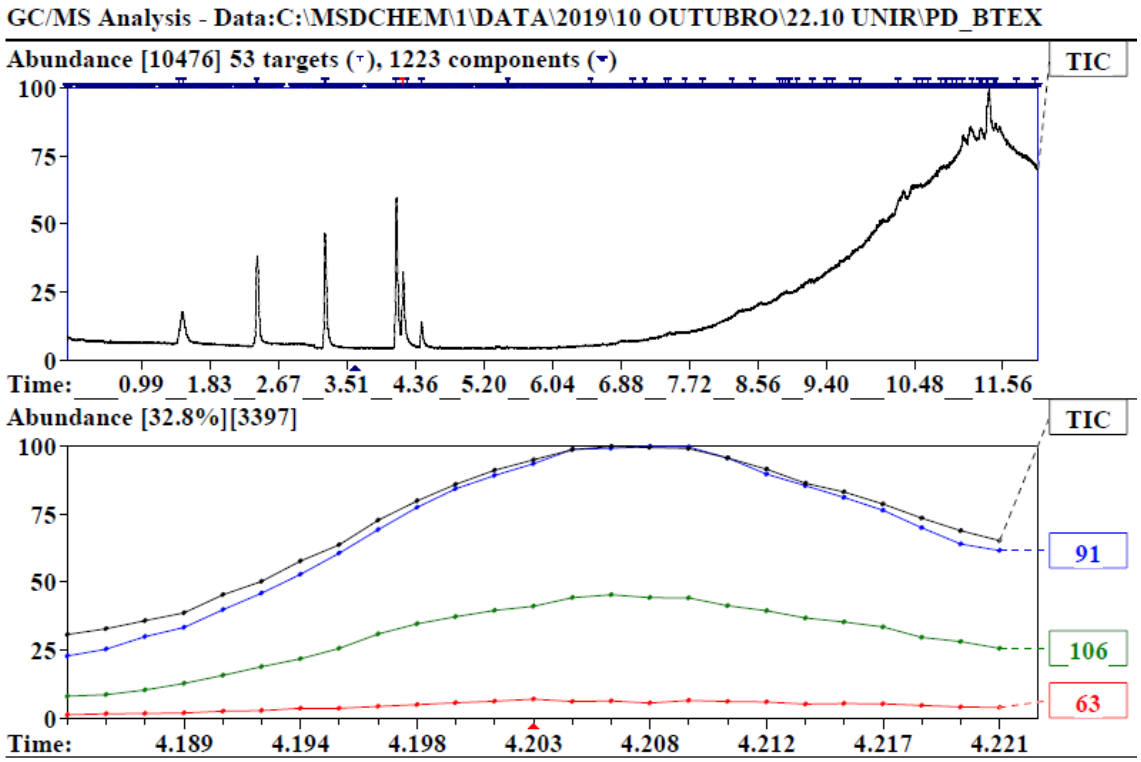


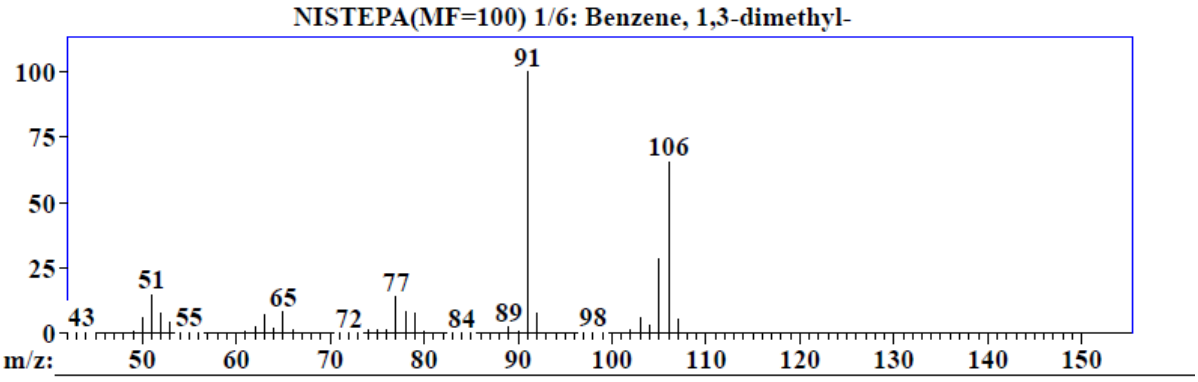
GC-MS *o*-Xileno



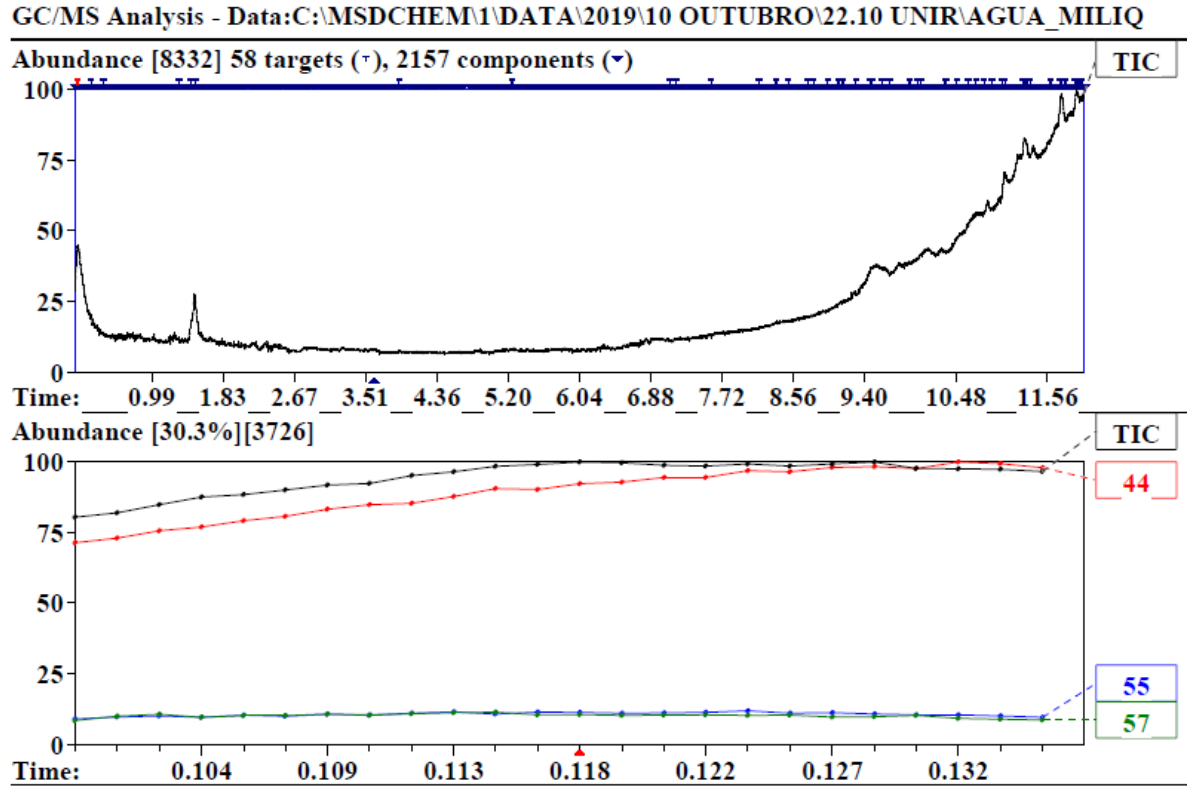


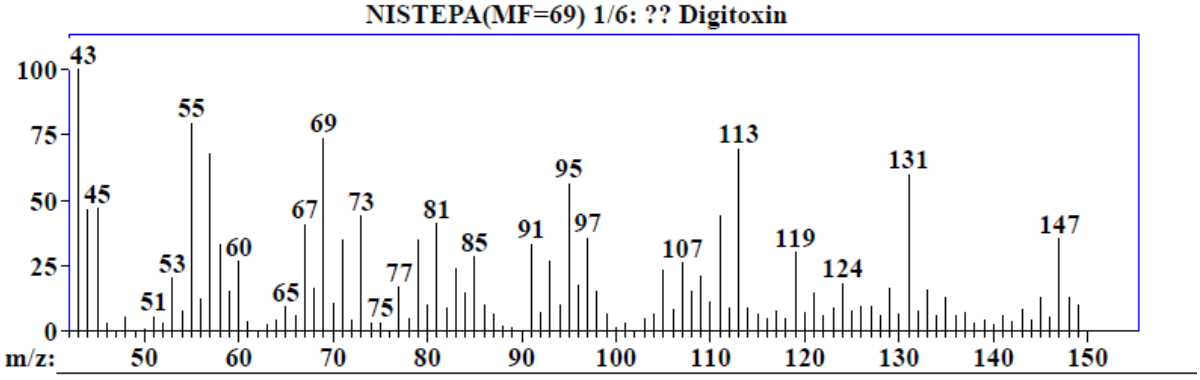
GC-MS *p,m*-Xileno





GC-MS Amostra Branco (controle)





ANEXO

PARECER DO COMITÊ DE ÉTICA E PESQUISA (UNIR)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE RONDÔNIA - UNIR

PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP

DADOS DO PROJETO DE PESQUISA

Título da Pesquisa: CONTAMINAÇÃO DA ÁGUAS DE SUBSUPERFÍCIE POR BTEX PROVENIENTE DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS NA ÁREA URBANA DO MUNICÍPIO DE PORTO VELHO - RO

Pesquisador: VIVIAN AZEVEDO RIBEIRO

Área Temática:

Versão: 2

CAAE: 82891817.2.0000.5300

Instituição Proponente: Universidade Federal de Rondônia - UNIR

Patrocinador Principal: Universidade Federal de Rondônia - UNIR

DADOS DO PARECER

Número do Parecer: 2.631.577

Situação do Parecer:
Aprovado

Necessita Apreciação da CONEP:
Não

PORTO VELHO, 02 de Maio de 2018

Assinado por:
Edson dos Santos Farias
(Coordenador)

Endereço: Avenida Presidente Dutra, 2965 campus José R.
Bairro: Centro **CEP:** 78.000-000
UF: RO **Município:** PORTO VELHO
Telefone: (69)1182-2111 **E-mail:** cepunir@yahoo.com.br

AUTORIZAÇÃO DO ÓRGÃO AMBIENTAL (SECRETARIA DO ESTADO E DO DESENVOLVIMENTO AMBIENTAL – SEDAM/RO)

GOVERNO DO ESTADO DE RONDÔNIA
SECRETARIA DE ESTADO DO DESENVOLVIMENTO AMBIENTAL – SEDAM
COORDENADORIA DOE RECURSOS HÍDRICOS

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA REALIZAÇÃO DA PESQUISA

Nº 02/2017

O Secretário de Estado de Desenvolvimento Ambiental - SEDAM no uso das suas atribuições que lhe são conferidas pelo Art. 52 do Decreto nº 14.143 de 18 de março de 2009, ***autoriza*** à pesquisadora Vivian Azevedo Ribeiro, aluna de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente - PGDRA da Universidade Federal de Rondônia - UNIR, nº de matrícula 201720961, sob orientação do Professor Doutor Wanderley Rodrigues Bastos, a realizar coleta de amostras de água de subsolo para análise de hidrocarbonetos de petróleo para realização do Projeto de Pesquisa Contaminação das águas subterrâneas por BTEX proveniente de postos de combustíveis na área urbana do Município de Porto Velho – RO, que tem por objetivo primário Investigar as águas de sub-superfície em relação à presença de BTEX fazendo um mapeamento da área urbana do Município de Porto Velho de forma a verificar o teor de contaminação nas proximidades dos PRCs.

Os pesquisadores acima qualificados se comprometem a:

1. Iniciarem a coleta de dados somente após o Projeto de Pesquisa ser aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa com Seres Humanos.
2. Obedecerem às disposições éticas de proteger os participantes da pesquisa, garantindo-lhes o máximo de benefícios e o mínimo de riscos.
3. Assegurarem a privacidade das pessoas citadas nos documentos institucionais e/ou contatadas diretamente, de modo a proteger suas imagens, bem como garantem que não utilizarão as informações coletadas em prejuízo dessas pessoas e/ou da instituição, respeitando deste modo as Diretrizes Éticas da Pesquisa Envolvendo Seres Humanos, nos termos estabelecidos na Resolução CNS Nº 466/2012, e obedecendo as disposições legais estabelecidas na Constituição Federal Brasileira, artigo 5º, incisos X e XIV e no Novo Código Civil, artigo 20.

Porto Velho-RO, 29 de novembro de 2017.

Vilson de Salles Machado
Secretário de Estado do Desenvolvimento Ambiental
SEDAM