UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS HÍDRICOS

JOSÉ LUIZ LIMA DA SILVA

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA EM POÇOS NAS VIZINHANÇAS DE POSTOS APÓS 15 ANOS DA OCORRÊNCIA DE VAZAMENTO DE COMBUSTÍVEIS EM RECIFE, PERNAMBUCO

Recife

2017

JOSÉ LUIZ LIMA DA SILVA

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA EM POÇOS NAS VIZINHANÇAS DE POSTOS APÓS 15 ANOS DA OCORRÊNCIA DE VAZAMENTO DE COMBUSTÍVEIS EM RECIFE, PERNAMBUCO

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE-PE), como requisito parcial para obtenção de Grau de Mestre em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientador: Prof. Ph.D Mário Takayuki Kato

Recife

2017

Catalogação na fonte

Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S586u Silva, José Luiz Lima da.
Avaliação da qualidade da água em poços nas vizinhanças de postos após 15 anos da ocorrência de vazamento de combustíveis em Recife, Pernambuco / José Luiz Lima da Silva. – 2017.
69 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Mario Takayuki Kato.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2017.
Inclui Referências.

1. Engenharia Cívil. 2. Água subterrânea. 3. Poços tubulares contaminados. 4. BTEX. 5. HPA. 6. Atenuação natural monitorada. 7. Gestão ambiental. I. Kato, Mario Takayuki. (Orientador). II. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.) BCTG/2017-168

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

A comissão examinadora da Defesa de Dissertação de Mestrado

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA EM POÇOS NAS VIZINHANÇAS DE POSTOS APÓS 15 ANOS DA OCORRÊNCIA DE VAZAMENTO DE COMBUSTÍVEIS EM RECIFE, PERNAMBUCO

defendida por

José Luiz Lima da Silva

Considera o candidato **APROVADO**

Recife, 31 de janeiro de 2017

Banca Examinadora:

_____

Prof. Dr. Mario Takayuki Kato – UFPE

(orientador)

_____

Prof.ª Dr.ª Débora Missio Bayer – UFSM

(examinadora externa)

_____

Prof.ª Dr.ª Juliana Cardoso de Morais – IFPE

(examinadora externa)

AGRADECIMENTOS

Meu primeiro obrigado é a Deus, o que muitos podem questionar que um trabalho, na área de ciências exatas, enalteça um Ser Intangível, Imensurável, Incontrolável e Incompreendido. Logo alguém que lida com unidades, medidas, incertezas, equações e leis. É que sem Ele não haveria sentido e nem razão de ter ciência. O velho Einstein escreveria a um amigo italiano em 1925: "Deus criou o mundo com muita elegância e inteligência".

Em seguida quero agradecer de coração e alma à minha família. Ângela, minha esposa, minhas filhas Jéssica, Juliane e Joice. Quatro pilares que me apóiam a existência. Sem dúvida alguma, sem elas eu não chegaria até aqui. Meus estímulos nas horas em que sinto desanimar ou tentado a desistir, tal qual um oásis que ressuscita o peregrino perseguido pela sombra da morte. A vocês meu sincero amor.

Muito obrigado Professor Mário Kato, por ter confiado em mim, por suas orientações imprescindíveis, desde as aulas que me inspiraram, até o momento presente em que nos vemos juntos modelando o texto e adequando o conteúdo de cada parágrafo deste trabalho, que é resultado do consenso de nossas opiniões. Ao senhor que arranjou espaço na agenda apertada para se preocupar com minha Dissertação, obrigado.

Sem eles este trabalho seria impossível, sem os Técnicos do LSA não haveria trabalho, e agradeço a vocês por todo o auxílio, toda a ajuda, toda a colaboração que recebi desde o começo da pesquisa até sua conclusão.

Meus agradecimentos a todos que fazem o LSA, alunos de Mestrado, Doutorado, IC e estagiários. À equipe que compõe a Secretaria da Pós-Graduação, sempre prestativa e eficiente, desde a prova de seleção, aos documentos solicitados e atendidos, obrigado.

Aos professores que tanto enriqueceram minha vida com seus inesquecíveis ensinos. Aulas, provas, trabalhos, seminários, um exercício de amor e luz que geraram em mim um profundo sentimento de gratidão e um desejo de retribuir na sociedade tudo que vocês ensinaram nesses anos, muito obrigado.

Obrigado à Banca Examinadora, representada por tão importantes Docentes, que tiveram a gentileza e a consideração de se deslocarem de lugares distantes e compromissos

mais interessantes, para virem até aqui avaliarem e ajudarem na melhoria deste trabalho, que certamente atingirá níveis maiores a partir de suas estimadas observações.

Meu muito obrigado à Agencia Estadual de Meio Ambiente (CPRH), pela oportunidade de desenvolvimento pessoal, que inevitavelmente se refletirá no meu universo profissional. E ainda antes, quando de minhas atividades de fiscalização que motivaram este trabalho, pois a Gestão Ambiental é das tarefas mais nobres que podemos listar, entretanto, quanto chão ainda teremos de palmilhar até que todos nós nos conscientizemos de que a sustentabilidade não é um mero conceito bonito ou uma moda passageira, ela é a esperança de que esse mundo, como o conhecemos, tenha a chance de continuar existindo.

Por fim, muito obrigado a todas as pessoas que torcem por mim, e que ao longo de minha vida deram força para que eu continuasse a jornada, dentre elas o Sr. Lino e D. Gersina, meus pais, pessoas simples que se esvaíram por mim, legando-me a base da vida com seus exemplos simples de trabalho e honestidade, os dois maiores valores que podemos ambicionar. A todos vocês obrigado.

RESUMO

A utilização de poços é uma boa alternativa para a Região Metropolitana de Recife (RMR), por causa da existência de mananciais subterrâneos de boa qualidade e devido à crescente escassez de fontes hídricas superficiais nas bacias hidrográficas próximas. Contudo, certos problemas como a falta de saneamento e a presença de empreendimentos potencialmente poluidores, dentre eles os postos de combustíveis, que oferecem risco de acidentes envolvendo vazamentos, aumentam consideravelmente a consequente contaminação do lençol freático. Nesse contexto, o presente trabalho partiu do interesse de saber como se comportaram as plumas de contaminação no entorno de três postos de abastecimento, localizados na RMR. No passado, há aproximadamente quinze anos atrás, estes foram alvo de denúncias sobre vazamentos de combustíveis. Certos compostos em combustíveis como óleo diesel e gasolina, respectivamente os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), quando presentes, revelam que a água foi contaminada por petroderivados. Para esta pesquisa foram coletadas amostras de água e dados de campo de poços próximos aos três postos de combustíveis suspeitos. Foram determinadas as concentrações dos referidos hidrocarbonetos via cromatografia gasosa com espectrômetro de massa, e de parâmetros de potabilidade. Os resultados encontrados sugerem atenuação natural em todos os locais próximos dos poços analisados, uma vez que as concentrações foram mínimas ou nenhuma. De qualquer maneira, sugere-se a necessidade de trabalhos semelhantes para avaliação dos hidrocarbonetos em solos ao longo do tempo, caracterização da microbiota no processo de biodegradação anaeróbia nos poços e elaboração de textos normativos fixando exigências de monitoramento desses contaminantes para a qualidade da água consumida pela população que utiliza poços em áreas potencialmente sujeitas à contaminação por combustíveis.

Palavras chave: **Á**gua subterrânea. Poços tubulares contaminados. BTEX. HPA. Atenuação natural monitorada. Gestão ambiental.

ABSTRACT

The use of wells is a good alternative for the Metropolitan Region of Recife (RMR), due to the existence of good quality underground springs and due to the increasing scarcity of surface water sources in the nearby river basins. However, certain problems such as lack of sanitation and the presence of potentially polluting undertakings, including fuel stations, which pose a risk of accidents involving leaks, considerably increase the consequent contamination of the water table. In this context, the present study started from the interest of knowing how the contamination feathers behaved in the surroundings of three filling stations, located in the RMR. In the past, about fifteen years ago, these were the subject of complaints about fuel leaks. Certain compounds in fuels such as diesel and petrol, respectively the polyaromatic hydrocarbons (HPA) and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX), when present, reveal that the water has been contaminated by petroderivatives. For this research, water samples and field data were collected from wells near the three suspect fuel stations. The concentrations of said hydrocarbons were determined by gas chromatography with mass spectrometer, and by potability parameters. The results suggest natural attenuation at all sites near the analyzed wells, since the concentrations were minimal or none at all. Nevertheless, it is suggested the need for similar studies to evaluate hydrocarbons in soils over time, characterization of the microbiota in the process of anaerobic biodegradation in the wells and elaboration of normative texts setting the monitoring requirements of these contaminants for the quality of the water consumed By the population using wells in areas potentially subject to fuel contamination.

Key words: Subterranean water. Contaminated tubular wells. BTEX. HPA. Monitored natural attenuation. Environmental management.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tanques de armazenamento com paredes dupla e tripla..... 20

Figura 2 – Válvulas (a) e sistema de descarga selada (b)..... 20

Figura 3 – Sumps de bomba (a) e de tanque (b)..... 21

Figura 4 – Sistema de separação de água e óleo..... 22

Figura 5 - Monitor de Secas – Dezembro de 2016..... 24

Figura 6 - Posto localizado no bairro do Ipsep, Recife, PE..... 35

Figura 7 - Posto localizado no bairro do Ibura, Recife, PE..... 36

Figura 8 - Posto localizado no bairro do Cordeiro, Recife, PE..... 36

Figura 9 - Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas..... 38

Figura 10 – Detalhes da seringa e da fibra SPME..... 41

Figura 11 - Esquema de extração dos compostos BTEX..... 42

Figura 12 - Esquema de extração dos compostos HPA..... 44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Volume de combustíveis vendidos em 2015..... 17

Tabela 2 – Parâmetros do GC-MS para a determinação de BTEX..... 42

Tabela 3 – Parâmetros do GC MS para determinação de HPA..... 44

Tabela 4 – Validação do método de BTEX..... 46

Tabela 5 – Resultados das determinações de BTEX (μgL^{-1})..... 47

Tabela 6 – Resultados das determinações de BTEX (μgL^{-1})..... 47

Tabela 7 – Resultados das determinações de BTEX (μgL^{-1})..... 48

Tabela 8 – Resultados das determinações de BTEX (μgL^{-1})..... 48

Tabela 9 – Resultados das determinações de BTEX (μgL^{-1})..... 48

Tabela 10 – Resultados das determinações de BTEX (μgL^{-1})..... 49

Tabela 11 – Valores máximos permitidos de compostos BTEX em água..... 50

Tabela 12 – Validação do método de HPA..... 50

Tabela 13 – Resultados dos ensaios físico-químicos e microbiológicos para a Potabilidade..... 52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
DNA	Deoxyribonucleic Acid
RMR	Região Metropolitana de Recife
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
MTE	Ministério do Trabalho e Emprego
SINDICOM	Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes
DENATRAN	Departamento Nacional de Trânsito
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
IBAMA	Instituto Nacional de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO..... 12

2 OBJETIVOS..... 14
2.1 Objetivos gerais..... 14
2.2 Objetivos específicos..... 14

3 REVISÃO DA LITERATURA..... 15
3.1 Postos de combustíveis..... 15
3.1.1 Postos de combustíveis ecológicos..... **18**
3.2 Água subterrânea..... 22
3.2.1 Escassez hídrica, problemas de abastecimento e perfuração de poços tubulares..... **24**
3.2.2 Contaminação de água subterrânea por combustíveis e os casos da RMR..... **26**
3.2.3 Toxicidade dos compostos BTEX e HPA..... **28**
3.3 Gerenciamento de áreas contaminadas..... 29
3.3.1 Remediação de áreas degradadas por vazamento de combustíveis..... **30**
3.3.2 Atenuação natural monitorada de hidrocarbonetos de petróleo..... **32**

4 MATERIAIS E MÉTODOS..... 35
4.1 Localização dos pontos de coleta de amostras..... 35
4.2 Coleta e preservação de amostras de água dos poços..... 37
4.3 Equipamentos utilizados neste trabalho..... 37
4.4 Cromatografia gasosa com espectrometria de massa acoplada..... 38
4.5 Método de microextração em fase sólida (SPME)..... 40
4.6 Procedimentos analíticos para a determinação dos compostos BTEX..... 41
4.7 Procedimentos analíticos para a determinação dos compostos HPA..... 43
4.8 Procedimentos analíticos para a determinação da potabilidade das amostras..... 45

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 46
5.1 Características visuais das amostras..... 46
5.2 Dados de validação do método analítico para determinação de compostos BTEX..... 46
5.3 Resultados de compostos BTEX..... 47
5.4 Dados de validação do método analítico para determinação de compostos HPA.. 50
5.5 Resultados de compostos HPA..... 51
5.6 Resultados dos ensaios físico-químicos e microbiológicos para potabilidade..... 51
5.7 Discussão dos resultados..... 53
5.7.1 Resultados dos ensaios físico-químicos e microbiológicos..... **53**
5.7.2 Resultados dos parâmetros BTEX e HPA..... **54**
5.7.3 Da gestão pública dos recursos hídricos da RMR..... **55**

6 CONCLUSÕES..... 57

7 RECOMENDAÇÕES..... 59

REFERÊNCIAS..... 60

1 INTRODUÇÃO

A utilização de poços tubulares para o abastecimento de água é uma alternativa viável diante da escassez de fontes hídricas superficiais nas bacias hidrográficas próximas em Pernambuco, mais precisamente na Região Metropolitana de Recife (RMR). A RMR possui dois mananciais subterrâneos com volume e qualidade excelentes, o Beberibe na zona norte e o aqüífero Barreiras na zona sul. Este trabalho focaliza suas observações no aqüífero Boa Viagem, já que os três bairros que avaliamos estão delimitados nessa região. O aquífero Boa Viagem possui elevado índice de vulnerabilidade natural (CORREIA, 2006).

Contudo, essa atividade enfrenta certos problemas de caráter sócio-ambiental, destacando-se a vulnerabilidade do sistema frente à falta de saneamento básico e a presença de empreendimentos potencialmente poluidores, quais sejam as indústrias, os lixões, os cemitérios e os postos de combustíveis, entre outros.

Estes últimos merecem destaque devido ao grande volume de derivados de petróleo armazenados em tanques subterrâneos e, apesar do esforço pela prevenção e investimentos em novas tecnologias e adequação de equipamentos, continuam oferecendo risco de acidentes envolvendo vazamentos e consequente contaminação do lençol freático (CORSEUIL, 1997).

Apresentam-se ainda, nesse cenário, duas questões que precisam de intervenção: a perfuração clandestina e indiscriminada de poços (não registrada nos órgãos competentes) e a falta de fiscalização ambiental eficiente (fruto de carência de pessoal em número suficiente para atendimento das demandas), ou seja, falta de controle ou monitoramento ambiental mais efetivo. O resultado é uma deficiente gestão das áreas degradadas por derramamento ou vazamento de combustíveis, o que constitui numa fragilidade grave que poucos Estados brasileiros conseguiram minimizar (MORAES et al, 2014).

Dentro desse contexto, o presente trabalho partiu do interesse de saber como se comportaram as plumas de contaminação no entorno de três postos de combustíveis localizados em três bairros distintos na Região Metropolitana de Recife, e que foram alvo de denúncias sobre possíveis vazamentos de combustíveis, num lapso de tempo de mais de catorze anos.

Dos três casos em estudo, o que se localiza no bairro do Ipsep foi o que teve maior destaque na mídia em setembro de 2002, o vazamento de combustíveis afetou os poços de abastecimento de água de várias residências construídas no entorno, inclusive de um conjunto

habitacional. A empresa detentora da bandeira do posto e fornecedora de combustíveis tomou medidas mitigadoras cabíveis, quais sejam, a extração de combustível em fase livre através de bombeamento e o fornecimento de água potável à população através de caminhões-pipa, já que o consumo de água dos referidos poços tornou-se impróprio.

Os outros dois bairros, Ibura e Cordeiro, não receberam a mesma atenção, pois os respectivos incidentes não tiveram visibilidade por parte da população em geral e nem dos órgãos fiscalizadores, ou ainda da imprensa. Estes acidentes foram denunciados por anônimos via Ouvidoria da CPRH e posteriores entrevistas com os moradores por ocasião de vistorias para verificar a consistência das queixas.

A presença de certos compostos em amostras de água revela que as mesmas foram contaminadas por combustíveis derivados de petróleo, no presente trabalho dois grupos foram analisados, os BTEX formados pelos hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos, e os HPA que são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, formados por mais de um anel aromático (BRITO, 2005).

Estes compostos são associados a casos de leucemia e tumores cancerosos, além de má formação fetal. Portanto, trata-se de potenciais carcinogênicos e teratogênicos amplamente estudados pelos grandes centros de pesquisa, com limites de permissibilidade à exposição ou ingestão da ordem de μgL^{-1}, o que é suficiente para justificar as preocupações que cercam os incidentes aqui estudados; principalmente os BTEX, por serem mais solúveis em água (INMETRO, 2012).

Os hidrocarbonetos aromáticos, tanto mono quanto policíclicos, gozam de grande estabilidade química; isso significa que não reagem com facilidade com outros compostos, e em ambientes naturais, onde as condições físicas e bioquímicas, que oferecem a possibilidade dos fenômenos microbiológicos, não favorecem muito a degradação dos BTEX e HPA (OLIVEIRA e ALVES, 2013).

2 OBJETIVOS

2.2 Objetivo geral

Demonstrar a vulnerabilidade da perfuração de poços de água em áreas próximas a empreendimentos potencialmente poluidores como é o caso de postos de combustíveis e a necessidade de monitoramento específico para a qualidade da água nos parâmetros BTEX e HPA.

2.2 Objetivos específicos

Demonstrar, a partir dos resultados de BTEX e HPA em paralelo às análises de potabilidade, que estas não são suficientes para garantir que a água de um poço em estado vulnerável (próximo a fontes potenciais de contaminação) pode ser consumida.

Verificar a ocorrência do processo de atenuação natural, bem como o nível de recuperação da qualidade da água contaminada após as possíveis medidas remediativas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Vazamentos em postos de combustíveis estão entre as ocorrências mais impactantes dentre os diversos eventos de poluição do solo e do lençol freático. A preocupação com esses acidentes está relacionada não só pelo comprometimento das reservas de água subterrânea e superficial, mas também com a possibilidade de afetarem a saúde pública, pois os compostos existentes na gasolina e no óleo diesel estão associados a casos de câncer e outros problemas de ordem teratogênica (CORSEUIL, 1997).

A RMR passa por sérios problemas de abastecimento de água devido à escassez hídrica de fontes superficiais de boa qualidade, levando a população a perfurar poços tubulares e cacimbas. Essa ação, embora conveniente e necessária, está cercada de riscos dada à vulnerabilidade natural dos aquíferos que atendem os centros densamente povoados, além de a região enfrentar uma estiagem prolongada, caracterizando uma seca extrema (APAC, 2017).

Tendo em vista essas duas problemáticas, alguns dos principais conceitos utilizados neste trabalho serão descritos a seguir.

3.1 Postos de combustíveis

Posto revendedor é toda instalação onde se revende combustíveis diversos, dispondo de sistemas para armazenamento e abastecimento de veículos, bem como os postos de abastecimento, que são aqueles que são instalados para suprir a frota própria de um determinado empreendimento, sem fins comerciais (CONAMA, 2000). As instalações dos postos de revenda extrapolaram a simples atividade de abastecer veículos, e hoje o que encontramos são verdadeiros centros de conveniência, onde além de realizar serviços básicos de troca de óleo e lavagem de veículos, existem também atividades impactantes do ponto de vista ambiental, como borracharias, oficinas, restaurantes e hotéis.

Os riscos ambientais que cercam esta tipologia vão desde a possibilidade de incêndio e explosão, como a contaminação do solo e da água pelo vazamento ou derramamento de combustíveis, passando pela poluição do ar pelos vapores orgânicos provenientes das operações de descarga dos caminhões e no momento do abastecimento dos veículos, e ainda dos sistemas de ventilação dos tanques subterrâneos que não possuam dispositivos de recuperação de vapores (MTE, 2016).

O assunto tem suas origens no final do século XIX, quando era bastante difícil encontrar postos de combustíveis. O querosene, utilizado na iluminação de ruas e residências desde 1860, era por assim dizer o produto de maior interesse comercial, já que de cada 100 barris de petróleo extraíam-se 60 de querosene, o que sobrava do processo de refino resultava em 11 barris de gasolina, que, na maioria dos casos, eram simplesmente jogados fora, por falta de utilidade, classificado na época como um solvente de qualidade inferior. Foram os veículos, no início do século XX, que deram utilidade à gasolina. No Brasil já havia importadores de derivados de petróleo desde 1870, quando a iluminação das vias públicas do Rio de Janeiro incrementou o uso do querosene (SINDICON, 2014).

Deve-se a descoberta do querosene ao geólogo canadense Abraham Gesner, em 1849. A partir da invenção do lampião a querosene, em 1857, o óleo de baleia seria substituído pelo querosene como principal meio de iluminação – até 1878, quando foi inventada a lâmpada elétrica. A palavra querosene derivou do grego *keros*, que significa cera, porque seu refino exigia o uso de cera de parafina (MURRAY, 1993).

Os proprietários dos primeiros automóveis compravam a gasolina em tambores de 200 litros, nos armazéns de secos e molhados – uma espécie de supermercado da época, onde de tudo se vendia. Depois, transferiam a gasolina para recipientes menores e abasteciam o carro usando um funil. O primeiro posto de combustível foi instalado na cidade em Wiesloch, na Alemanha, onde a Bertha Benz abastecia o tanque dos primeiros carros por ela fabricados, e que se deslocavam de Mannhein a Pforzheim em 1888 (desde 2008 há um *raid* e um *rallye* históricos que percorrem a agora chamada *Bertha Benz Memorial Route*).

O conceito do posto de gasolina só surgiria em 1907, quando Henry Ford inaugurou o primeiro deles, o *Automobile Gasoline Company*, na cidade de St. Louis, EUA, um galpão de zinco com duas bombas instaladas no alto de pedestais, para que a gasolina descesse por gravidade. O segundo foi construído em 1907 pela *Standard Oil of California* (conhecida hoje em dia como Chevron), em Seattle, Washington. A *Standard Oil* foi a primeira a construir postos ao longo das rodovias com seus respectivos logos, originando as chamadas "bandeiras" (SINDICON, 2014).

Os postos só chegariam ao Brasil em 1915, com a Texaco, quando a quantidade de automóveis em circulação permitia sua sobrevivência econômica. Antes disso, estavam por aqui distribuindo gasolina e combustíveis, a Esso (que chegou em 1912) e a Shell (em 1913).

A opção brasileira de investir em transportes rodoviários ao invés das ferrovias ou hidrovias provocou um crescimento assustador na demanda por combustíveis de origem fóssil, demanda esta que vem aumentando a cada ano, motivando grande preocupação por parte dos gestores ambientais em relação aos riscos e impactos dos acidentes envolvendo vazamento de combustíveis, desde sua produção, transporte, armazenamento e comercialização.

Toda instalação que armazena e movimenta combustíveis é classificada como atividade potencialmente poluidora e geradora de acidentes ambientais (CONAMA, 2000). Assim, o que temos é um cenário de fragilidade ambiental muito grande quando levantamos os números em termos de volume de combustíveis armazenados e movimentados todos os dias no Brasil, conforme dados da Tabela 1 (ANP, 2016).

Tabela 1 – Volume de combustíveis vendidos em 2015.

Combustível	**Volume em L**		
	Recife	**Pernambuco**	**Brasil**
Álcool Etílico	100.496.269	278.681.344	17.862.739.505
Gasolina Comum	339.551.562	1.377.723.967	41.137.401.570
Óleo Diesel	164.635.271	1.579.752.438	57.208.023.904
Total	**604.683.102**	**3.236.157.749**	**116.208.164.979**

Fonte: ANP, 2016

O volume de veículos automotores pode servir de indicador do aumento do poder aquisitivo por parte da população do Estado de Pernambuco, mais especificamente da RMR, dos mais leves até os gigantes que são operados nos portos e construção civil, que aumentou suas atividades sensivelmente. Para se ter uma ideia desse aumento, somente na Região Metropolitana de Recife nos últimos dez anos o número de automóveis passou de 226.744 em 2003 para 368.819 em 2013, crescimento acima de 60%; enquanto isso, no mesmo período a frota de ônibus passou de 2.263 para 4.196 veículos, aumento de quase 80%, segundo dados do Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN, 2016).

Esse ritmo influenciou diretamente o mercado de combustíveis que se viu forçado a atender a demanda. Em todo o Estado de Pernambuco temos algo em torno de 1382 postos com autorização para o exercício de revenda de combustíveis ativa junto à ANP em 2016; destes, aproximadamente 1051 compõem a pauta de controle realizado pela CPRH, isso se

deve a convênios celebrados entre alguns municípios e a CPRH, para que os mesmos assumissem o processo de licenciamento ambiental de atividades potencialmente poluidoras. Como é o caso da Secretaria de Meio Ambiente do Recife (SEMAM), e prefeituras de outros municípios tais como a de Bonito, São José da Coroa Grande, Cabo de Santo Agostinho, Ipojuca, Serra Talhada, Paulista, Jaboatão dos Guararapes, Xexéu, Caruaru e Petrolina (CPRH, 2016).

Ainda em 2015, o volume de combustíveis comercializados em Pernambuco ultrapassou os três bilhões de litros, segundo dados disponibilizados pela ANP, enquanto que em 2003 esse volume alcançou pouco mais de um bilhão e meio de litros, um crescimento de aproximadamente 100% (ANP, 2016).

Observando que esse volume de combustíveis passou pelo armazenamento nos chamados sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC) nas dependências dos postos de combustíveis, e que esses produtos da petroquímica são altamente tóxicos, tem-se uma percepção inicial do potencial poluidor dessas atividades, revelando um grande desafio na gestão ambiental (MORAES et al, 2014).

3.1.1 Postos de combustíveis ecológicos

Em termos de legislação ambiental, a tipologia de postos de abastecimento de combustíveis está orientada pela Lei Federal n.º 9.605/1998, Resolução CONAMA n.º 273/2000, pelas Resoluções ANP n.º 08/2007, 12/2007, 41/2013 e 58/2014, bem como pela Lei Estadual de Pernambuco n.º 14.249/2010 e pela Instrução Normativa 005/2006 da CPRH. Esse escopo legal tem como objetivo nortear os postos de combustíveis desde sua concepção no projeto até sua operação efetiva e de como tratar os eventos relativos à atividade, seja pela prevenção dos acidentes ou da minimização dos impactos em casos de vazamentos, e ainda as medidas de intervenção e remediação. É também a base de toda a estrutura de fiscalização e gestão ambientais, como ferramentas de trabalho por parte da equipe técnica envolvida em todas as esferas de atuação, desde o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, na esfera federal), CPRH (esfera estadual em Pernambuco) e as Secretarias Municipais de Meio Ambiente.

A intensificação do consumo de combustíveis gerou não só o aumento do risco ambiental, como também o esforço por atenuar esses riscos mediante as exigências legais e à

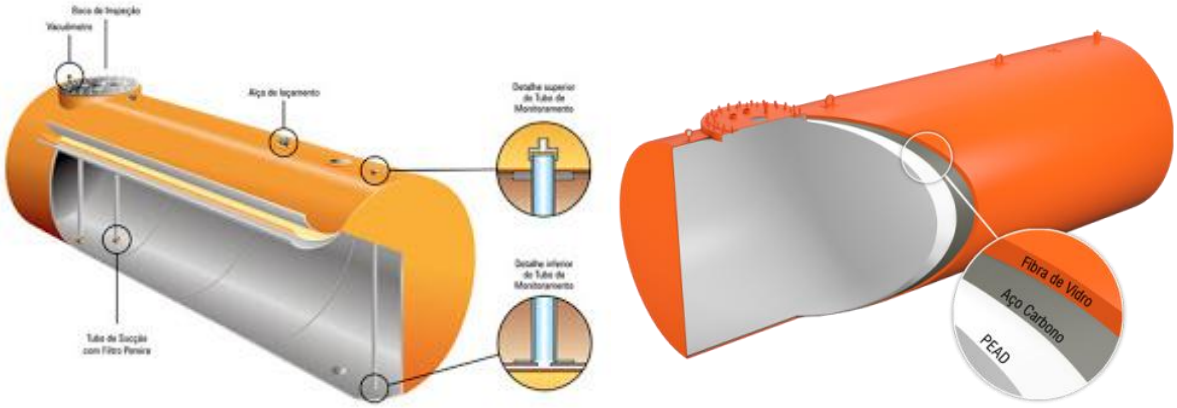
concorrência de mercado, que veem nas chamadas produções mais limpas uma oportunidade de se fazer um *marketing* verde ou ecológico (MENKES, 2004).

O conceito de posto ecológico surge como alternativa à imagem de uma atividade altamente poluidora e por isso mesmo pouco simpática do público, que nos dias atuais cada vez mais incorpora o pensamento de equilíbrio ambiental, econômico e sustentável. Conceitualmente, atividade sustentável do ponto de vista socioambiental é aquela em que os interesses econômicos não devem por em risco a disponibilidade dos recursos naturais das gerações presentes e futuras (OLIVEIRA, 2008).

O posto verde é conseqüência da preocupação em adequar a estrutura da atividade, desde o seu projeto, com a adoção de medidas em obediência às normas e leis ambientais. Para tanto uma série de equipamentos e produtos estão sendo lançados no comércio, dentre eles podemos destacar os tanques jaquetados ou de parede dupla, os sumps de bomba, de tanque e de filtros, as tubulações em PEAD e em aço flexíveis, os spills para descarga selada, os sistemas de separação de água e óleo, as válvulas de retenção, anti abalroamento, anti transbordamento, os respiros e as válvulas de recuperação de vapores, todo esse conjunto possui grande importância na prevenção de acidentes, e por isso são essenciais e obrigatórios (ABNT, 2009).

Os tanques de armazenamento subterrâneo de combustíveis são construídos com parede dupla, uma interna em aço, e outra em fibra polimérica, e entre essas duas paredes um interstício no qual se instalam sensores de vazamento e infiltração, bem como controle de estoque. Estes sensores são capazes de medir pequenas variações no interior desse interstício da ordem de 1 $L.h^{-1}$ com 95% de acerto e máximo de 5% de possibilidade de alarme falso. Recentemente foi lançado um modelo de tanque de armazenamento subterrâneo de combustíveis com parede tripla, onde se tem um revestimento interno em PEAD (Polietileno de Alta Densidade) além das paredes em aço e em fibra. Detalhes estruturais desses equipamento estão na Figura 1 (ABNT, 1997).

Figura 1 – Tanques de armazenamento com paredes dupla e tripla.

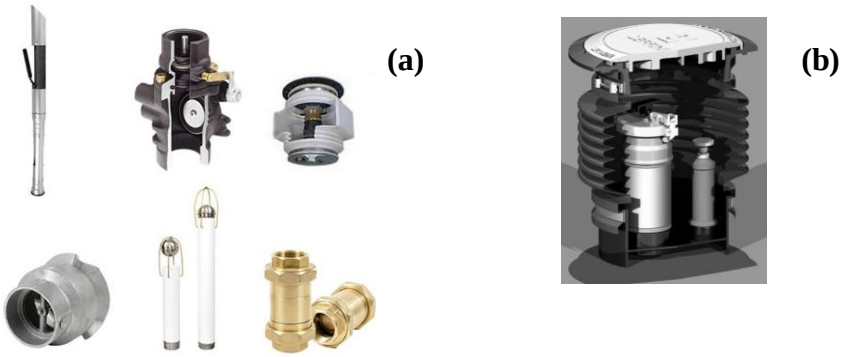


Fonte: ARXO, 2017

As tubulações utilizadas para conectar os tanques às bombas são de PEAD com revestimento interno ou em malha flexível de aço inox, cujas junções são feitas pelo sistema de solda por eletrofusão.

Outros dispositivos são os sistemas de descarga selada à distância com câmaras de contenção para prevenção de vazamentos durante o processo de descarga, juntamente com válvulas especiais antitransbordamento, como no caso das válvulas de esferas flutuantes; bem como um novo mecanismo recentemente introduzido no mercado, que é uma válvula sensível a impactos, a chamada válvula anti abalroamento, que veda as bombas de combustível em situação de colisão de veículos com as mesmas, as válvulas de recuperação de vapores na saída das tubulações de suspiro dos tanques, a Figura 2 mostra um painel com alguns exemplos desses equipamentos. (ABIEPS, 2012).

Figura 2 – Válvulas (a) e sistema de descarga selada (b).

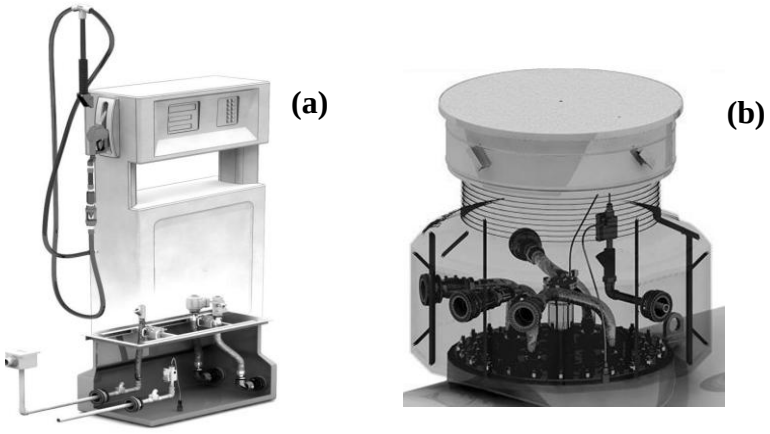


(a) **(b)**

Fonte: ABIEPS, 2012.

Os dispositivos como os sumps de bomba, de filtros e de tanques, que são câmaras de contenção em polietileno de alta densidade, instaladas estrategicamente nas áreas onde existem conexões de tubulações e instalações elétricas, e que em acontecendo vazamentos, estes poderão ser verificados visualmente e drenados, a Figura 3 mostra um painel com alguns exemplos desses equipamentos. (NASCIMENTO, 2012).

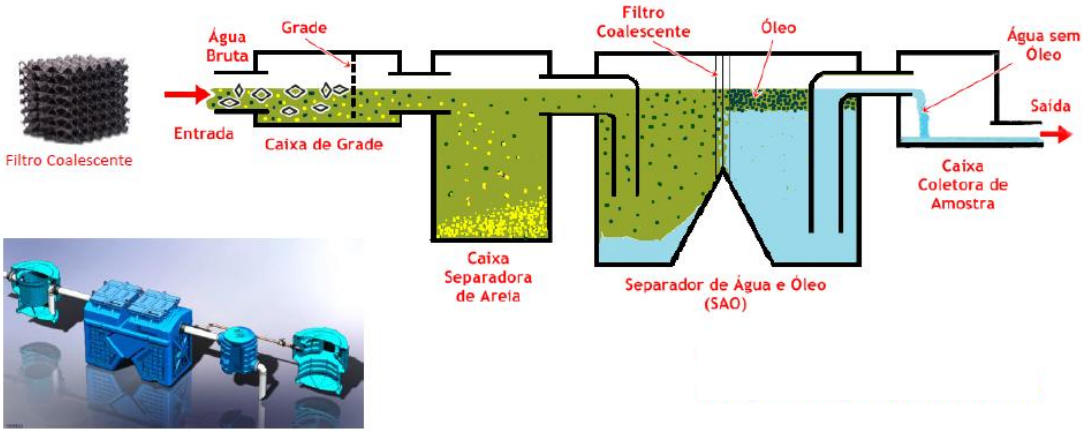
Figura 3 – Sumps de bomba (a) e de tanque (b).



Fonte: ABIEPS, 2012.

Os sistemas de separação de água e óleo compreendem uma sequência de dispositivos que tem a finalidade de reduzir a níveis aceitáveis o teor de óleos e graxas nos efluentes líquidos, bem como a retenção de partículas grosseiras como areia e outros. Esses sistemas são construídos em PEAD em variadas configurações, dimensionadas conforme a estrutura do posto de combustíveis e suas demandas, como, por exemplos, os serviços de lavagem de veículos e troca de óleo lubrificante. O princípio desses sistemas de separação é puramente físico e se baseia nas propriedades das substâncias oleosas e sólidas em relação com as da água, tais como imiscibilidade e densidade, assim, uma vez a emulsão entrando no sistema de separação começa o processo no qual o óleo tende a migrar para a superfície e as partículas sólidas a decantarem, acumulando cada uma em câmaras destinadas à drenagem e remoção desses compostos. A Figura 4 mostra alguns exemplos desses equipamentos (ABIEPS, 2015).

Figura 4 – Sistema de separação de água e óleo.



Fonte: ABIEPS, 2015.

Além dos equipamentos que foram concebidos para prevenir acidentes ambientais, a operação dos postos de combustíveis prevê o monitoramento do solo e da água subterrânea com procedimentos e análises que avaliam a possibilidade de passivos ambientais (MORAES et al, 2014).

3.2 Água subterrânea

A água é uma das substâncias mais abundantes e importantes de nosso planeta, mas contraditoriamente a disponibilidade de água potável é muito pequena, pois a maior fração das reservas hídricas mundiais encontra-se em condições de difícil acesso, como por exemplo, nas calotas polares, saturadas de sais nos grandes oceanos ou no subsolo em profundidades muito grandes. O aproveitamento destas reservas exige investimentos financeiros e tecnológicos muitas vezes impraticáveis.

A água é um poderoso solvente, e, portanto possui grande afinidade para dissolver substâncias químicas diversas, sejam constituintes naturais do solo ou aquelas substâncias produzidas e lançadas de forma imprópria pela ação humana, quer sejam na forma de descartes industriais ou de vazamentos quando do armazenamento e transporte. Uma alteração da concentração das substâncias presentes em um corpo d'água, ou mesmo o surgimento de substâncias orgânicas persistentes, podem torná-la imprópria para o consumo (CETESB, 2016).

Em se tratando de águas subterrâneas, o efeito de uma contaminação tende a ser mais prolongada, pois tais ambientes, em geral, não contêm micro-organismos e nem condições ambientais, como temperatura e aeração, para realizarem a degradação de contaminantes. Também ficam limitados os efeitos físicos e químicos que caracterizam a interação do meio ambiente com o poluente envolvido (CETESB, 2016).

As águas subterrâneas são essenciais no que se refere ao tema abastecimento no Brasil (ANA, 2010), entretanto, a gestão pública ignorou seu caráter estratégico e priorizou os recursos superficiais. A crise de abastecimento dos últimos anos, marcada por cenários de reservatórios em níveis extremamente preocupantes e lançamento descontrolado de esgotos, associada à falta de tratamento adequado, contribuiu para despertar a temática da utilização de reservas subterrâneas.

Ainda segundo o Atlas de Abastecimento Urbano de Água disponibilizado pela Agência Nacional de Águas, em seu site, o cenário até 2015 para a RMR mostrava uma demanda da ordem de quase seis mil litros de água por segundo para o abastecimento da população. O painel mostra ainda um sistema que precisa de ampliação e investimentos na utilização de água de poços, que em 2015 possuíam apenas 2% de participação no abastecimento da região (ANA, 2016).

Outro aspecto se refere à sustentabilidade hídrica, conforme texto destacado na Política Estadual de Recursos Hídricos de Pernambuco (CPRH, 2005), sobre os instrumentos e recursos legais previstos para o gerenciamento das reservas hídricas no Estado. Pernambuco é um dos mais críticos dentre os demais Estados da União, por possuir uma das menores disponibilidades hídricas, segundo documento formalizado pela Associação Brasileira de Águas Subterrâneas (ABAS) e Associação Profissional dos Geólogos de Pernambuco (AGP), e distribuído entre as principais autoridades do Estado (ABAS, 2016; AGP, 2016).

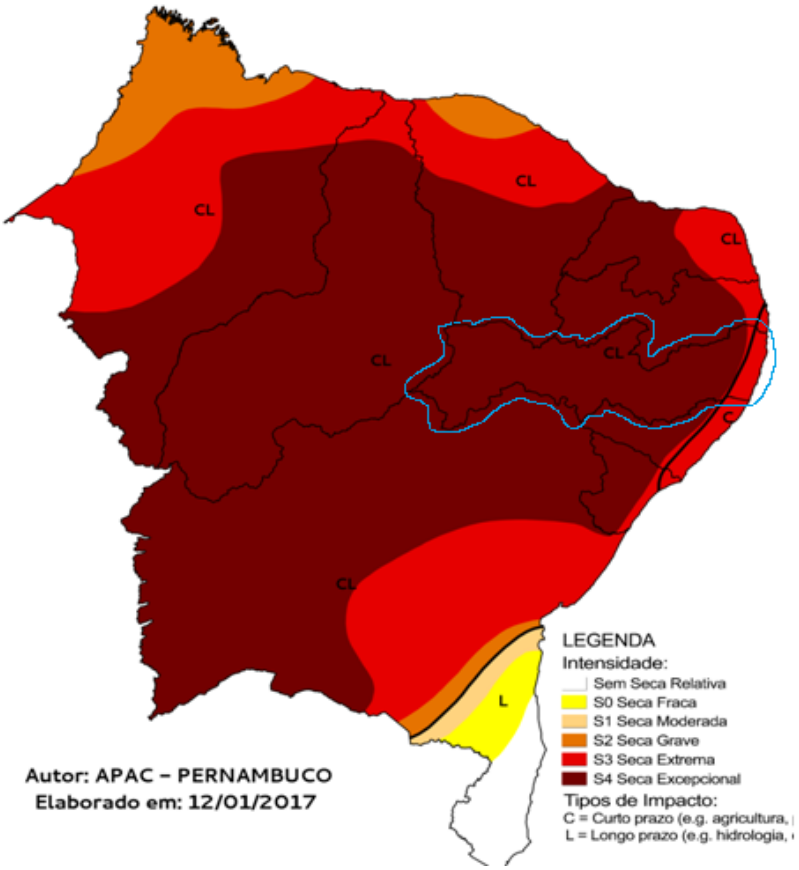
A água é um recurso renovável, mas limitado. Essa limitação se deve à falta de gestão adequada, que, como aconteceu com tantos outros recursos em passado recente, possui uma história de exploração indiscriminada. O crescimento da população em ritmo exponencial e a falta de cuidados com a preservação ambiental provocam o comprometimento das águas superficiais e subterrâneas pelas atividades antrópicas.

3.2.1 Escassez hídrica, problemas de abastecimento e perfuração de poços tubulares

A escassez hídrica é um problema de ordem global, sendo as regiões semiáridas as mais afetadas. Nesse contexto, o nordeste brasileiro é bem conhecido pelo drama da seca em sua região semiárida, o que nos permite visualizar ser ela a razão pela qual a maior parte da população estar concentrada no litoral. Essa alta densidade demográfica explica a ocorrência de eventos de contaminação do lençol freático, contudo, não justifica a dificuldade de se ter pleno atendimento das necessidades básicas como saneamento e abastecimento de água, direitos fundamentais da população, que inclusive paga por esses serviços (SNIS, 2014).

A Figura 5 mostra o cenário de estiagem crítica no Estado de Pernambuco (destacado em azul no mapa), verificada pela APAC, onde vemos que grande parte do Estado encontra-se inserido na área de seca excepcional e a RMR está compreendida na área de seca extrema, com níveis de precipitação muito baixos, com impactos de longo e curto prazos.

Figura 5 - Monitor de Secas – Dezembro de 2016.



Fonte: APAC, 2017.

Segundo o Diagnóstico 2014, apresentado pelo SNIS, Pernambuco possui um consumo médio de água na ordem de 106,1 $L.hab^{-1}.d^{-1}$, um dos menores da Região Nordeste, o que reforça o relatório da ABAS citado no item anterior. Um dado que pode ser questionado, ou seja, esse volume reflete um problema de escassez ou de falta de gestão e controle?

Outro grave problema que se soma a esse cenário preocupante é o desperdício de água tratada, seja pelo mau uso por parte da população, seja pela falta de manutenção do sistema de abastecimento, tanto no aspecto preventivo quanto corretivo. Pouco mais de 80% da população é atendida com água tratada, com um dos maiores índices de perdas na distribuição na região, algo na ordem de 51%, contra a média nacional de 36% (SNIS, 2014).

Uma alternativa encontrada pela população é a perfuração de poços tubulares rasos e cacimbas, que segundo a ABAS são construções com até vinte metros de profundidade, contudo não possuem o mesmo rigor técnico que os poços profundos, aqueles que podem chegar a dois mil metros de profundidade.

A utilização indiscriminada desses poços rasos tem provocado uma série de inconveniências, dentre as quais a salinização e o rebaixamento do lençol freático nas regiões costeiras, por exemplo, como no caso de Boa Viagem, na Região Metropolitana de Recife. Esse problema possui estreita ligação com a clandestinidade dos poços, já que da década de 90 até 2014, houve um alarmante crescimento na quantidade de poços, chegando a mais de doze mil, aproximadamente o dobro dos quase seis mil que possuem autorização e licença para funcionarem (COSTA, 2004).

A qualidade da água consumida pela população está constantemente sob risco de contaminação pela falta de saneamento adequado, caracterizando grave problema de saúde pública, e a falta de registro desses poços junto à CPRH e APAC dificulta a intervenção das autoridades, evitam tal contato com o órgão devido ao receio de que isso incorra em pagamento de conta pelo uso da água, e assim a população se expõe a riscos desnecessários. Segundo informe publicado no site da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) em 2013, cerca de três bilhões de pessoas no mundo utilizam água subterrânea para atenderem suas necessidades básicas. No Brasil de 35 a 45 % da população se vale das reservas subterrâneas, contudo sem o devido controle. Ainda é destacada a fragilidade do sistema pela falta de políticas públicas eficientes no que diz respeito à segurança hídrica (FAPESP, 2015).

A Lei Estadual n.º 11.427 de janeiro de 1997 norteia a utilização de recursos hídricos subterrâneos em Pernambuco, contudo o grande problema é dar a esse instrumento a sua plena aplicação, pois não se dispõe de meios e recursos para fiscalização e monitoramento. Além disso, para fiscalizar e monitorar é necessário um mapeamento contendo a localização de todos os poços, caso contrário o órgão gestor, a Agência CPRH, não terá como cumprir seu papel (CPRH, 2015).

De maneira agravante vemos a população desavisada perfurar poços de água nas proximidades de locais com alto risco ambiental, tais como lixões, cemitérios, indústrias e postos de combustíveis. E estes últimos são o alvo da presente pesquisa, já que a possibilidade de ocorrer um acidente ambiental envolvendo vazamento ou derramamento de combustíveis é bastante alta, mesmo com os recursos preventivos atualmente em uso.

3.2.2 Contaminação de água subterrânea por combustíveis e os casos da RMR

O armazenamento de combustíveis em tanques subterrâneos, nos sistemas chamados SASC, realizado por postos de combustíveis, é alvo de preocupações com a segurança ambiental em todo mundo. Os incidentes, envolvendo derramamento e vazamento com esses dispositivos, têm ocorrido com frequência, principalmente em sistemas com mais de quinze anos, uma vez que os tanques ainda não eram de parede dupla, causando grande impacto no solo e na água subterrânea, cujos processos de remediação são sempre mais onerosos que a prevenção (CONAMA, 2000).

Este trabalho considera a situação do entorno de três postos de combustíveis localizados na RMR com histórico de acidentes ambientais envolvendo vazamento de combustíveis, nos bairros do Ipsep, Ibura e Cordeiro, que expuseram a vulnerabilidade dos usuários de poços tubulares rasos perfurados em residências e empreendimentos próximos aos referidos postos.

Dos postos citados apenas um, o do bairro do Ipsep, teve o incidente devidamente registrado (junto aos órgãos ambientais) e monitorado ao longo do tempo (pela empresa fornecedora de combustíveis e responsável pela bandeira do posto), os demais ficaram restritos a queixas e denúncias cujo acompanhamento não foi verificado.

As causas do acidente ocorrido no bairro do Ipsep foram levantadas em entrevistas com profissionais da distribuidora envolvida, e os mesmos confirmaram que o problema era dos equipamentos utilizados pelo posto, nesse caso os tanques e tubulações antigos que não suportaram uma dada variação de pressão na linha durante um procedimento de descarga.

A principal medida adotada pelos responsáveis pelo posto do Ipsep foi a remoção da fase livre de combustíveis, que é aquela composta apenas por combustível, através de bombeamento para posterior tratamento e destinação do combustível extraído da pluma, ou seja, da área atingida pelo vazamento. O processo de bombeamento, em geral, consiste na remoção da fase livre mais a água através de um poço de monitoramento, perfurado para esse fim na área do posto onde ocorreu o vazamento, e posterior separação das fases em sistema de separação água/óleo, que usa a propriedade física de imiscibilidade das duas fases para separar uma da outra (FREIRE, 2014).

A Agência CPRH está atualmente reativando o seu programa de mapeamento de áreas de risco de acidentes envolvendo produtos perigosos, que se baseia no Plano Nacional de Prevenção, Preparação e Resposta Rápida a Emergências Ambientais com Produtos Químicos Perigosos (P2R2), criado pelo Governo Federal em 2004 a partir do decreto 5.098 daquele ano. No que se refere a áreas degradadas por combustíveis, a primeira percepção é a de que o circuito formado pela produção, transporte, armazenamento e abastecimento é o responsável pelos casos de contaminação de solo e água a partir de acidentes em alguma dessas etapas.

Os efeitos da contaminação de águas subterrâneas por combustíveis dependem de vários fatores, tais como as características hidrogeológicas da área em estudo, o tipo de combustível, bem como o volume que vazou. A gravidade da ocorrência de vazamentos de combustíveis e da contaminação da água subterrânea diz respeito também à saúde pública, devido à toxicidade dos compostos encontrados na gasolina e no óleo diesel, e na complexidade dos processos de remediação das áreas afetadas (SILVA, et al., 2002).

No caso da gasolina brasileira, por exemplo, há ainda uma característica bem específica que é a adição de álcool anidro (MAPA, 2016), que tem como objetivos o aumento na octanagem e a redução das emissões de poluentes. Essa adição confere aos compostos BTEX maior solubilidade e mobilidade na pluma de contaminação e menor biodegradabilidade, devido ao processo de cossolvência. Uma vez ocorrido o vazamento, os hidrocarbonetos de petróleo passam pelas fases de diluição, dispersão, adsorção, volatilização

e biodegradação, onde a pluma tenderá a reduzir-se a níveis aceitáveis, em média, num período de oito anos, caracterizando o processo de autodepuração ou atenuação natural, de acordo com as condições ambientais (CORSEUIL, 1997).

3.2.3 Toxicidade dos compostos BTEX e HPA

Os compostos BTEX e HPA são formados por hidrocarbonetos e estão presentes na composição da gasolina e óleo diesel, respectivamente. Estes compostos podem ser usados como indicadores de que houve contaminação do solo e da água por aqueles combustíveis, ocasionada por algum vazamento ou derramamento durante alguma operação em postos de combustíveis (FINOTTI, 2001).

Uma série de doenças é associada à exposição humana a esses compostos, pois são tóxicos, carcinogênicos (potencial cancerígeno), mutagênico (capacidade de causar danos à molécula de DNA) e teratogênico (capaz de provocar má formação no desenvolvimento embrionário. Dos compostos BTEX, apenas o benzeno possui mutagenicidade comprovada, havendo ainda controvérsias quanto ao tolueno e certeza de não ser mutagênicos o etilbenzeno e os xilenos. Segundo a International Agency for Research on Cancer (IARC), apenas o benzeno e o etilbenzeno possuem atividade carcinogênica em humanos e animais, não havendo dados suficientes desta propriedade para o tolueno e xilenos. A teratogenicidade foi constatada apenas para o tolueno, não existindo evidências experimentais dessa capacidade nos demais compostos, carecendo de mais pesquisas (INMETRO, 2012).

A sintomatologia do benzeno descreve irritabilidade na pele e olhos, enquanto que a inalação dos vapores ou ingestão acidental provocam efeitos no sistema nervoso central, tais como tonteiras, fraqueza, dor de cabeça, euforia, náuseas e vômitos. Um volume de 10 mL pode ser fatal se ingerido. Já o tolueno é irritante para pele, olhos e trato respiratório, ele é rapidamente absorvido por inalação e pelo trato gastrointestinal, mas sua absorção pela pele é fraca. Quando da exposição a altas concentrações, pode causar tonteiras, dor de cabeça, vômitos, anestesia, inconsciência, depressão do sistema nervoso central (SNC), parada respiratória, arritmia cardíaca e eventualmente morte. Para o tolueno, a letalidade é estimada em 60 mL, se ingerido. O etilbenzeno é irritante para olhos e mucosas, quando da exposição por inalação; a absorção pela pele ocorre em pequenas proporções. Outros efeitos são a

depressão do SNC, alterações hepáticas e renais, edema pulmonar, falha respiratória, leucocitose e aumento de plaquetas (INMETRO, 2012).

Os xilenos depois de inalados ficam retidos nos pulmões em mais de 50%. A toxicidade aguda está relacionada ao SNC, com náusea, dores de cabeça, ataxia, confusão, depressão respiratória e coma. Os vapores são irritantes para pele e vias respiratórias. A dose letal do xileno, se ingerido, está compreendida entre 15 e 30mL. Pesquisas mostram que o m-xileno tem considerável absorção cutânea. Xilenos são lipossolúveis, daí serem absorvidos facilmente pelo sangue e tecido adiposo e, consequentemente, rapidamente espalhados pelo corpo (FINOTTI, 2001).

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA) prioriza o monitoramento de 16 HPAs baseado em suas características tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas: naftaleno, antraceno, pireno, criseno, fenantreno, benzo(a)pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[g,h,i]perileno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[b]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno. A exposição humana (e de outros animais) aos HPAs ocorre por diferentes vias. As mais importantes são a inalação de ar poluído e a ingestão de alimentos ou água contaminada. A mutagenicidade é praticamente observada em todos os compostos HPA, com exceção do fluoreno e do antraceno. A propriedade genotóxica está evidenciada suficientemente apenas nos compostos benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno e dibenzo(a,h,)antraceno, os demais não possuem bem caracterizada esta propriedade. E por fim, a carnogenicidade pode ser constatada apenas nos compostos benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno, os demais carecem de maiores estudos para esta propriedade (ZIOLLI, 2006).

3.3 Gerenciamento de áreas contaminadas

O Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUD), até o ano de 2008, havia registrado que cerca de 15 % dos solos do planeta, uma área equivalente as dos Estados Unidos e Canadá somadas, estavam degradadas devido à ação humana. Isso envolvia obviamente os mananciais e a qualidade do ar atmosférico.

A história da degradação ambiental tem seu marco inicial no momento em que o homem começou suas atividades produtivas de maneira organizada, desde a exploração

mineral e agrícola, até as primeiras máquinas a vapor na Revolução Industrial, quando se substituiu o trabalho artesanal pela produção em série, ocasião em que o consumo dos recursos naturais se fez mais intenso e indiscriminado (TACHIBANA, 2005).

De acordo os pesquisadores do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), o Brasil não possui motivos para comemorar em relação à gestão ambiental, haja vista termos acesso a reservas estratégicas em nível internacional, sem, contudo, monitorarmos a exploração destes potenciais. O fato é que não se tem notícia de que haja algum Estado que tenha implementado políticas públicas com vistas à gestão de áreas degradadas. No que diz respeito aos órgãos ambientais, poucos tratam a questão como prioridade ou que têm se estruturado de forma a fazer frente às demandas surgidas e para cumprir as obrigações fixadas em nível federal pela Resolução CONAMA 420, de 2009 (MORAES et al, 2014).

A CPRH está desenvolvendo um programa de monitoramento de áreas contaminadas, ainda em fase piloto dentro do Plano de Preparação e Resposta Rápida a Emergências Ambientais com Produtos Químicos Perigosos (P2R2), na qual um grupo multiprofissional trabalha para estabelecer procedimentos para atender essas demandas. Esse programa pretende mapear as áreas de risco do Estado de Pernambuco, estabelecendo um banco de dados para implementar ações e orientar a tomada de decisões no tocante a projetos, bem como no que concerne o uso e ocupação do solo. O P2R2 tem também a intenção de atender emergências envolvendo substâncias perigosas (CPRH, 2016).

3.3.1 Remediação de áreas degradadas por vazamento de combustíveis

Os processos de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos dependem de uma série de fatores específicos dos meios atingidos, como a extensão da contaminação, as características específicas dos meios atingidos e do próprio sistema de remediação que se pretende implementar. Contudo, a maioria dos estados brasileiros sofre com a falta de uma legislação ambiental eficiente que regulamente projetos que envolvem a remediação de áreas contaminadas, já que até então não existe uma política nacional que regulamente os níveis necessários para uma remediação de área contaminada com hidrocarbonetos de petróleo ou compostos orgânicos voláteis (SANTOS et al, 2008).

Em Pernambuco, o primeiro esboço no sentido de formalizar uma diretriz para o trato do problema das áreas degradadas e sua possível remediação está na Lei 14.236/2010,

também conhecida como Lei dos Resíduos Sólidos, embora trate da destinação dos resíduos gerados nos processos remediativos, já aponta para uma preocupação com o assunto, mesmo que superficial, como é o caso da Instrução Normativa 007/2014 da CPRH, para valores de referência de qualidade do solo.

A Resolução CONAMA 420/2009, estabelece em seus conceitos básicos a ideia geral sobre a remediação de áreas degradadas, como medida de intervenção necessária para se tentar recuperar os padrões de qualidade originais dessas áreas, ou seja, a remediação é uma das ações de intervenção para reabilitação de área contaminada, que consiste na aplicação de técnicas, visando a remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes. A gestão de áreas contaminadas tem por ponto de partida a investigação ambiental voltada para dar subsídios à concepção e detalhamento de um projeto de remediação, partindo de levantamentos de dados referentes às características da área contaminada até o estudo de viabilidade das tecnologias a serem empregadas, com foco na aplicação da tecnologia de remediação na área e em função do risco apresentado (MORAES et al, 2014).

As tecnologias de remediação podem ser classificadas quanto ao processo ou quanto ao local da sua aplicação. No primeiro caso temos os processos biológicos, físico-químicos, de estabilização/solidificação e os térmicos. Quanto à localização da remediação, os processos podem ser na própria área contaminada (*on site*), com remoção de material do local (*ex situ*) ou sem a referida remoção (*in situ*) e *off site*, fora do local onde ocorreu a contaminação (CORSEUIL, 1997).

Historicamente, as tecnologias de remediação estavam ligadas tradicionalmente à contenção, escavação e tratamento *off site* do meio contaminado, como por exemplo escavação de solo contaminado e destinação para aterros ou coprocessamento em fornos de cimento. A partir do início da década de 80 nos Estados Unidos e após a primeira metade da década de 90 no Brasil, as tecnologias de remediação *in situ* se tomaram cada vez mais utilizadas para remoção de massa de contaminantes das áreas contaminadas. Técnicas como bioestimulação, bioaumentação, fitorremediação, *soil vapor extraction*, *air sparging*, extração multifásica (*multi-phase extraction*), dessorção térmica, oxidação e redução química, barreiras reativas, entre outras, têm sido amplamente utilizadas para esse fim (ANJOS, 2011).

A eficácia das técnicas de remediação *in situ* pode ser significativamente alterada quando as mesmas são aplicadas na presença de fontes primárias de contaminação ativa. Assim sendo, quando da implantação e operação de uma dada técnica remediativa, o aporte

das substâncias químicas de interesse para remediação deve estar removido, controlado ou contido para que a redução de massa dessas substâncias no meio físico seja efetiva. A escolha dentre as opções disponíveis para remediação depende diretamente do nível de detalhe das informações sobre a área a ser reabilitada. Informações sobre o meio físico e a distribuição espacial da contaminação nos diferentes compartimentos contaminados, bem como da história das atividades desenvolvidas até então no local, ou ainda as perspectivas e projetos futuros (MORAES et al, 2014).

Resultados satisfatórios na etapa de remediação dependerão do nível de qualidade técnica das etapas de avaliação preliminar, investigação confirmatória, investigação detalhada e avaliação de risco a saúde humana, bem como dos testes de laboratório, piloto e de campo desenvolvidos para avaliar as técnicas a serem empregadas (CETESB, 2001).

A biorremediação de compostos BTEX e HPA, que é a estimulação da atividade dos micro-organismos que ocorrem naturalmente na área contaminada para reforçar a degradação biológica dos contaminantes orgânicos, tem sido proposta como solução por diversos trabalhos acadêmicos, como a fitorremediação (MORENO; CORSEUIL, 2001), a bioestimulação (COSTA et al., 2009) e os biorreatores e atenuação estimulada (PEDROZA, 2009; BAYER, 2010).

3.3.2 Atenuação natural monitorada de hidrocarbonetos de petróleo

Também chamada de biorremediação intrínseca, esta técnica enquadra-se no rol da biorremediação *in situ* e ganha cada vez mais força nos casos de remediação de áreas degradadas, observadas as devidas condições locais, tais como a hidrogeologia, a climatologia e a micro e macrobiota, como também do volume e concentração do contaminante e a proximidade da população humana e de suas atividades relativas ao local impactado. Esta técnica de remediação é baseada no controle e monitoramento dos processos naturais através de medidas periódicas da concentração dos contaminantes e de seus produtos de degradação, e parâmetros geoquímicos (ANDRADE et al, 2010).

Pode-se afirmar que várias técnicas de biorremediação atualmente utilizadas pelo mundo devem o seu desenvolvimento à atenuação natural monitorada, que em muitos casos funciona também como laboratório natural do qual pode-se obter grandes e importantes informações científicas (SARKAR, 2005).

Nesse processo ocorre a remediação passiva do solo envolvendo diversos fenômenos naturais, tais como biodegradação, volatilização, dispersão, diluição e adsorção. Dentre as vantagens do processo de atenuação natural, tem-se que mesmo sem suprir o solo com nutrientes ou a alteração de qualquer condição ambiental, a redução da concentração do contaminante pode acontecer de maneira eficiente e contínua O fato é que esse processo parece não ter controle por não ter interferência direta do ser humano, o que é um engano, pois o controle está justamente no monitoramento desses sítios impactados, contudo é necessário dimensionar a aplicação dessa técnica de biorremediação, muitas vezes combinando a mesma com outras tecnologias e processos remediativos pré e pós atenuação natural (BENTO et al., 2005).

A US EPA, agência reguladora ambiental dos Estados Unidos, vem aceitando vários projetos de remediação, nos quais a atenuação natural monitorada é parte importante dos projetos. Recentemente desenvolveu uma recomendação, de como a atenuação natural deveria ser integrada a projetos de remediação denominada *Monitored Natural Atenuation Policy Directive* - MNA (ABAS, 2009).

A aplicabilidade dessa técnica é função direta de fatores como custo com o monitoramento (que muitas vezes é bastante alto) e a gravidade ou nível de emergência envolvido na situação, pois se trata de uma técnica demorada. Deve-se ainda ser previsto um plano de contingência nos casos em que haja a possibilidade de migração dos contaminantes ou ocorra algum acidente durante o monitoramento (MORAES et al, 2014).

Os mais bem documentados processos de atenuação natural monitorada são os relacionados aos sítios petroquímicos, onde a degradação de contaminantes orgânicos pode ser na maioria das vezes comprovada. Através da ação de micro-organismos no solo e na água subterrânea, os contaminantes são degradados biologicamente a produtos muitas vezes atóxicos e inofensivos. Por exemplo, sob condições especiais no campo, os compostos do grupo BTEX podem ser degradados naturalmente através de ação microbiana e produzir produtos finais não tóxicos como CO_2 e H_2O (ABAS, 2009).

As condições hidrogeológicas do local contaminado determinarão a taxa da reação de biodegradação, limitando sua velocidade. Já que a biodegradação é o principal mecanismo de transformação dos hidrocarbonetos de petróleo, o deslocamento da pluma de contaminantes terá a sua taxa determinada pelo mesmo. A relação entre a taxa de biodegradação e a de deslocamento indicará se a pluma irá estacionar e reduzir de tamanho. Neste caso, se a fonte

receptora não for atingida, não haverá a necessidade de implantação de tecnologias mais sofisticadas de remediação local, e a atenuação natural se torna a opção mais econômica de recuperação da área contaminada (CORSEUIL, 1997).

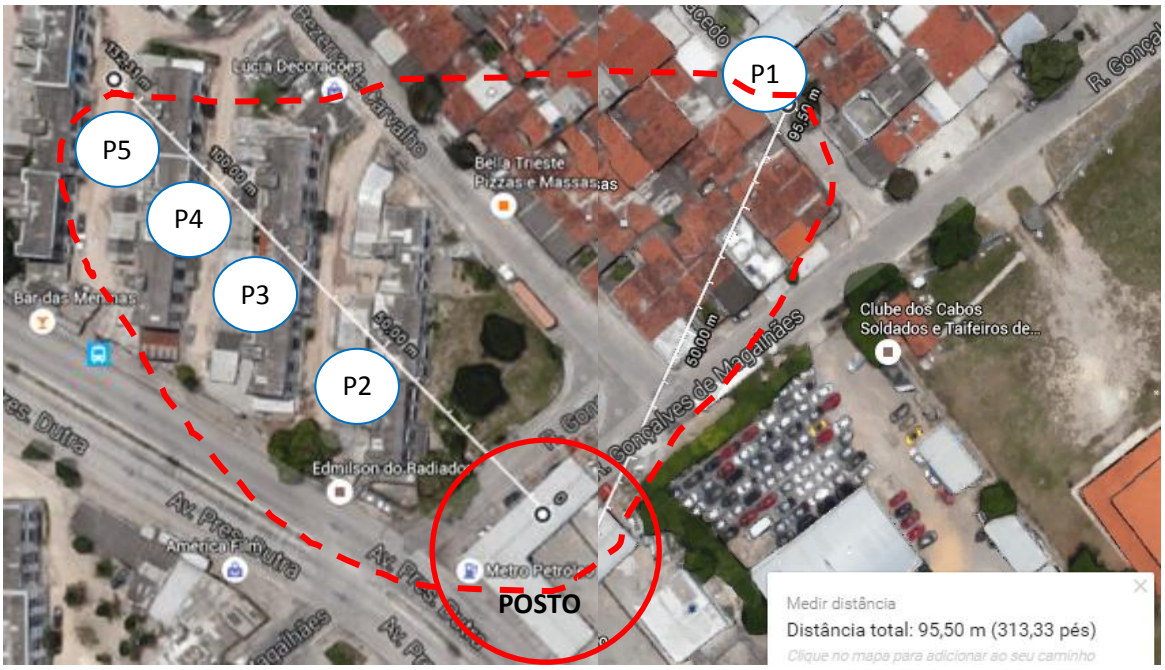
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para esta pesquisa foram coletadas amostras de água e dados de campo de poços tubulares rasos localizados nas proximidades de três postos de combustíveis e determinação de compostos dos grupos BTEX e HPA, via cromatografia gasosa com espectrômetro de massa acoplado, no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Foram realizadas seis campanhas distintas num intervalo de um ano, num total de 12 poços analisados em cada campanha. Foram analisados não só os compostos componentes da gasolina (BTEX) e do óleo diesel (HPA), como também os parâmetros de potabilidade das referidas amostras de água, seguindo os padrões de qualidade previstos nas Resoluções CONAMA 357 de 2005 e 430 de 2011, e Portaria 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde.

4.1 Localização dos pontos de coleta de amostras

As Figuras 6, 7 e 8 mostram a localização dos três postos (circulos grandes na cor vermelha) de combustíveis próximos dos 12 poços de água monitorados (circulos azuis com a letra P), em torno dos quais se observa grande quantidade de construções residenciais e comerciais, tendo inclusive no bairro do Cordeiro um grande hospital público.

Figura 6 - Posto localizado no bairro do Ipsep, Recife, PE.



Fonte: Google maps, banco de dados de 2013.

Figura 7 - Posto localizado no bairro do Ibura, Recife, PE.

Fonte: Google maps, banco de dados de 2013.

Figura 8 - Posto localizado no bairro do Cordeiro, Recife, PE.

Fonte: Google maps, banco de dados de 2013.

Além da localização dos postos, foram marcadas também as distâncias máximas em que as plumas de contaminantes se deslocaram, segundo informações dos proprietários dos poços analisados (área delimitada pela linha tracejada vermelha).

4.2 Coleta e preservação de amostras de água dos poços

Os poços monitorados foram aqueles que se encontravam o mais próximos possíveis dos postos de combustíveis envolvidos, principalmente no caso do bairro do Ipsep, onde o acidente foi registrado e acompanhado anteriormente. Entretanto, em todos os outros três locais a dificuldade de acesso aos poços foi considerável, sendo que em alguns casos não se obteve a autorização dos proprietários para a coleta de amostras, e em outros as pessoas não admitiram o incidente ocorrido, disso deduzindo não ser necessária a coleta. Os poços analisados foram perfurados em profundidades que variaram de 12 m a 20 m.

As amostras foram coletadas após à saída do poço e antes da entrada nas cisternas, ou seja, na saída da bomba de captação do poço, munidos de luvas e tendo o cuidado de enxaguar os frascos com a própria amostra.

A coleta de amostras foi realizada conforme o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras, publicação lançada pela Agência Nacional de Águas (ANA) e estabelecido pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2012).

Foram utilizados frascos em vidro âmbar, previamente lavados, com sistema de tampa roscável e contratampa em polietileno. Durante o fechamento evitou-se a formação de *headspace* e após o fechamento a amostra foi mantida sob resfriamento em gelo, desde a coleta até a sua estocagem em regrigerador no LSA, respeitando-se o prazo máximo de 30 dias entre a coleta e análise.

4.3 Equipamentos utilizados neste trabalho

Para a análise cromatografica dos compostos BTEX e HPA, utilizou-se um cromatógrafo a gás modelo 7890A acoplado a um espectrômetro de massas 5975C inert MSD da Agilent Technologies com injetor *split/splitless* e sistema de injeção de amostras automático.

Na análise dos parâmetros de campo como pH, potencial redox, condutividade e temperatura, utilizamos um analisador multiparâmetros com eletrodos específicos e calibrados da marca Hexis. Para os demais ensaios foram utilizados os equipamentos e materiais de bancada disponíveis no LSA, tais como vidrarias, agitadores magnéticos, potenciômetros, espectrômetro e balança analítica, entre outros.

Figura 9 - Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas.

Fonte: Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA-UFPE

4.4 Cromatografia gasosa com espectrometria de massa acoplada

A Cromatografia não é uma técnica recente, tendo surgido no século XIX e ganhado força no século XX. Cromatografia é um termo genérico, aplicado a um processo de separação físico-químico, o qual é baseado principalmente, mas não exclusivamente, nos fenômenos de adsorção e partição. O primeiro cromatógrafo a gás comercial foi lançado no mercado em 1955, foi o modelo 154 da Perkin-Elmer (SCHULER, 2010).

Na cromatografia gasosa, os componentes da amostra vaporizada são separados em consequência de sua partição entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária, líquida ou sólida, contida dentro da coluna. Nesta técnica analítica, a amostra é vaporizada e injetada na

coluna cromatográfica. A eluição é feita por um gás inerte, também chamado de gás de arraste. Em contraste com muitos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analito; sua única função é transportar o analito através da coluna. Geralmente se utiliza o gás hélio, embora sejam utilizados também o argônio, nitrogênio e hidrogênio (SKOOG et al, 2006).

Seja qual for o processo envolvido na separação cromatográfica (adsorção ou partição), esta é função de vários fatores, tais como natureza da fase estacionária, vazão da fase móvel, concentração da fase estacionária, temperatura, natureza da fase móvel, granulometria e geometria do suporte e a polaridade da fase estacionária (SCHULER, 2010).

Dentre os vários detectores utilizados pela cromatografia gasosa, o espectrômetro de massas está entre os mais poderosos. A combinação da cromatografia a gás e a espectrometria de massas é conhecida como GC-MS (do inglês Gas chromatography–mass spectrometry). Um espectrômetro de massas mede a razão massa/carga (m/z) de íons que são produzidos pela amostra. A maioria dos íons produzidos apresenta uma carga unitária, de forma que não se mede a massa dos íons, é a razão entre massa e carga (SKOOG et al, 2006).

No espectrômetro de massas, as moléculas da amostra entram em uma fonte de ionização que as ioniza. As fontes de ionização para a espectrometria de massas moleculares são energéticas o suficiente para quebrar as ligações químicas das moléculas da amostra, mas não suficientemente energéticas para decompor as moléculas da amostra em seus átomos constituintes, assim como acontece em espectrometria atômica (SCHULER, 2010).

As fontes de ionização em CG/MS produzem fragmentos, os quais podem também ser ionizados. Portanto, os íons das moléculas da amostra, denominados íons moleculares, íons de fragmentos e moléculas não-ionizadas, saem da fonte de ionização. As moléculas não-carregadas e os fragmentos são normalmente extraídos da fonte de íons através de bombas de vácuo empregadas para produzir o ambiente de baixa pressão. Em seguida seleciona os íons de acordo com seus valores m/z. Os íons separados são então detectados e um gráfico contendo a intensidade do sinal gerado pelo íon versus m/z é produzido pelo sistema de dados (SKOOG et al, 2006).

4.5 Método de microextração em fase sólida (SPME)

A intensa utilização de GC e os desenvolvimentos tecnológicos derivados da mesma resultaram numa poderosa técnica de separação que possibilita a detecção de analitos de grande pureza.

Em termos analíticos a GC depende da qualidade da etapa de preparo da amostra, pois quase nenhuma matriz pode ser diretamente injetada no cromatógrafo. Este é o caso típico de análise de matrizes de origem ambiental, que em geral contem particulados não voláteis, termodegradáveis, e água em quantidades incompatíveis com as colunas cromatográficas e detectores. Portanto, a viabilidade de se realizar uma análise por CG depende de como a amostra foi preparada (VALENTE e AUGUSTO, 2000).

Dentre os métodos de preparação destaca-se a SPME, porque não utiliza solvente, tem alto poder de concentração (o que é muito adequado em se tratando da sensibilidade dos detectores de CG), é aplicável a muitos tipos de analitos e facilita o transporte do material extraído para o cromatógrafo.

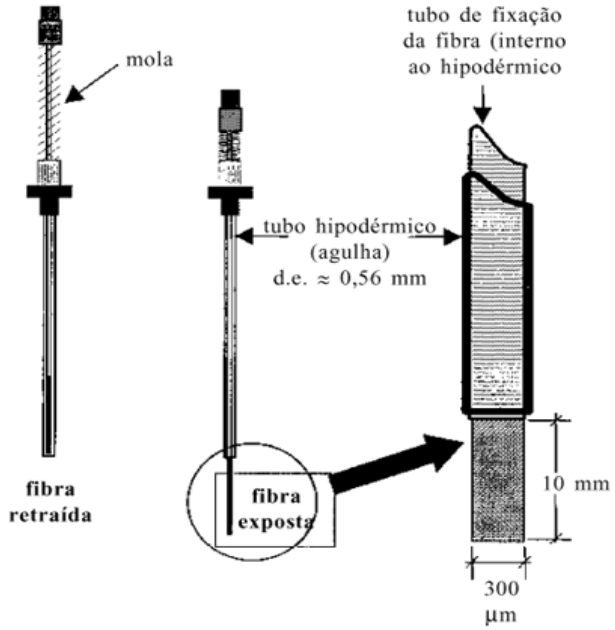
A SPME é classificada como microtécnica, em que os processos de extração e pré-concentração de analitos ocorrem numa escala dimensional não usual. O dispositivo básico de SPME consiste de um bastão de fibra ótica, de sílica fundida (FS) de 100 mm de diâmetro e com 10 mm de uma das extremidades recoberta com um filme extrator muito fino de um polímero; este pode ser polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA) ou Carbowax (Cwx) ou de um sólido adsorvente, como por exemplo, o carvão ativado microparticulado (Carboxen) (VALENTE e AUGUSTO, 2000).

Numa extração por SPME, o analito tem de se deslocar da matriz e fixar-se no recobrimento da fibra, e, para isto, resistências à transferência de massa devem ser vencidas, até que o equilíbrio de partição (ou de adsorção, para o caso de recobrimentos sólidos) do analito, entre a fibra e o meio que a envolve seja estabelecido. Assim sendo, teoricamente, a SPME é baseada na cinética de transferência de massa entre fases e na termodinâmica de equilíbrio de partição do analito entre as mesmas (SCHULER, 2010).

A técnica de SPME é vantajosa por necessitar de pouca quantidade de amostra. Ela utiliza uma seringa, mas de menor capacidade. O adsorvente tem a forma de uma fita fina, presa na extremidade do pistão da seringa. Empurrando o êmbolo para dentro, a fita é exposta através da agulha. Puxando o êmbolo, a fita fica guardada na agulha. Para extrair o analito, o

operador mergulha a agulha na amostra, expõe a fita e depois a recolhe. Em seguida, é só injetar no cromatógrafo. No caso de um cromatógrafo a gás, ocorrerá dessorção térmica (SCHULER, 2010).

Figura 10 – Detalhes da seringa e da fibra SPME



Fonte: : Adaptado de VALENTE e AUGUSTO, 2000

4.6 Procedimentos analíticos para a determinação dos compostos BTEX

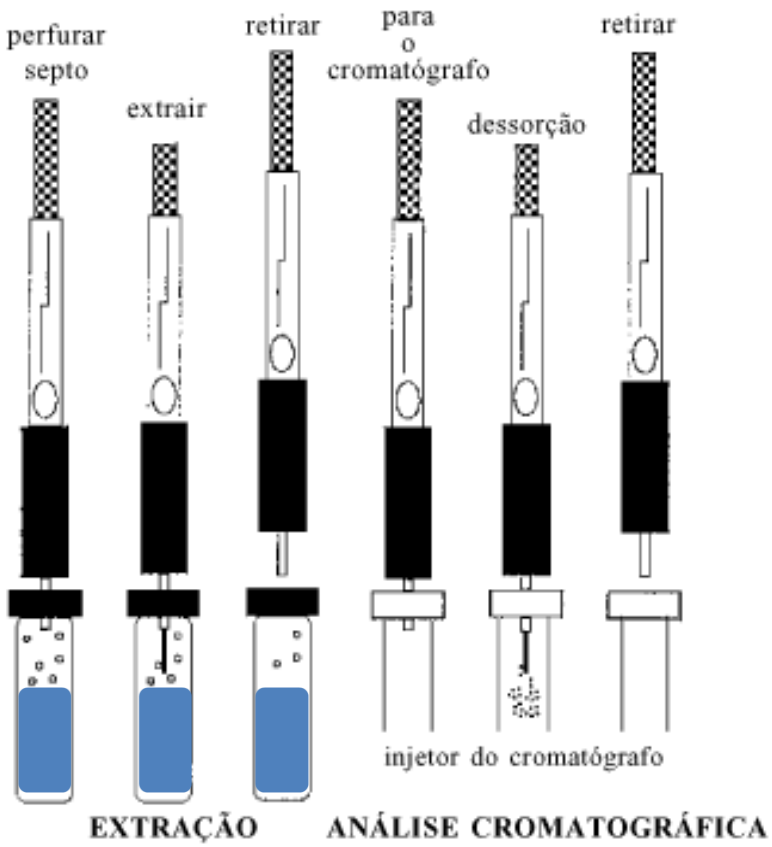
Os procedimentos operacionais descritos neste trabalho são aqueles padronizados e adotados pelo LSA. O procedimento descrito abaixo foi utilizado para a determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, compostos BTEX contidos na gasolina.

Em um vial âmbar de 20 mL, adiciona-se 3,30 g de cloreto de sódio (NaCl) PA, uma barra magnética (15x6 mm) e 11 mL da solução padrão de BTEX ou amostra. Veda-se os vials com fita veda rosca de teflon.

A microextração SPME foi feita utilizando a fibra PDMS de 100 µm. Essas foram acondicionadas por um tempo de 30 minutos à temperatura de 250ºC no injetor do cromatógrafo.

A extração foi feita por headspace, assim agitou-se (sem aquecimento) a amostra contida no vial por 4 minutos, e em seguida inseriu-se a agulha da SPME no *headspace* do vial, expondo a fibra sem tocar no liquido, por 2 minutos. A seguir injetou-se no CG MS iniciando o processo de aquisição de dados. As condições analíticas do cromatógrafo nesse procedimento constam na Tabela 2. O esquema mostrado na Figura 11 representa as operações envolvidas no método de extração por headspace.

Figura 11 - Esquema de extração dos compostos BTEX



Fonte: : Adaptado de VALENTE e AUGUSTO, 2000

Tabela 2 – Parâmetros do GC-MS para a determinação de BTEX

Parâmetros	Condições
Temperatura do injetor	205ºC
Modo de injeção	Split 20:1
Coluna	Agilent 19091J-433; 325ºC; 30m x 250µm 025 µm
Gás de arraste	Hélio

Fluxo	1 mL/min
Pressão	11,084 psi

Programação de temperatura da coluna

Temperatura inicial: 30ºC por 1 min

Rampa de aquecimento: 2ºC/min até 58ºC

Tempo total: 15 min

Fonte: Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA-UFPE

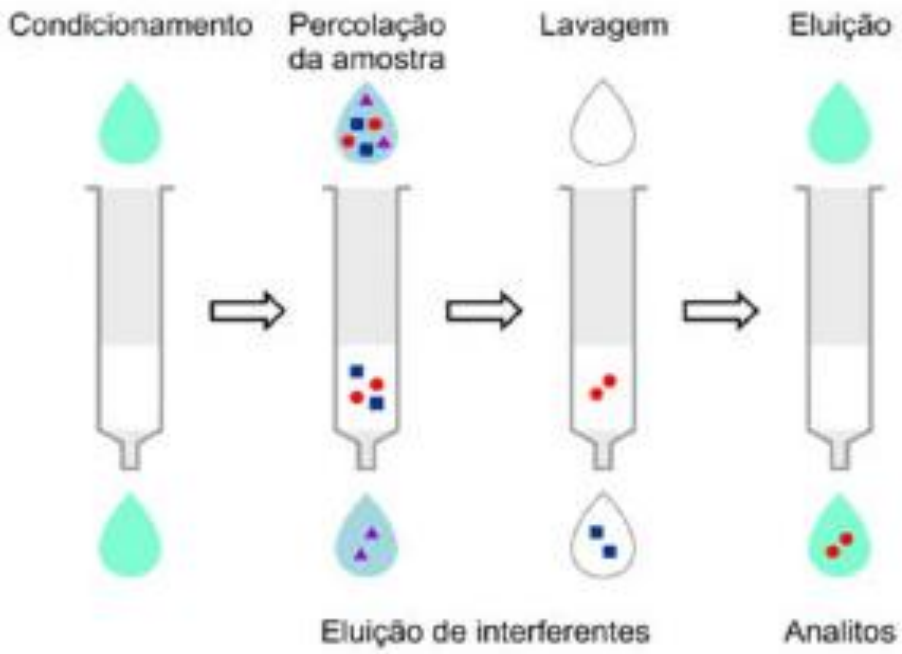
4.7 Procedimentos analíticos para a determinação dos compostos HPA

Este método foi aplicado para a determinação de 16 HPAs classificados pela USEPA (2006) como prioritários, em água subterrânea e salina. Os HPAs quantificados neste método são o naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno.

A primeira etapa deste procedimento foi o condicionamento das colunas SPE. Esta etapa consistiu em percolar pelo adsorvente da coluna de SPE, respectivamente, 5 mL de metanol e 5 mL da solução água:isopropanol (95:5 v/v), com um fluxo aproximado de 1 gota.seg^{-1} sem deixar o adsorvente da coluna secar completamente. A seguir adicionou-se a 100 mL da amostra aquosa e 15% do seu volume de isopropanol (15 mL). A amostra percolou pelo adsorvente da coluna de SPE com um fluxo aproximado de 1 gota.seg^{-1}. Em seguida deixou-se o adsorvente da coluna secar completamente. Logo depois, adicionou-se novamente, para percolar pelo adsorvente da coluna de SPE, 10 mL da solução água:isopropanol (95:5 v/v) com um fluxo aproximado de 1 gota.seg^{-1} . Deixou-se novamente o adsorvente da coluna secar completamente.

Os HPAs do adsorvente da coluna de SPE foram eluídos percolando 5 alíquotas de 2 mL de diclorometano, com um fluxo aproximado de 1 gota.seg^{-1}, que foram colocadas diretamente no reservatório da coluna de SPE, deixando-se o adsorvente da coluna secar completamente. Evaporou-se o diclorometano em banho de água a 40ºC e redissolvido o resíduo com 1 mL de diclorometano. A próxima etapa foi a leitura da amostra no GC MS utilizando injeção automática, cujas condições analíticas estão na Tabela 3.

Figura 12 - Esquema de extração dos compostos HPA



Fonte: : Adaptado de VALENTE e AUGUSTO, 2000

Tabela 3 – Parâmetros do GC MS para determinação de HPA

Parâmetros	Condições
Temperatura do injetor	205ºC
Volume da amostra injetada	2µL
Modo de injeção	Splitless
Coluna	Agilent 19091J-433; 325ºC; 30m x 250µm 025 µm
Gás de arraste	Hélio
Fluxo	30 cm/seg
Dados do detector	
Temperatura da linha de transferência: 290ºC	
Temperatura da fonte de íons: 230°C	
Temperatura do quadrupolo: 150ºC	
Delay: 2 min	
Modo scan: 25 a 500 m/z	

Fonte: Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA UFPE.

4.8 Procedimentos analíticos para a determinação da potabilidade das amostras

A análise dos BTEX e HPA e das características físico-químicas para potabilidade, seguiu as diretrizes contidas nos procedimentos operacionais padrão do LSA, que tem como base o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1999). Alguns parâmetros foram avaliados em campo através de analisador multiparâmetros, como a temperatura, pH, potencial redox e condutividade. A reprodução de cada método não se faz necessária por serem análises de rotina já consagradas nos laboratórios de controle ambiental, como o LSA, que se dedicam à qualidade de água e esgoto. A determinação de coliformes termotolerantes foi realizada pelo método do substrato cromogênico definido ONPG-MUG (Colilert).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Características visuais das amostras

Na inspeção de campo, observou-se que os arredores dos 12 poços estavam em condições de relativa limpeza e os moradores demonstraram preocupação em preservar a integridade dos mesmos. Todos os poços possuíam bomba para captação e foram perfurados até uma profundidade média de 20 m.

No momento da coleta as amostras não apresentavam fase livre, ou seja, não estava perceptível a presença de substâncias sobrenadantes como gasolina ou óleo diesel. Não havia odores ou coloração atípica, bem como material particulado em suspensão, tais como detritos ou resíduos visíveis.

5.2 Dados de validação do método analítico para determinação de compostos BTEX

Os dados da validação do método para determinação de compostos BTEX, utilizado neste trabalho, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Validação do método de BTEX

Parâmetros					
Dados estatísticos	**Benzeno**	**Tolueno**	**Etilbenzeno**	**m-p-xilenos**	**o-xileno**
r^2	0,9950	0,9976	0,9974	0,9969	0,9960
LD (μgL^{-1})	0,80	1,04	1,00	0,99	1,37
LQ (μgL^{-1})	2,66	3,49	3,34	3,32	4,5
Precisão (%)	13,10	7,32	8,06	10,92	17,78
Exatidão (%)	85,0	84,1	87,2	85,3	85,3

Fonte: Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA, UFPE.
Nota: LD – Limite de Detecção, LQ – Limite de Quantificação.

Os valores acima estão dentro da faixa permitida de acordo com o INMETRO e ANVISA, com exceção do LD e LQ, que não possuem uma faixa aceitável específica na legislação.

5.3 Resultados de compostos BTEX

Os valores obtidos para BTEX nas amostras de água dos poços avaliados nesse trabalho são apresentados nas tabelas a seguir.

Tabela 5 – Resultados das determinações de BTEX (μgL^{-1})

Poços		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p Xilenos	o - Xilenos
Ipsep	P1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P2	<LD	<LD	**1,51***	**2,37**	<LD
	P3	<LD	<LD	<LD	**19,16**	**22.86**
	P4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ibura	P6	<LD	<LD	<LD	**6,21**	<LD
	P7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P9	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cordeiro	P10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Fonte: Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA, UFPE.
Notas:
Amostras coletadas em junho/2015;
LD – Limite de Detecção.
***** Valores abaixo do LQ – Limite de Quantificação

Tabela 6 – Resultados das determinações de BTEX (μgL^{-1})

Poços		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p Xilenos	o - Xilenos
Ipsep	P1	<LD	<LD	<LD	**1,28***	<LD
	P2	<LD	<LD	**2,03***	**2,37***	<LD
	P3	<LD	<LD	<LD	**19,16**	**22.86**
	P4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P5	<LD	<LD	<LD	**3,11***	**3,70***
Ibura	P6	<LD	<LD	**2,44***	**9,53**	<LD
	P7	<LD	<LD	<LD	**1,81***	<LD
	P8	<LD	<LD	<LD	**6,12**	<LD
	P9	<LD	<LD	**1,94***	**2,95***	<LD
Cordeiro	P10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Fonte: Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA, UFPE.
Notas:
Amostras coletadas em agosto/2015;
LD – Limite de Detecção.
***** Valores abaixo do LQ – Limite de Quantificação

Tabela 7 – Resultados das determinações de BTEX (µgL^{-1})

Poços		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p Xilenos	o - Xilenos
Ipsep	P1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P3	<LD	<LD	**3,52**	<LD	<LD
	P4	<LD	<LD	**2,11***	<LD	<LD
	P5	<LD	<LD	<LD	**1,41***	**2,68***
Ibura	P6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P9	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cordeiro	P10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Fonte: Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA, UFPE.
Notas:
Amostras coletadas em setembro/2015;
LD – Limite de Detecção.
***** Valores abaixo do LQ – Limite de Quantificação

Tabela 8 – Resultados das determinações de BTEX (µgL^{-1})

Poços		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p Xilenos	o - Xilenos
Ipsep	P1	<LD	<LD	<LD	**2,28***	<LD
	P2	<LD	**3,97**	**3,73**	**2,14***	<LD
	P3	<LD	<LD	<LD	**19,03**	**21.77**
	P4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P5	<LD	<LD	<LD	**3,08***	**3,52***
Ibura	P6	<LD	<LD	**2,30***	**9,41**	<LD
	P7	<LD	**2,06***	<LD	**1,63***	<LD
	P8	<LD	<LD	<LD	**5,18**	<LD
	P9	<LD	<LD	**1,73***	**2,81***	<LD
Cordeiro	P10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Fonte: Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA, UFPE.
Notas:
Amostras coletadas em março/2016;
LD – Limite de Detecção.
***** Valores abaixo do LQ – Limite de Quantificação

Tabela 9 – Resultados das determinações de BTEX (µgL^{-1})

Poços		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p Xilenos	o - Xilenos
Ipsep	P1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P2	<LD	**3,37**	**3,58**	<LD	<LD
	P3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ibura	P6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P7	<LD	**1,82***	<LD	<LD	<LD

	P8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P9	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cordeiro	P10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Fonte: Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA, UFPE.
Notas:
Amostras coletadas em maio/2016;
LD – Limite de Detecção.
***** Valores abaixo do LQ – Limite de Quantificação

Tabela 10 – Resultados das determinações de BTEX (µgL^{-1})

Poços		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p Xilenos	o - Xilenos
Ipsep	P1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P2	<LD	**3,80**	**2,13***	<LD	<LD
	P3	<LD	<LD	<LD	**10,35**	**17.86**
	P4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P5	<LD	<LD	<LD	**1,21***	**1,90***
Ibura	P6	<LD	<LD	**2,40***	**5,27**	<LD
	P7	<LD	**1,43***	<LD	**2,74***	<LD
	P8	<LD	<LD	<LD	**4,12**	<LD
	P9	<LD	<LD	**1,81***	**2,64***	<LD
Cordeiro	P10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	P12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Fonte: Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA, UFPE
Notas:
Amostras coletadas em junho/2016;
LD – Limite de Detecção
***** Valores abaixo do LQ – Limite de Quantificação

Os dados das seis tabelas de resultados para compostos BTEX se referem a uma amostra de cada um dos 12 poços, realizadas num período de um ano, entre os meses de junho de 2015 e junho de 2016.

A Tabela 11 mostra os valores máximos permitidos para os BTEX, como padrão de potabilidade em água de consumo humano, contidos na Portaria n.º 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde.

Tabela 11 – Valores máximos permitidos de compostos BTEX em água.

Parâmetros	Portaria MS 2.914/2011 ($\mu g.L^{-1}$)
Benzeno	5,0
Tolueno	170,0
Etilbenzeno	200,0
Xilenos (totais)	300,0

Fonte: MS, 2011

5.4 Dados de validação do método analítico para determinação de compostos HPA

Os dados da validação do método para determinação de compostos HPA, utilizado neste trabalho, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Validação do método de HPA

Parâmetros	r^2	Faixa linear ($\mu g.L^{-1}$)	Recuperação média (%)	Limite de confiança da média (%)
Fluoreno	0,998	4,1 a 48,9	100 ± 8	80 a 119
Antraceno	0,998	4,5 a 50,9	96 ± 9	73 a 118
Pireno	0,997	3,9 a 48,7	95 ± 1	93 a 98
Benzo(a)antraceno	0,998	4,2 a 49,0	83 ± 1	81 a 85
Criseno	0,998	4,2 a 48,9	75 ± 3	68 a 83
Benzo(b)fluoranteno	0,995	3,7 a 48,5	93 ± 8	73 a 113
Benzo(k)fluoranteno	0,998	4,2 a 49,0	82 ± 3	75 a 89
Benzo(a)pireno	0,992	4,2 a 49,0	73 ± 2	67 a 79
Dibenzo(a,h)antraceno	0,998	4,2 a 49,0	79 ± 7	62 a 97
Benzo(ghi)perileno	0,996	4,0 a 48,6	86 ± 2	80 a 92
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,997	4,2 a 48,9	81 ± 2	75 a 87

Fonte: Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA, UFPE.

5.5 Resultados de compostos HPA

Nenhuma das amostras apresentou valores quantificáveis dos compostos do grupo HPA. As possíveis causas desse resultado serão discutidas adiante.

5.6 Resultados dos ensaios físico-químicos e microbiológicos para potabilidade

Os resultados dos ensaios físico-químicos e bacteriológicos para potabilidade são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados dos ensaios físico-químicos e microbiológicos para potabilidade.

Parâmetros	Unidades	Portaria MS 2914/2011	Poços											
			P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
Coliformes totais	NMP/ 100 mL	-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Coliformes termotolerantes	NMP/ 100 mL	Ausência em 100 mL	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cor	mg Pt/L	-	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Turbidez	uT	5 (VMP)	4	3	5	4	4	2	1	2	2	1	2	1
Alcalinidade parcial	$mg.L^{-1}$	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alcalinidade total	$mg.L^{-1}$	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$N\text{-}NO_2^-$	$mg.L^{-1}$	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Fe (total)	$mg.L^{-1}$	-	1,35	1,28	1,22	2,00	1,59	1,56	1,30	1,25	1,05	<1	<1	<1
Temperatura	°C	-	28,2	29,0	28,5	28,0	28,7	29,0	29,2	29,0	30,0	27,5	27,6	27,0
pH		-	5,60	6,11	5,90	5,70	6,00	5,04	5,22	5,20	5,11	5,70	5,50	5,55
Condutividade	$\mu S\ cm^{-1}$	-	202,9	280,0	235,0	266,0	275,0	188,9	255,0	199,8	185,7	208,0	200,1	230,0
Potencial redox	mV	-	139,8	191,7	155,0	135,7	140,0	190,5	185,3	180,5	142,0	108,1	100,9	107,5

Fonte: Laboratório de Saneamento Ambiental – LSA, UFPE.

5.7 Discussão dos resultados

O conhecimento das ocorrências de acidentes ambientais diversos, destacando-se os vazamentos em postos de combustíveis, dentre outros, se deu a partir do atendimento de denúncias e acompanhamento dos processos de análise de passivo ambiental e análise de risco para posterior tomada de decisão.

5.7.1 Resultados dos ensaios físico-químicos e microbiológicos

Os parâmetros físico-químicos e microbiológicos indicam que os poços analisados possuem água potável, pois estão dentro dos limites permitidos pela Portaria MS 2.914/2011.

Os valores de potencial redox indicam que o ambiente químico é oxidante, contudo aponta para o nitrato como aceptor de elétrons no lugar do oxigênio (JARDIM, 2014), o que pode ter contribuído para o processo de atenuação natural dos hidrocarbonetos em estudo.

Após a remoção do oxigênio dissolvido, prevalecerá uma condição anaeróbia; neste caso, o nitrato presente na água subterrânea poderá ser usado como um receptor de elétrons por microorganismos anaeróbios na mineralização dos hidrocarbonetos. A desnitrificação resulta na formação de dióxido de carbono, água e nitrogênio gasoso (KULKAMP, 2003).

Estudos de biorremediação por atenuação estimulada indicam a eficiência da utilização de nitrato como aceptor de elétrons em ambientes quimicamente favoráveis, ou seja, pobres em oxigênio ocasionada pela degradação do etanol, contido na gasolina, e com faixas de pH próximos da neutralidade, condições observadas no caso em estudo, permitiram a degradação dos compostos BTEX (COSTA, 2009).

A turbidez é uma característica da água motivada pela presença de partículas em estado coloidal, em suspensão, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, plâncton e outros organismos microscópicos e expressa a interferência à passagem de luz, através do liquido. Portanto, simplificadamente, a transparência da água. Ressalta-se que valores de turbidez em torno de 8uT ou menos são visualmente imperceptíveis. Algumas amostras se aproximaram do valor máximo permitido, indicando a necessidade de maior controle e atenção nesse parâmetro (CETESB, 2016).

A ausência de coliformes termotolerantes representa um dado positivo, tendo em vista que a RMR é precariamente saneada e que se trata de poços antigos numa região densamente habitada, com uma população de aproximadamente 1,6 milhões e com uma densidade demográfica superior a 7.000 hab.km^{-2} (IBGE, 2017). De forma geral, a presença de coliformes nas águas subterrâneas está associada a poços mal construídos, sem laje de proteção e tubo de boca, sem perímetro de proteção e sob influência de rios poluídos, locados inadequadamente ou mal protegidos. A inadequação do filtro e pré-filtro à formação geológica normalmente reflete em problemas de cor e turbidez da água subterrânea. Por isso, é comum que vários estudos mostrem frequentemente que estes parâmetros não atendem aos padrões de potabilidade no caso das águas subterrâneas (CETESB, 2016).

Na visão da OMS, os riscos à saúde impostos pelas substâncias químicas (de efeito crônico e longo prazo, por vezes não muito bem fundamentados do ponto de vista toxicológico e epidemiológico) não devem ser comparados aos riscos microbiológicos de transmissão de doenças (de efeito agudo e curto prazo, inquestionáveis e de grande impacto). Em termos gerais, guardada a importância relativa e específica de cada um, a garantia da qualidade microbiológica da água deve receber prioridade (CORREIA, 2006).

5.7.2 Resultados dos parâmetros BTEX e HPA

Os resultados encontrados para os compostos BTEX e HPA sugerem a ocorrência de atenuação natural em todos os poços analisados, mesmo não tendo a oportunidade de acessar aos valores de concentração dos contaminantes quando da ocorrência dos vazamentos, dados que foram devidamente registrados no episódio do bairro do Ipsep. Os documentos que contem estes dados encontram-se atualmente nas dependências da Secretaria de Meio Ambiente da Prefeitura do Recife, a qual não cedeu os mesmos até o presente momento.

O comportamento, transporte e destino desses compostos no meio ambiente dependem de suas características físico-químicas e bioquímicas. Geralmente os HPA são persistentes no meio ambiente e possuem baixa solubilidade em água. Na maioria dos casos, essa solubilidade diminui com o aumento do número de anéis e da massa molecular do composto (CETESB, 2016). Esses argumentos podem ser a justificativa pela ausência dos compostos HPA nas amostras coletadas.

Os episódios de vazamento de combustíveis se deram num período de quinze anos e as plumas de contaminantes tendem a atingir níveis aceitáveis num período de oito anos em média. Uma vez ocorrido o vazamento, os hidrocarbonetos de petróleo passam pelas fases de diluição, dispersão, adsorção, volatilização e biodegradação, caracterizando o processo de autodepuração ou atenuação natural (CORSEUIL, 1997).

5.7.3 Da gestão pública dos recursos hídricos da RMR

Nas localidades Ibura e Cordeiro a população não denunciou os acidentes na época, alguns até não permitindo acesso para a coleta de amostras. Entretanto, a ocorrência foi confirmada com os moradores mais antigos e funcionários dos postos envolvidos, revelando como a problemática é complexa e de difícil abordagem pelos órgãos ambientais, que dependem das denúncias para poder autuarem os infratores.

Isso demonstra que a população carece de informações quanto aos seus direitos aos recursos naturais como a água, e que frente aos problemas de abastecimento se vê forçada a optar por fontes alternativas. Essa decisão deveria envolver organismos gestores como a Prefeitura e as Agências Ambientais e de Águas como orientadoras tanto para a perfuração de poços, quanto para a implantação de empreendimentos de potencial poluidor de grande impacto (QUINTAS, 2006).

Quando atuamos em entidades da sociedade civil, nos deparamos, em muitos casos, tanto com omissão, incapacidade e, às vezes, conivência dos órgãos públicos, quanto com indiferença, incompreensão e desinteresse da população diante de ameaças e agressões ao meio ambiente. Como principal responsável pela proteção ambiental no Brasil, cabe ao Poder Público, por meio de suas diferentes esferas, intervir neste processo, de modo a evitar que os interesses de determinados atores sociais (madeireiros, empresários de construção civil, industriais, agricultores, moradores etc.) provoquem alterações no meio ambiente que ponham em risco a qualidade de vida da população afetada. Gestão ambiental, portanto, é vista aqui como o processo de mediação de interesses e conflitos (potenciais ou explícitos) entre atores sociais que agem sobre os meios físico-natural e construído, objetivando garantir o direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, conforme determina a Constituição Federal (QUINTAS, 2006).

O monitoramento, do solo e da água, é exigido aos empreendimentos poluidores no processo de licenciamento ambiental ou certificação da qualidade, como no caso dos postos de abastecimento de combustíveis, contudo essa exigência não dispensa a necessidade de monitorar os poços rasos e cacimbas, ou seja, uma ação não invalida a outra, pelo contrário, na eventualidade de fraude ou má fé por parte do empreendedor, por exemplo, a análise dos parâmetros BTEX e HPA nos poços dará ao usuário e a comunidade uma maior segurança, pois terão a chance de fazer uma contraprova a fim de sanar as possíveis dúvidas.

O problema aqui avaliado é apenas um entre muitos relacionados com a utilização dos recursos hídricos de maneira indiscriminada. Como por exemplo, a situação da região costeira onde se localiza a cidade do Recife que vem sendo objeto de uma intensa explotação de água subterrânea para complementar a oferta de água à população, uma vez que a concessionária dos serviços de abastecimento público não dispõe de oferta suficiente nos mananciais hídricos superficiais. Em decorrência dessa super-explotação em mais de 12.000 poços, mais da metade clandestinos, distribuídos numa área de cerca de 100 km^2, os níveis de água dos aqüíferos confinados vêm sofrendo rebaixamentos da ordem de 6 a 8 $m.ano^{-1}$ nos últimos anos. Considerando esse rebaixamento excessivo e contínuo, as reduzidas recargas por drenança vertical descendente e a presença de várias camadas de argila intercaladas às camadas de arenitos inconsolidados, a região está correndo riscos de uma subsidência do terreno que poderá acarretar prejuízos incalculáveis, principalmente devido a se localizar na orla oceânica, o que provocaria o ingresso do mar em grande parte da área urbana da cidade (COSTA, 2005).

Daí a necessidade de uma revisão na legislação ambiental no tocante aos poços perfurados em áreas de alto risco de degradação do solo e da água, devido à presença de empreendimentos de grande potencial poluidor, como o são os postos de combustíveis. A população precisa ser protegida e os recursos hídricos preservados com o uso sustentável dos bens naturais de direito e interesse comuns a todos.

6 CONCLUSÕES

Um dos objetivos deste trabalho foi demonstrar a vulnerabilidade da perfuração de poços de água em áreas próximas a empreendimentos potencialmente poluidores, como no caso de postos de combustíveis. Os resultados encontrados nos parâmetros BTEX confirmam que a água dos poços analisados está contaminada pelo menos nos bairros do Ipsep e Ibura. Nessas localidades foi possível confirmar a contaminação da água por gasolina.

Os resultados encontrados nos parâmetros BTEX e HPA sugerem que o processo de atenuação natural ocorreu em todos os poços analisados, mesmo carecendo dos valores da concentração inicial dos contaminantes, há quinze anos, valores estes registrados em relatórios referentes, principalmente, ao episódio do bairro do Ipsep.

A baixa solubilidade em água dos compostos HPA pode responder pelos resultados obtidos, pois na maioria dos casos, essa solubilidade diminui com o aumento do número de anéis e da massa molecular do composto (CETESB, 2016). Essa propriedade pode explicar porque os compostos HPA não foram detectados nas amostras coletadas.

Os episódios de vazamento de combustíveis se deram num período de quinze anos e as plumas de contaminantes tendem a atingir níveis aceitáveis num período de oito anos em média após o vazamento. Os hidrocarbonetos de petróleo passam pelas fases de diluição, dispersão, adsorção, volatilização e biodegradação, que representam o processo de autodepuração ou atenuação natural (CORSEUIL, 1997).

Mesmo se tratando de localidades com precárias condições sanitárias, sem acesso a saneamento, as amostras não apresentaram resultados que indicassem contaminação por esgoto a céu aberto ou instalações de fossas inadequadas, embora o risco desse evento seja bastante acentuado.

Apesar dos resultados nos parâmetros físico-químicos, microbiológicos e para os compostos dos grupos BTEX e HPA, terem permanecido abaixo dos valores máximos permitidos pela Portaria MS 2.914/2011, comprovou-se que há presença de compostos do grupo BTEX, indicando que houve contaminação do meio em análise, e que os parâmetros físico-químicos e microbiológicos não são suficientes para atestar a potabilidade de água nos casos em que os poços perfurados se encontrem próximos de empreendimentos potencialmente poluidores como os postos de combustíveis.

A evolução da pluma de contaminantes ao longo do tempo não foi verificada, pois faltaram dados da época em que ocorreram os acidentes, porém o processo de atenuação natural pode ser a resposta para justificar as concentrações baixas ou nulas que foram encontradas, e que o nível de recuperação da qualidade da água contaminada pode ser considerada bom mesmo após as medidas remediativas precárias adotadas após o acidente, que no caso se limitou a remover a fase livre através de bombeamento e acompanhamento da referida atenuação através dos poços de monitoramento.

A ausência do benzeno em todas as amostras demonstra que, por ser o mais solúvel em água e volátil em relação ao solo dentre os BTEX, o mesmo deve ter sido degradado mais rápido que os demais. A presença de etilbenzeno, tolueno e xilenos nas amostras dos bairros do Ipsep e Ibura revela que nesses sítios houve de fato os referidos vazamentos nos períodos já citados, e que mesmo em baixas concentrações suas existências são pelo menos incômodas do ponto de vista conceitual, pois ninguém pretende consumir água contaminada, mesmo em níveis permitidos pela legislação.

7 RECOMENDAÇÕES

São necessários trabalhos semelhantes para avaliação do comportamento dos compostos BTEX e HPA em solos ao longo do tempo e a caracterização da microbiota envolvida no processo de biodegradação nesses casos.

Também se torna interessante a avaliação da qualidade das águas superficiais, cujos mananciais são próximos às atividades petroquímicas, portos, grandes centros urbanos e lava-jatos para os parâmetros BTEX e HPA.

Como caso de saúde pública, é importante um levantamento de casos de doenças relacionadas à intoxicação por compostos BTEX e HPA, na população que utiliza águas de poços ou faça uso de mananciais próximos a refinarias, postos de combustíveis e outros empreendimentos que trabalhem com derivados petroquímicos.

É recomendada ainda a revisão e elaboração de textos normativos da legislação ambiental, que fixem exigências quanto ao monitoramento desses contaminantes quando do acompanhamento da qualidade da água consumida pela população que utiliza poços perfurados, em especial daqueles nas proximidades de áreas potencialmente contaminadas, nos parâmetros relativos a cada tipologia, bem como na demarcação das áreas quanto ao risco, seja ele natural ou proveniente de atividades antrópicas.

REFERÊNCIAS

ABAS, Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. Disponível em: http://www.abas.org/abasinforma/120/paginas/09.htm - Acessado em 18/03/2016.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas – **NBR 13.784 - Detecção de Vazamentos em Postos de Serviço**. Rio de Janeiro, RJ. Rio de Janeiro, RJ – 1997.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas – **NBR 13.786 – Seleção de Equipamentos e Sistemas para Instalações Subterrâneas de Combustíveis**. Rio de Janeiro, RJ – 2009.

ABIEPS, Associação Brasileira das Empresas de Equipamentos e de Serviços para o Mercado de Combustível e Conveniência. **Curso para Agentes Ambientais**. Santa Catarina, SC, 2012.

ABIEPS, Associação Brasileira das Empresas de Equipamentos e de Serviços para o Mercado de Combustível e Conveniência. **Boletim Técnico 001, Caixa Separadora de Água e Óleo**, Revisão A 04 de Abril de 2015.

AGP, Associação Profissional dos Geólogos de Pernambuco. Disponível em: http://www.agp.org.br/index.php/rec-hidricos-subterraneos-de-pe/ - Acessado em 04/05/2016.

ANA. Atlas Brasil. **Abastecimento Urbano de Água**. Brasília: ANA, 2010. Disponível em: http://atlas.ana.gov.br/Atlas/forms/Home.aspx. Acesso: 29/04/2015.

ANDRADE, Juliano de Almeida; AUGUSTO, Fabio; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes. **Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados**. Eclética Química, v. 35, n. 3, p. 17-43, 2010.

ANJOS, Jose Ângelo Sebastião Araujo dos; SÁNCHEZ, Luis Enrique; BERTOLINO, Luiz Carlos. **Remediação de áreas contaminadas: proposições para o sítio da**

Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. CETEM - PROJETO SANTO AMARO–BA, p. 103. 2011.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2441-**anuario-estatistico-2016** - Acessado em 08/11/2016.

ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos/**vendas-anuais-de-etanol-hidratado-e-derivados-de-petroleo-por-municipio** - Acessado em 11/10/2016.

APAC, Agência Pernambucana de Águas e Clima. **Monitor de Secas do Nordeste. Mapa elaborado em 12/01/2017** – Disponível em http://www.apac.pe.gov.br/ - Acessado em 20/01/2017.

APHA, **American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation**. Copyright 1999. - Disponível em: https://www.mwa.co.th/download/file_upload/SMWW_1000-3000.pdf - Acessado em 18/02/2017.

ARXO do Brasil. Disponível em: http://www.arxo.com/posto-revendedor/tanque-subterraneo-para-arla-tripla-parede/52/ - Acessado em 18/02/2017.

BAYER, Débora Missio. **Biorremediação de sedimento estuarino contaminado por óleo diesel com o uso de biossurfatante**. Dissertação de Mestrado, UFPE, 2010.

BENTO, Fatima M. **Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation. Bioresource Technology**, v. 96, n. 9, p. 1049-1055, 2005.

BRASIL POSTOS. Disponível em: https://www.brasilpostos.com.br/noticias/equipamentos/ambiental/os-postos-ecologicos-

equipamentos-que-garantem-a-preservacao-do-meio-ambiente/ - Acessado em 26/10/2015.

BRITO, F. V. **Estudo da Contaminação de Águas Subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS. 2005.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de Gerenciamento de Áreas Degradadas**. Projeto GTZ – CETESB, 2001

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras**. Disponível em: http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/guia-nacional-coleta-2012.pdf - Acessado em 15/09/2016.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: www.cetesb.sp.gov.br - Acessado em 26/10/2016.

CORREIA, Eliseu Romero Campelo. **Caracterização da vulnerabilidade natural do aquífero Boa Viagem no Município do Recife - Método GOD**. Dissertação de Mestrado, UFPE, 2006.

CORSEUIL, Henry Xavier, and Marilda Fernandes. **Efeito do Etanol no Aumento da Solubilização de Compostos Aromáticos Presentes na Gasolina Brasileira**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental 4.1-2 (1999): 71-75.

CORSEUIL, Henry Xavier et al. **Contaminação de Aqüíferos por derramamentos de gasolina e álcool**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19ª Feira Internacional de Tecnologias de Saneamento Ambiental, 2-FITABES'97. ABES, 1997. p. 5.

CORSEUIL, Henry Xavier; MARINS, Marcus Dal Molin. **Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 2, n. 2, p. 50-54, 1997.

COSTA, Ana Hilda Romero; NUNES, Cristina Cardoso; CORSEUIL, Henry Xavier. **Biorremediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina e etanol com o uso de nitrato**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 14, n. 2, p. 265-274, 2009.

COSTA, Waldir Duarte; COSTA FILHO, Waldir Duarte. **A gestão dos aqüíferos costeiros de Pernambuco**. In: Anais do XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Cuiabá, MT. Cdrom. 2004.

COSTA, Waldir Duarte et al. **O RISCO DE UMA SUBSIDÊNCIA NO RECIFE**. Estudos Geológicos, v. 15, p. 90-101, 2005.

CPRH, Agência Estadual de Meio Ambiente. **LEI Nº 12.984, DE 30 DE DEZEMBRO DE 2005 - Dispõe sobre a Política Estadual de Recursos Hídricos e o Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos, e dá outras providências**. Disponível em: http://www.cprh.pe.gov.br/legislacao/leis/leis_estaduais/leis_estaduais_2005/39804%3B73701%3B14101022%3B0%3B0.asp – Acessado em 05/10/2015.

CPRH, Agência Estadual de Meio Ambiente. **Programa P2R2 (em construção)**. Disponível em: http://p2r2.cprh.pe.gov.br/p2r2/menu_principal/menu_principal.php - Acessado em 10/11/2016.

DENATRAN. **Frota de veículos**. Disponível em http://www.denatran.gov.br/index.php/estatistica/261-frota-2016 - Acessado em 20/06/2016.

EUA, EPA, United States Environmental Protection Agency. Disponível em: https://www.epa.gov/greenercleanups/methodology-understanding-and-reducing-projects-environmental-footprint - Acessado em 31/10/2016.

FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. Disponível em: http://agencia.fapesp.br/aquiferos_do_recife_correm_risco_de_salinizacao/18377/ - Acessado em 26/10/2015.

FINOTTI, Alexandra Rodrigues, and Henry Xavier Corseuil. **Uso da Ação Corretiva Baseada no Risco-RBCA – nos Casos de Contaminação de Solos e Águas Subterrâneas por Gasolina no Brasil**. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Foz do Iguaçu. 1997.

FINOTTI, Alexandra R.; CAICEDO, Nelson O. Luna; RODRIGUEZ, Maria Teresa Raya. **Contaminações subterrâneas com combustíveis derivados de petróleo: toxicidade e a legislação brasileira**. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 6, n. 2, p. 29-46, 2001.

FREIRE, Priscyla Aparecida de Campos; TRANNIN, Isabel Cristina de Barros; SIMÕES, Silvio Jorge Coelho. **Bombeamento e tratamento da fase livre em Aquífero Litorâneo**. Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 461-470, 2014.

H2 BRASIL, Revista Eletrônica sobre Meio Ambiente e Tecnologia. Disponível em: http://www.h2brasil.com/parte-3.php - Acessado em 08/11/2016.

HELENO, Fernanda Fernandes; LIMA, Aniel; AFONSO, Robson; COUTRIN, Maurício. **Otimização e validação de métodos analíticos para determinação de BTEX em água utilizando extração por headspace e microextração em fase sólida**. Química Nova, Vol. 33, No. 2, 329-336, 2010.

INMETRO, **FISPQ n.º 8298 – 2012**. Disponível em www.inmetro.gov.br/metcientifica/MRC/FISPQ-8298.pdf - Acessado em 15/02/2016.

JARDIM, Wilson F. **Medição e interpretação de valores do potencial redox (EH) em matrizes ambientais**. Química Nova, v. 37, n. 7, p. 1233-1235, 2014.

KULKAMP, Marivania Scremin. **Atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com derramamento simultâneo de óleo diesel e etanol**. Disserteção de Mestrado, UFSC, 2003.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2014/09/percentual-de-adicao-de-etanol-a-gasolina-pode-chegar-a-27porcento - Acessado em 15/02/2016.

MS, Ministério da Saúde – Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html - Acessado em 15/12/2016.

MTE, Ministério do Trabalho e Emprego. Disponível em: http://acesso.mte.gov.br/data/files/8A7C816A568FCDD001576676EAB57ABB/portaria-mtb-nr-1109-altera-nr-09-inclui-anexo-2.pdf - Acessado em 10/10/2016.

MMA, Ministério do Meio Ambiente – **Águas Subterrâneas, Um Recurso a Ser Conhecido e Protegido**, Brasília, 2007. Disponível em: http://www.agrolink.com.br/downloads/%C3%81GUAS%20SUBTERR%C3%82NEAS.pdf - Acessado em 15/09/2015.

MMA, Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Inspeção sanitária em abastecimento de água / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde**. Brasília: Ministério da Saúde, 2006. 84 p. – (Série A. Normas e Manuais Técnicos). Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/inspecao_sanitaria_abastecimento_agua.pdf - Acessado em 19/06/2015.

MAZZUCO, Liliam Maria. **Atenuação natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel**. Dissertação de Mestrado, UFSC, 2004.

MENKES, Monica. **Eficiência energética, políticas públicas e sustentabilidade**. Brasília, DF: UNB, 2004.

MORAES, Sandra Lúcia; TEIXEIRA, Cláudia Echevenguá; MAXIMIANO, Alexandre Magno de Sousa (Organizadores) - **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas** / organizadores. -- 1. Ed. rev.. - São Paulo: IPT

- Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo: BNDES, 2014. -- (Publicação IPT; 4374).

MURRAY, T. J. **Dr Abraham Gesner: the father of the petroleum industry**. Journal of the Royal Society of Medicine, v. 86, n. 1, p. 43, 1993.

NASCIMENTO, Flávia Maria de Fátima. **EQUIPAMENTOS PARA CONTROLE AMBIENTAL EM POSTOS DE SERVIÇOS**. 14º Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia e Ambiental, 2012.

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

OLIVEIRA, Everton. **Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos provenientes de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 1992.

OLIVEIRA, Vinícius Balthazar Pereira de; GOMES, Priscila Luggeri; NASCIMENTO, Elsonn Antonio do. **Estratégias ambientais em postos de combustíveis: O caso de posto de combustível ecológico**. Congresso Nacional de Excelência em Gestão. Niterói, Rio de Janeiro, RJ. 2008.

OLIVEIRA, Rosiane Martins; ALVES, Fabiana. **Diversidade microbiana utilizada na biorremediação de solos contaminados por petróleo e derivados-Microbial diversity used in the bioremediation of soils contaminated by petroleum and oil products**. NBC - Periódico Científico do Núcleo de Biociências, v. 3, n. 05, p. 01-14, 2013.

PEDROZA, S.; FLORENCIO, L.; KATO, M. T.; PAIM. A. P. S. GAVAZZA, S. **Remoção Anaeróbia dos Componentes BTEX de Água Contaminada por Gasolina**. RBRH - Revista Brasileira de Recursos Hídricos Volume 14 n.3 Jul/Set 2009, 61-67.

QUINTAS, José Silva. **Introdução à gestão ambiental pública**. 2ª ed. revista. – Brasília: Ibama, 2006. 134p. (Coleção Meio Ambiente. Série Educação Ambiental, 5) Disponível em: http://www.icmbio.gov.br/educacaoambiental/images/stories/biblioteca/educacao_ambiental/QUINTAS_Jos%C3%A9_Silva_Introdu%C3%A7%C3%A3o_%C3%A0_Gest%C3%A3o_Ambiental_P%C3%BAblica.pdf – Acessado em 25/11/2016.

RODRIGUES, Gabriela Maria Arantes. **Atividade de armazenamento e distribuição de combustível nos centros urbanos: os postos de combustíveis e a saúde pública.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2015.

SANTOS, Edson; UNGARI, Hélio Cesar Nascimento; SANTOS, Matilde Barga dos. **PRINCIPAIS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO E GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS POR HIDROCARBONETOS NO ESTADO DE SÃO PAULO.** Especialização em Gestão Ambiental, CETESB, UNICAMP, São Paulo, 2008.

SANTOS, Guilherme de Coimbra. **Avaliação da contaminação de BTEX nas águas de poços da Região Metropolitana de Recife, resultante de vazamentos de postos de combustíveis**. Dissertação de Mestrado, Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco - ITEP, Recife, 2008.

SARKAR, Dibyendu et al. **Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation**. Environmental Pollution, v. 136, n. 1, p. 187-195, 2005.

SAVI, Camila. **ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DO PETRÓLEO (TPH) EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, ESTUDO DE CASO**. Águas Subterrâneas, Suplemento, 2009.

SCHULER, Alexandre Pereira. **Cromatografia a Gás e a Líquido**, 12ª Edição, Universidade Federal de Pernambuco, 2010.

SILVA, Rosimar Lima Brandao et al. **Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município**

de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. Caderno de Saúde Pública, v. 18, n. 6, p. 1599-607, 2002.

SINDICOM, Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes. Disponível em https://www.sindicom.com.br - Acessado em 20/08/2014.

SNIS, Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **DIAGNÓSTICO 2014**. Disponível em: http://www.snis.gov.br/ - Acessado em 10/06/2016.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª Edição, Editora Thomson, EUA, Versão Digital, 2006. Disponível em: https://www.inesul.edu.br/site/documentos/QUIMICA_ANALITICA_SKOOG.pdf - Acessado em 30/09/2015.

SOUZA, Luciana Cordeiro de. **A Efetividade da Proteção das Águas Subterrâneas no Brasil**. UNICAMP, 2010.

TACHIBANA, Wilson Kendy. **A evolução da preocupação ambiental e seus reflexos no ambiente dos negócios: uma abordagem histórica**. XXV Encontro Nacional de Engenharia de Produção – Porto Alegre, RS, Brasil, 2005.

US EPA - United States Environmental Protection Agency. **Methodology for understanding and reducing a project's environmental footprint**. Washington, DC.: US EPA, 2012. (EPA 542-R-12-002).

VALENTE, Antonio Luiz Pires; AUGUSTO, Fabio. **SPME, Solid Phase Micro-Extration**. Química Nova, v. 23, n. 4, p. 523-530, 2000.

VILLAR, Pilar Carolina. **AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E O DIREITO À ÁGUA EM UM CONTEXTO DE CRISE**. Ambiente & Sociedade v. 19.1, n. 41, p. 83-102. São Paulo, 2016.

ZIOLLI, Roberta Lourenço. **Avaliação da contaminação de óleo no ambiente estuarino da Baía de Guanabara (RJ) pela determinação fluorimétrica de Hidrocarbonetos**

Policíclicos Aromáticos (HPAs) na bílis de peixes Mugil liza.. Tese de Doutorado. PUC – Rio de Janeiro. 2006.