

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CAMPUS LONDRINA

CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

JOSHUA PIMPÃO MORETTI

**QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E DO SOLO E
AVALIAÇÃO HIDROGEOLÓGICA NA ÁREA DO ENTORNO DO POOL
DE COMBUSTÍVEIS DE LONDRINA – PR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2013

JOSHUA PIMPÃO MORETTI

**QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E DO SOLO E
AVALIAÇÃO HIDROGEOLÓGICA NA ÁREA DO ENTORNO DO POOL
DE COMBUSTÍVEIS DE LONDRINA – PR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Moreira Santos

Co-orientador: Msc. Luciana Natália Cividatti

LONDRINA

2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus,

Agradeço aos meus pais, Reginaldo e Joelma Moretti, por todo o carinho, apoio e suporte fornecido durante todos esses anos.

À minha namorada Andressa pelo carinho, paciência, amizade e cobrança.

Ao meu grande amigo Charles Menezes (vulgo Pedro Gameiro) pelas bobagens e momentos inúteis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Maurício Moreira dos Santos pelos conhecimentos transmitidos e contribuição na elaboração deste trabalho.

A minha amiga e co-orientadora Msc. Luciana Cividatti pelos momentos de descontração e toda ajuda fornecida.

À Prof. Dra. Carmen Guedes, e por meio dela ao LAFLURPE/UEL, por ter permitido a utilização dos equipamentos necessários à conclusão da pesquisa.

MORETTI, Joshua Pimpão. **Qualidade das águas superficiais e do solo e avaliação hidrogeológica na área do entorno do Pool de Combustíveis de Londrina – PR**. 2013. 48 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2013.

RESUMO

A contaminação ambiental das águas subterrâneas e superficiais devido ao vazamento de óleo diesel, tem tido especial atenção em estudos recentes. Os derivados de petróleo são uma mistura, em sua maioria, de hidrocarbonetos que podem ser voláteis. Os compostos da gasolina que possuem maior importância ambiental são os monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e três isômeros de xilenos, conhecidos como BTEX. No caso do óleo diesel destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's). O objetivo deste trabalho foi avaliar a contaminação do solo na área do entorno do Pool de Combustíveis de Londrina e das águas superficiais do ribeirão Lindóia por derivados de petróleo, além de realizar um levantamento de dados de caráter hidrogeológico para cálculos de sentido e velocidade de fluxo das águas subterrâneas. Para isso foi realizado uma pesquisa bibliográfica para levantamento de dados de poços de monitoramento cadastrados e foi utilizado o programa Surfer 8.0 para realizar a modelagem dos dados e geração dos mapas. Foram plotados mapas contendo a superfície freática do local, as linhas de fluxo de água subterrâneo e as cotas potenciométricas, indicando o local onde o lençol freático aflora e contribui com o fluxo de base do ribeirão. Em relação à contaminação da área foram coletadas sete amostras de água superficiais do ribeirão Lindóia e cinco amostras de solo em locais pré-determinados. Foi realizada extração com diclorometano das amostras de água e de solo. Os extratos foram analisados com espectrofluorímetro no laboratório LAFLURPE da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Não foi encontrada presença de contaminantes aromáticos derivados de petróleo nas amostras de água coletadas. Porém, nas amostras de solo 1, 2 e 4 foram encontradas evidências da presença de compostos aromáticos derivados de petróleo. Nas amostras 1 e 2, foi identificada a presença principalmente de HPA. Na amostra de solo 4, foram encontrados sinais de BTEX, HPA, compostos aromáticos polares e asfaltenos.

Palavras-chave: Águas Superficiais. Espectroscopia de fluorescência. Compostos aromáticos de petróleo. Linhas de fluxo. Superfície freática.

MORETTI, Joshua Pimpão. **Quality of surface water and soil and hydrogeological assessment in the area surrounding the Fuel Pool of Londrina – PR.** 2013. 48 f. Monograph (Degree in Environmental Engineering) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2013.

ABSTRACT

Environmental contamination of groundwater and surface water due to a leak of diesel fuel has had special attention in recent studies. Oil products are a mixture mostly of hydrocarbons, which can be volatile. The compounds of gasoline which have a higher environmental importance are the monoaromatic benzene, toluene, ethylbenzene and the three xylene isomers known as BTEX. In the case of diesel stands out the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH 's). The objective of this study was to evaluate the soil contamination for oil in the vicinity of the Fuel Pool of Londrina and surface waters of the river Lindóia, in addition to conducting a survey of data from hydrogeological character for calculations of sense and flow velocity of ground water. It was performed a literature search for data collection of registered monitoring wells and the Surfer 8.0 software was used for the modeling of data and generation of maps. Were plotted maps containing the local water table, the lines of flow of underground water and potentiometric quota indicating the place where the groundwater emerges and contributes to the base flow of the stream. Regarding the contamination of the area there were collected seven samples of surface water from river Lindóia and five soil samples at pre-determined locations. An extraction with dichloromethane was taken on samples of water and soil. The extracts were analyzed in the laboratory spectrofluorometer LAFLURPE at Universidade Estadual de Londrina (UEL). It wasn't found any presence of petroleum contaminants in water samples collected. However, in the soil samples 1, 2 and 4 there were found evidence of the presence of petroleum aromatics. The samples 1 and 2 showed mainly the presence of PAH. In the soil sample 4, there were found signs of BTEX, PAHs, polar aromatics and asphaltenes.

Keywords: Surface water. Fluorescence spectroscopy. Petroleum aromatics. Lines of flow. Water table.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas dos HPAs prioritários segundo o NIOSH.	18
Figura 2 - Mapa de localização da área de estudo. Fonte: Santos, 2005.	23
Figura 3 – Localização dos poços de monitoramento.	27
Figura 4 – Pontos de coleta das amostras de água e solo.....	29
Figura 5 - (a) Amostragem de água do primeiro ponto coletado. (b) Aspecto do local de coleta.....	31
Figura 6 - (a) Ponto ótimo de coleta. (b) Aspecto do solo coletado para a amostra Solo 4.	31
Figura 7 - Secagem da amostra de solo em sistema de vácuo.....	34
Figura 8 - (a) Agitação magnética da amostra de solo; (b) Filtração do extrato de solo.....	35
Figura 9 - (a) Estrutura de extração de contaminantes com funil de separação; (b) Separação das fases.....	36
Figura 10 – Superfície freática e linhas potenciométricas equipotenciais do lençol freático.	38
Figura 11 - Linhas de fluxo das águas subterrâneas.....	40
Figura 12 – Espectros de fluorescência das amostras de solo.	42
Figura 13 – Banda de matéria orgânica da amostra Solo 4.	43
Figura 14 - Fluorescência das amostras de água superficial (S) e afloramento do lençol (F).	45

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de alguns HPAs e NHPAs.....	19
Tabela 2 – Solubilidade em água e adsorção ao solo de algumas partículas de compostos aromáticos (BTEX e HPAs).....	20
Tabela 3 - Cota topográfica, profundidade do nível d'água e cota potenciométrica dos poços.....	25
Tabela 4 - Identificação e posição geográfica das amostras de solo	30
Tabela 5 - Identificação e posição geográfica das amostras de água.....	30
Tabela 6 - Determinação da velocidade média de fluxo na zona saturada	39
Tabela 7 - pH, Condutividade elétrica e temperatura da água no momento da coleta.	44

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
2.1. OBJETIVO GERAL	12
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	13
3.2. CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR DERIVADOS DE PETRÓLEO	14
3.3. COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DE PETRÓLEO	15
3.3.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	17
3.3.2. Mobilidade de compostos aromáticos derivados de petróleo	20
4. METODOLOGIA	22
4.1. ÁREA DE ESTUDO	22
4.2. DADOS CLIMÁTICOS E PEDOLOGIA DA REGIÃO	24
4.3. CADASTRO DE POÇOS DE MONITORAMENTO	25
4.3.1. Determinação da direção do fluxo de água subterrâneo	28
4.4. COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA E SOLO	29
4.5. ANÁLISES DE ÁGUA	32
4.5.1. pH e Temperatura	32
4.5.2. Condutividade elétrica	33
4.6. PROCEDIMENTOS PARA ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA	33
4.6.1. Secagem de solo a vácuo	33
4.6.2. Extração de contaminante das amostras de solo seco	34
4.6.3. Extração de contaminante das amostras de água	35
4.6.4. Análise de hidrocarbonetos por espectroscopia de fluorescência	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1. SUPERFÍCIE FREÁTICA	38
5.2. FLUXO DE ÁGUA SUBTERRÂNEO	39
5.3. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DOS EXTRATOS DE SOLO	41
5.4. CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA	43

5.5. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DOS EXTRATOS DE ÁGUA	45
6. CONCLUSÃO.....	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

1. INTRODUÇÃO

Devido à crescente piora na qualidade das águas superficiais houve um aumento nos custos de captação, adução e tratamento destas o que vem ocasionando em um aumento da importância das águas subterrâneas como alternativa viável para o abastecimento humano (FERNANDES, 2008, p. 3).

Os vazamentos de tanques de armazenamento de combustíveis têm tido especial atenção em estudos recentes, pois representam um importante risco ambiental (BARROS; PORTO, 2003, p.1; ZOPY et al., 2008, p. 2). Para a identificação da poluição dos aquíferos, Costa (2003, p. 2) afirma que uma compreensão do processo de contaminação por derivados de petróleo exige um estudo abrangendo a caracterização do ambiente afetado e da carga contaminante.

Os derivados de petróleo são uma mistura, em sua maioria, de hidrocarbonetos que podem ser voláteis. Dentre estes, os compostos da gasolina que possuem maior importância ambiental são os compostos monoaromáticos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e três isômeros de xilenos, conhecidos como BTEX que são substâncias tóxicas à saúde humana, atuando como depressores do sistema nervoso central (ZOPY et al., 2008, p.2) causando distúrbios de fala, visão, audição, controle dos músculos e tumores cerebrais, podendo levar à morte (SANDRES, 2004). No caso do óleo diesel, destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) como o naftaleno, que apresenta grande mobilidade e o benzopireno, pois foram encontradas evidências de, este último, ser carcinogênico (FINOTTI; CAICEDO; RODRIGUEZ, 2001).

Em relação aos riscos gerados por áreas contaminadas, Sánchez (1998) apresenta quatro principais: a existência de riscos à segurança das pessoas e propriedades, riscos à saúde pública e dos ecossistemas, restrições ao desenvolvimento urbano e redução do valor imobiliário de propriedades.

Netto et al. (2000) afirmam que a elevada taxa de mortalidade por câncer e o fato de os tratamentos para esta doença serem dispendiosos, demorados e normalmente implicarem em sofrimento aos doentes mostram a importância de se estudar a exposição humana a substâncias que possuam atividade mutagênica ou carcinogênica, principalmente pelo fato de que a grande maioria dos cânceres resultam de interações genéticas e ambientais. Os autores também apontam que os

HPAs constituem uma ameaça potencial para a saúde de toda a população, especialmente àqueles grupos populacionais que residem ou trabalham próximos a ambientes diretamente influenciados por fontes de contaminação.

Dessa forma, os riscos potenciais de contaminação do solo, das águas subterrâneas e, conseqüentemente, das águas superficiais não podem ser desprezados. Por ser uma área de estocagem de combustíveis e de intensa movimentação de transporte de combustíveis, tanto por via férrea quanto por caminhões, o Pool de Combustíveis mostra-se como um local de potencial risco de vazamentos e derrames de combustíveis. Por isso, devido aos riscos de contaminação humana e ambiental da área, estudos que visam a investigação de áreas de risco de contaminação mostram-se de extrema importância

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal do trabalho foi o de compreender a dinâmica hidrogeológica local e sua influência sobre a qualidade das águas superficiais, envolvendo a contribuição das águas subterrâneas para o fluxo de base do ribeirão Lindóia. Além disso, o trabalho visará avaliar a qualidade das águas superficiais e do solo no entorno do Pool de Combustíveis da cidade de Londrina – PR.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Levantar documentos que apresentam os perfis descritivos de poços de monitoramento instalados na área de estudo para reconhecimento do nível freático e cálculo do potencial hidráulico do aquífero freático;
- Determinar os parâmetros físico-químicos temperatura, condutividade elétrica e pH *in situ* das águas superficiais e de afloramentos de água subterrânea do ribeirão Lindóia;
- Elaborar mapa potenciométrico para análise do fluxo subterrâneo local.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

No ciclo hidrológico, o vapor d'água originado pela evaporação e evapotranspiração precipita-se em forma de chuva. Esta chuva, uma vez em contato com o solo, pode evaporar, escoar ou infiltrar. Parte do que infiltra fica retido nas camadas superiores do solo e o restante percola para recarregar os aquíferos. Neste contexto, Martinez, Silva e Lopes (2008) afirmam que os aquíferos podem ter zonas de descarga e de recarga que pertencem a uma ou mais bacias hidrográficas, pois as reservas de água subterrânea assemelham-se a dutos que sob pressão podem relacionar bacias hidrográficas distantes entre si.

A parcela de água que infiltra no solo pode ser dividida em três partes. A primeira fica na região acima do nível freático, chamada de zona de fluxo não saturado, ou seja, onde os vazios do solo são parcialmente preenchidos por água e ar. A segunda parte é denominada interfluxo, que pode continuar a fluir lateralmente na zona não saturada a pequenas profundidades quando há níveis pouco permeáveis logo abaixo da superfície do solo, podendo alcançar os leitos dos cursos d'água. E a terceira parte que percola até o nível freático, sendo denominada como recarga dos aquíferos (FEITOSA; MANOEL FILHO, 2000, p.15).

Silva Júnior e Caetano (2013) definem zona saturada como a região abaixo da superfície freática (superfície em que a água encontra-se submetida à pressão atmosférica), onde todos os vazios existentes no terreno estão preenchidos por água e a zona não saturada como aquela situada entre a superfície freática e a superfície do terreno e nela os poros se encontram parcialmente preenchidos por gases (ar e vapor d'água) e por água. Feitosa e Manoel Filho (2000) apontam a presença da zona capilar, uma região entre as zonas saturada e não saturada, que se estende da superfície freática até o limite de ascensão capilar da água, determinada pela franja capilar. Esta franja representa um limite, abaixo do qual o solo é considerado praticamente saturado (em torno de 75% dos poros preenchidos por água).

As águas subterrâneas são aquelas encontradas nos espaços intergranulares do solo ou em fraturas de rochas (FERNANDES, 2008). Sua

importância está diretamente relacionada ao fato das águas superficiais estarem muito poluídas ou pela própria escassez de recursos hídricos em alguns países e pelo desenvolvimento tecnológico que aumentou a vida útil dos poços e promoveu melhorias em sua produtividade.

Para a captação deste recurso, os aspectos quantitativos e principalmente qualitativos são fatores importantes a serem considerados de acordo com o uso proposto para esta água. Em geral, a qualidade das águas subterrâneas é medida de acordo com a dissolução dos minerais das rochas que constituem os aquíferos. Porém outros fatores também podem influenciar como a composição da água de recarga, tempo de contato, água/meio físico, clima e até mesmo a poluição causada por ações antrópicas (FERNANDES, 2008).

O Brasil, mesmo sendo um país conhecido por sua abundância de recursos hídricos, com uma disponibilidade hídrica de 91 mil m³/s possui frequentemente problemas relacionados com abastecimento público em todo o seu território, principalmente na região nordeste (ANA, 2010, p. 22 - 26). A crescente queda na qualidade das águas superficiais, degradadas pelo constante despejo de efluentes e resíduos dos mais variados tipos nos rios e lagos têm feito as águas subterrâneas assumirem uma importância cada vez maior como fonte de abastecimento humano.

3.2. CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR DERIVADOS DE PETRÓLEO

De acordo com Cleary (2007, p. 7), as águas subterrâneas movem-se muito lentamente em comparação com as águas superficiais, com velocidades máximas de metros por dia, enquanto as águas superficiais podem mover-se por dezenas de quilômetros. Isso implica em um tempo muito maior de residência (no subsolo) da contaminação nas águas subterrâneas. Portanto, quando ocorre a contaminação das águas subterrâneas, sua remoção torna-se muito mais difícil do que nas águas de superfície, podendo, em alguns casos, ser irreversível (SANTOS, 2005, p. 6).

Ao entrar em contato com o solo, os contaminantes podem se dispersar de várias formas dependendo de diversos fatores, tais como a quantidade de contaminante despejada, as características físico-químicas dos componentes do

solo, as propriedades físico-químicas do contaminante, a profundidade do lençol freático, a presença de tubulações, entre outros (OLIVEIRA; LOUREIRO, 1998), podendo aflorar em um manancial próximo à fonte de contaminação. Ao serem liberados no solo, esses derivados de petróleo sofrem uma série de processos de transporte através da camada subsuperficial.

Durante a percolação do líquido através da zona não saturada do solo, há a liberação dos hidrocarbonetos de petróleo para o meio subsuperficial, em cujos poros verificam-se a retenção do produto, criando uma fase denominada residual (MAZZUCO, 2004). Caso o contaminante se dissolva na água subterrânea, ele irá fluir juntamente com a água. Segundo Huntley e Beckett (2002), o esgotamento da fonte de contaminação vai ser função da massa de soluto, da sua solubilidade e da distribuição da descarga na água subterrânea. Entretanto, se o poluente possui peso específico menor que o da água, ele poderá flutuar sobre o nível d'água, formando uma fase livre. Isto é o que acontece quando um derivado de petróleo vaza sobre o terreno. A extensão da contaminação subterrânea em uma área dependerá da natureza do contaminante e da hidrogeologia da área (FETTER, 2001).

3.3. COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DE PETRÓLEO

Os óleos combustíveis provenientes do petróleo bruto são misturas de hidrocarbonetos (moléculas químicas formadas por átomos de hidrogênio e carbono) alifáticos e cíclicos. Além destes dois grupos de compostos, podem conter ainda pequenas quantidades de nitrogênio, enxofre e outros elementos aditivos (Agency for toxic substances and disease, 1995, p 1-4).

O óleo diesel é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, produzido pela combinação de diferentes frações de óleo bruto destilado. A composição química atual do diesel varia amplamente de acordo com a fonte geográfica do óleo bruto, mas geralmente compreende cadeias abertas de hidrocarbonetos com C_8 a C_{21} e contendo até 25% de compostos aromáticos (HEALTH PROTECTION AGENCY, 2007).

A gasolina, por outro lado, é constituída por hidrocarbonetos mais leves e, portanto, possui maior solubilidade em água, maior volatilidade e menor viscosidade

do que o óleo diesel, o que confere à gasolina uma maior mobilidade no solo e um maior potencial de impacto ambiental (OLIVEIRA; LOUREIRO, 1998).

Quando o óleo diesel atinge o solo, o impacto ambiental causado é diferente quando comparado com a gasolina, pois apresenta diferentes propriedades físico-químicas, sendo uma fração mais pesada da destilação do petróleo e possuindo menos constituintes solúveis em água (RODRIGUES; LOUREIRO, 2002).

Um vazamento de óleo diesel se assemelha ao comportamento de um contaminante não miscível a água, também chamado NAPL (Non Aqueous Phase Liquids – Fase Líquida Não Aquosa). Por ser menos denso que a água, é considerado um LNAPL (Light Non Aqueous Phase Liquids – Fase Líquida Não Aquosa Leve). A contaminação geralmente é caracterizada por duas regiões na superfície, a área da fonte (NAPL puro) e a pluma de contaminação, na qual os contaminantes orgânicos hidrofóbicos (COHs) se espalham na franja capilar da zona saturada, enquanto a fração dissolvida é transportada com o fluxo da água subterrânea (MARANHÃO; TEIXEIRA; TEIXEIRA, 2007, p. 11 – 12).

Ainda segundo os mesmos autores, quando ocorre um derramamento de um NAPL na superfície do solo, o líquido migra pela zona não saturada no subsolo e fica retido nos poros do solo, criando uma fase denominada residual. No caso dos LNAPLs, o líquido se deposita no topo da franja capilar, enquanto que quando há a presença de NAPLs com densidade maior que a da água (Dense Non Aqueous Phase Liquids – DNAPL), o líquido continua a migrar para baixo através da zona saturada, até toda a sua massa ser distribuída como fase residual ou até encontrar uma camada impermeável, formando uma fase livre.

Em função destes fatores a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva. A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA, na sigla em inglês, 1999), por exemplo, estabelece os limites máximos para a concentração do benzeno em 5 µg/g em água potável. No Brasil, a portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde determina que os limites máximos permitidos para benzeno, tolueno e xilenos são de 5, 170 e 300 µg/L, respectivamente, para que a água seja considerada potável. A resolução CONAMA 420/2009 determina que concentrações de Naftaleno acima de 140 µg/L nas águas subterrâneas devem ser investigadas por apresentar potencial risco à saúde. Em consonância, a resolução CONAMA 396/2008 indica que a concentração máxima permitida para consumo humano de alguns HPA, entre eles o benzo[a]pireno, é 0,05µg/L.

3.3.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA, também conhecidos como Hidrocarbonetos Polinucleados Aromáticos) são um grupo de substâncias químicas que contém dois ou mais anéis aromáticos. Estes compostos estão presentes em derivados de petróleo e comumente são encontrados como contaminantes em locais de acidentes ambientais (NISBET; LAGOY, 1992).

Dezesseis destes compostos são apontados como poluentes prioritários pela Agência Norte-americana de Proteção Ambiental (EPA) enquanto o Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional (NIOSH, na sigla em inglês) inclui dezessete compostos, o composto a menos na lista da EPA é o benzo[e]pireno (CRISTALE; SILVA; MARCHI, 2008). A Figura 1 apresenta as estruturas dos 17 HPAs mais importantes segundo NIOSH (1998).

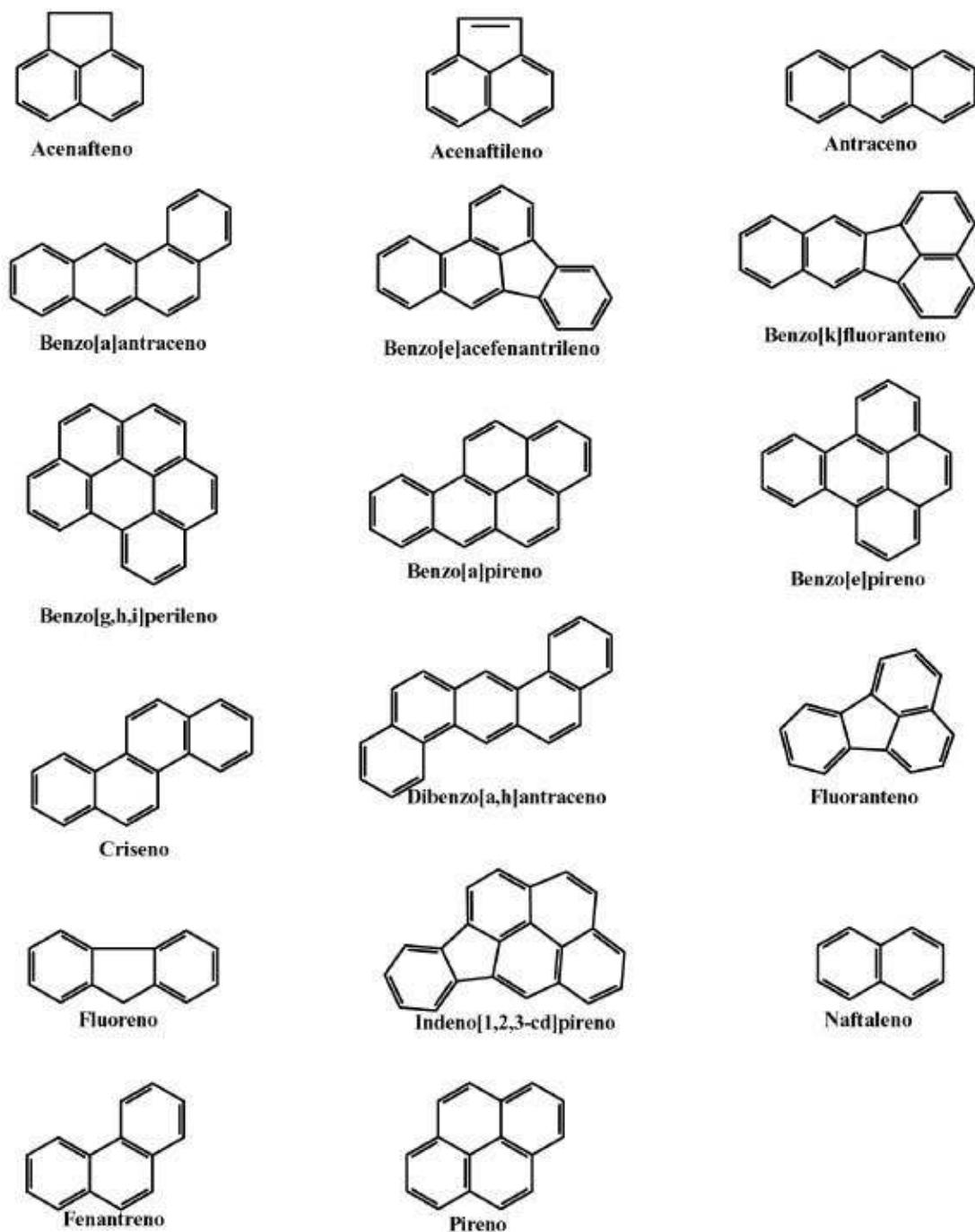


Figura 1 - Estruturas dos HPAs prioritários segundo o NIOSH.
 Fonte: NIOSH, 1998.

Netto et al. (2000) afirmam que os HPAs são, em geral, pouco solúveis em água e sua solubilidade diminui com o aumento do número de anéis tal qual sua pressão de vapor diminui com o aumento do peso molecular, logo, HPAs com peso molecular menor são mais voláteis (Tabela 1).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de alguns HPAs e NHPAs.

Substância	Peso molecular (g/mol)	Pressão de vapor (Pa, 25°C)	Solubilidade em água (mg/L)	Tempo de meia vida no solo*
Naftaleno	128	36,8	31	<125
Acenaftileno	152	4,14	16,1	43 - 60 d
Fluoreno	166	0,71	1,9	32 d
Fenantreno	178	0,113	1,1	2 d
Antraceno	178	0,0778	0,045	50 d - 1,3 a
Pireno	202	0,0119	0,132	210 d - 5,2 a
Benzo[a]pireno	252	2,13x10 ⁻⁵	0,0038	269 d - 8,2 a
Benzo[ghi]perileno	276	2,25x10 ⁻⁵	0,00026	<9,5 a
Coroneno	300	1,98x10 ⁻¹⁰	0,00014	-
1-Nitronaftaleno	173	6,38x10 ⁻⁶	18	-
1-Nitropireno	247	-	-	-

(*) d = dias; a = ano

Fonte: Adaptado de Netto et al. (2000)

Doong e Lin (2004) e Juhazs e Naidu (2000) afirmam que muitos HPAs são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos e por isso trazem riscos à biota e são de grande importância ambiental, devido ao seu potencial de impacto ao meio ambiente.

No entanto, é importante separar os HPAs que são carcinogênicos dos não carcinogênicos. Segundo Juhazs e Naidu (2000), os compostos aromáticos policíclicos mais simples, como o naftaleno, fenantreno e antraceno, não foram reportados como carcinogênicos, entretanto, segundo os mesmos autores, diversos estudos indicam que compostos de um, dois (naftaleno) e três anéis (fenantreno e antraceno) aromáticos são agudamente tóxicos. Enquanto os compostos com cinco ou seis anéis aromáticos ligados são os que apresentam maior potencial cancerígeno (LIJINSKY, 1991).

Em consonância com estes estudos, a ficha de informação toxicológica da CESTEB (2012), afirma que a ingestão de naftaleno pode causar náusea, vômito, dor abdominal, diarreia, cefaleia, confusão, transpiração profusa, febre, taquicardia, taquipnéia, e agitação, podendo em alguns casos levar a convulsões e coma. Enquanto, segundo Juhasz e Naidu (2000) o benzo[a]pireno é um dos mais potentes compostos carcinogênicos entre os HPA.

3.3.2. Mobilidade de compostos aromáticos derivados de petróleo

De modo geral, derivados leves de petróleo como a gasolina contêm constituintes mais voláteis e solúveis em água e com menor potencial de sorção do que derivados pesados, como o diesel. Barros (2008) afirma que os hidrocarbonetos mais leves tendem a migrar através do solo, ameaçando ou atingindo os lençóis freáticos. Derivados de petróleo com compostos de maior peso molecular, como o óleo diesel, são em geral mais persistentes no solo devido à sua alta absorção no solo e baixa solubilidade em água.

O coeficiente de partição carbono orgânico-água (K_{OC}) descreve a tendência de um carbono orgânico particionar entre a água e carbono orgânico no solo (SCHMIDT, 2004). Segundo Barros (2008), a mobilidade do contaminante pode ser determinada com base na probabilidade de particionar para o carbono orgânico no substrato ou para a água. Se o composto está fortemente adsorvido ao solo, este composto é relativamente imóvel e não será facilmente lixiviado ou transportado para locais distantes da área onde ocorreu o vazamento. Entretanto, se o composto encontra-se fracamente adsorvido ao solo, é provável que este composto seja transportado ao longo de maiores distâncias. A Tabela 2 apresenta as características de alguns HPAs, bem como dos compostos BTEX.

Tabela 2 – Solubilidade em água e adsorção ao solo de algumas partículas de compostos aromáticos (BTEX e HPAs)

Contaminantes	Solubilidade em água (mg/L)	Adsorção das partículas no solo (Log K_{OC} em L/Kg)
Benzeno	1780	1,77
Tolueno	526	2,26
Etilbenzeno	169	2,56
Xilenos	180	2,38
Naftaleno	31	3,3
Benzo[a]pireno	$1,62 \cdot 10^{-3}$	6,01

Fonte: Adaptado de Barros, 2008.

Os compostos BTEX apresentam solubilidade em água muito superior aos HPAs e adsorção das partículas no solo relativamente baixas, ao contrario dos compostos HPAs. Isso implica em uma maior mobilidade no solo por parte dos BTEX, enquanto os HPAs tendem a ser mais persistentes.

4. METODOLOGIA

Neste trabalho foram realizadas as seguintes etapas para o cumprimento dos objetivos propostos: pesquisa bibliográfica acerca do tema a ser estudado; cadastro de poços de monitoramento; definição de pontos para a coleta superficial de água e solo; trabalho de campo para reconhecimento da paisagem e realização das coletas; e análise físico-química e laboratorial das amostras. O cadastramento de poços incluiu o levantamento de dados de caráter hidrogeológico, como: profundidade do nível de água subterrâneo e cota topográfica dos poços.

4.1. ÁREA DE ESTUDO

O local escolhido para executar o estudo está inserido nos limites da área urbana do município de Londrina, compreendidos entre as coordenadas geográficas de 23° 14' e 23° 23' de latitude sul e 51° 05' e 51° 14' de longitude oeste (Figura 2), no norte do estado do Paraná.

O local de estudo possui área de aproximadamente 480.000 m², inserida numa importante bacia hidrográfica na área urbana de Londrina, mais precisamente à margem direita do ribeirão Lindóia, sendo este localizado na porção norte da cidade, com altitudes variando entre 470 e 630 metros acima do nível do mar (Figura 2). Esse ribeirão é um tributário do ribeirão Jacutinga, que por sua vez é um afluente do rio Tibagi.

A região próxima à área de interesse é caracterizada por uma ocupação essencialmente industrial, com presença de uma estação de trens, alguns silos de armazenamento de grãos, além de outras indústrias diversas. A maior parte das ruas é pavimentada, existindo apenas uma rua sem pavimentação.

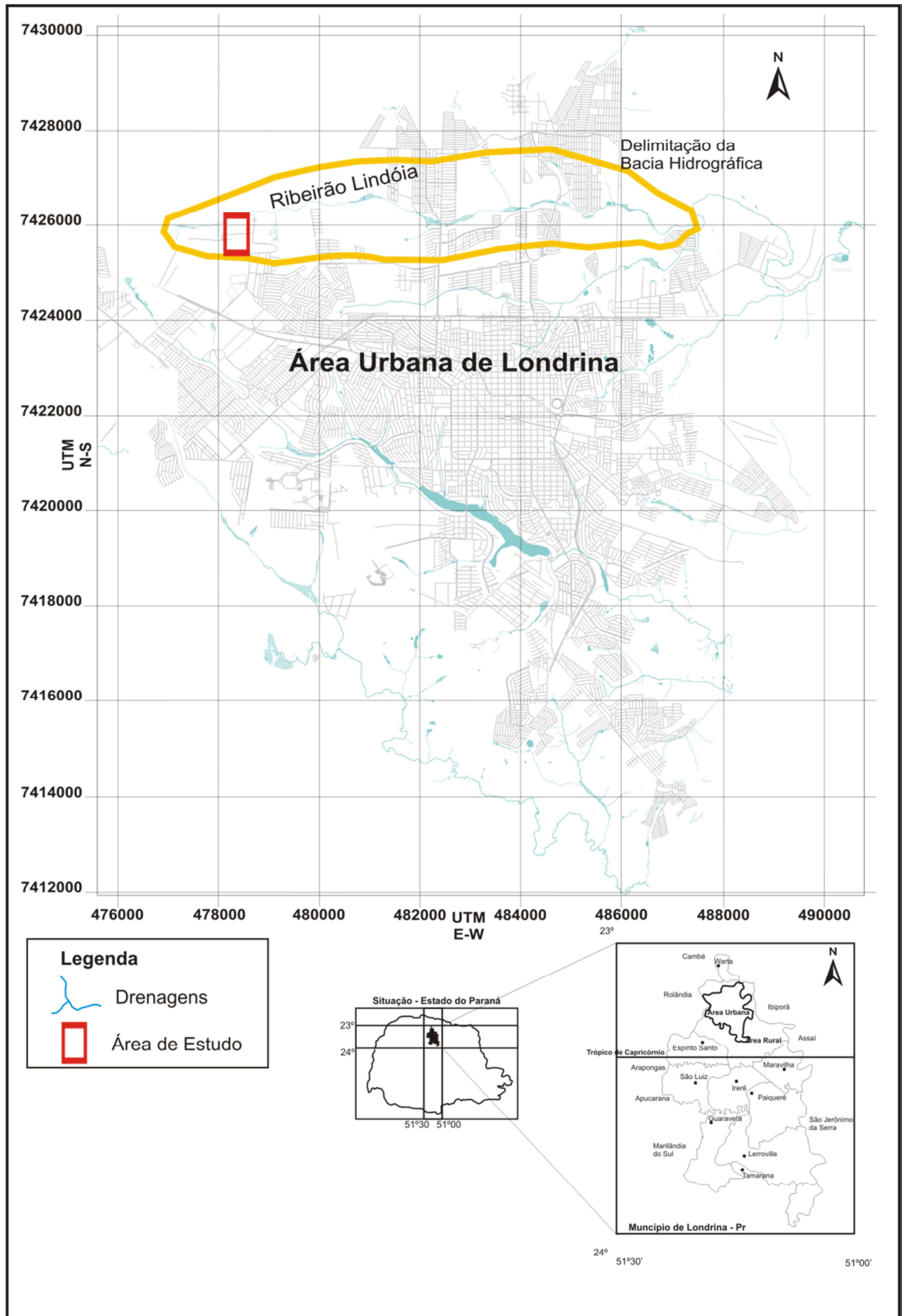


Figura 2 - Mapa de localização da área de estudo. Fonte: Santos, 2005.

Segundo levantamentos históricos, no local escolhido para estudo, já ocorreram dois acidentes ambientais envolvendo vazamentos de óleo diesel (O ESTADO DO PARANÁ, 2002), o primeiro vazamento ocorreu em 2002, em que laudos técnicos comprovaram vazamento de aproximadamente 80000 L de óleo diesel da área do Pool (BUCHARLES, 2003). O vazamento desencadeou multa no valor de R\$ 20 milhões, aplicado pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP), às empresas Shell, Texaco, Esso e Ipiranga, integrantes do Pool de Combustíveis de Londrina, além da obrigação ao poluidor, da recuperação da área degradada e a aplicação de técnicas de remediação das águas subterrâneas (O ESTADO DO PARANÁ, 2002).

Recentemente, em Junho de 2012, a empresa América Latina Logística (ALL) foi multada em R\$ 200 mil por causa do rompimento de um vagão no pátio ferroviário da mesma área, derramando cerca de 40000 L de óleo diesel. Parte do material foi contida por sucção, porém uma quantidade não estimada atingiu o Ribeirão Lindóia pelas galerias pluviais (CALSAVARA; KOMARCHESQUI, 2012). Além disso, até o momento, não foram divulgados estudos que indiquem se há contaminação dos solos e águas subterrâneas à jusante do acidente ambiental.

4.2. DADOS CLIMÁTICOS E PEDOLOGIA DA REGIÃO

A cidade de Londrina fica localizada sobre o terceiro planalto paranaense com o clima Cfa, segundo a classificação de Koeppen, ou seja, clima subtropical úmido, com chuvas bem distribuídas em todas as estações podendo ocorrer secas durante o inverno. Possui temperatura média anual de 21,1°C tendo como temperatura máxima e mínima de 39,2°C e -1,3°C, respectivamente. A precipitação pluvial média é de 1588 mm (IAPAR, 2013). No dia da coleta (24 de outubro de 2013) a temperatura máxima registrada foi de 32,8°C sem precipitação (IAPAR, 2013).

De acordo com Santos (2005), o solo do local estudado é predominantemente formado por solos de média ou alta fertilidade, como o Latossolo Vermelho e o Nitossolo. Segundo Stipp (2003), o Latossolo Vermelho

apresenta teor de argila superior a 60%, portanto possui consistência muito friável, é poroso e acentuadamente drenado.

4.3. CADASTRO DE POÇOS DE MONITORAMENTO

Foi realizada pesquisa em documentos para o levantamento e cadastramento de poços de monitoramento perfurados na área de estudo. As informações obtidas dos poços de monitoramento (os dados da tabela datam de junho e julho de 2002) serviram à investigação para caracterização da ocorrência das águas subterrâneas locais, a partir dos dados de medição dos níveis saturados, em conjunto com os valores das cotas topográficas constantes nos perfis descritivos levantados (Tabela 3), a partir da qual foi determinada a superfície freática do local.

Tabela 3 - Cota topográfica, profundidade do nível d'água e cota potenciométrica dos poços.

Poço	Profundidade do nível d'água (m)	Cota dos poços (m)	Cota potenciométrica (m)
PM-01	3,94	568,26	564,32
PM-02	17,84	586,89	569,05
PM-03	13,24	595,52	582,28
PM-04	12,48	577,33	564,85
PM-05	3,78	568,41	564,63
PM-06	5,74	568,92	563,18
PM-07	16,16	585,68	569,52
PM-08	10,01	573,12	563,11
PM-09	20,04	587,23	567,19
PM-10	16,71	590,16	573,45
PM-11	8,14	573,48	565,34
PM-12	7,71	573,19	565,48
PM-13	20,55	595,12	574,57
PM-14	21,55	596,13	574,58
PM-15	11,09	576,79	565,70
PM-16	24,55	599,67	575,12
PM-17	14,85	581,11	566,26
PM-18	16,39	582,56	566,17
PM-19	17,33	586,16	568,83
PM-20	8,03	570,65	562,62

PM-21	13,54	594,36	580,82
PM-22	11,75	595,1	583,35
PM-23	11,95	596,21	584,26
PM-24	13,31	595,07	581,76
PM-25	15,69	595,36	579,67
PM-26	13,33	595,33	582,00
PM-27	13,15	595,37	582,22
PM-28	11,98	595,31	583,33
PM-29	11,47	595,33	583,86
PM-30	11,15	595,63	584,48

Fonte: Adaptado de Santos, 2002.

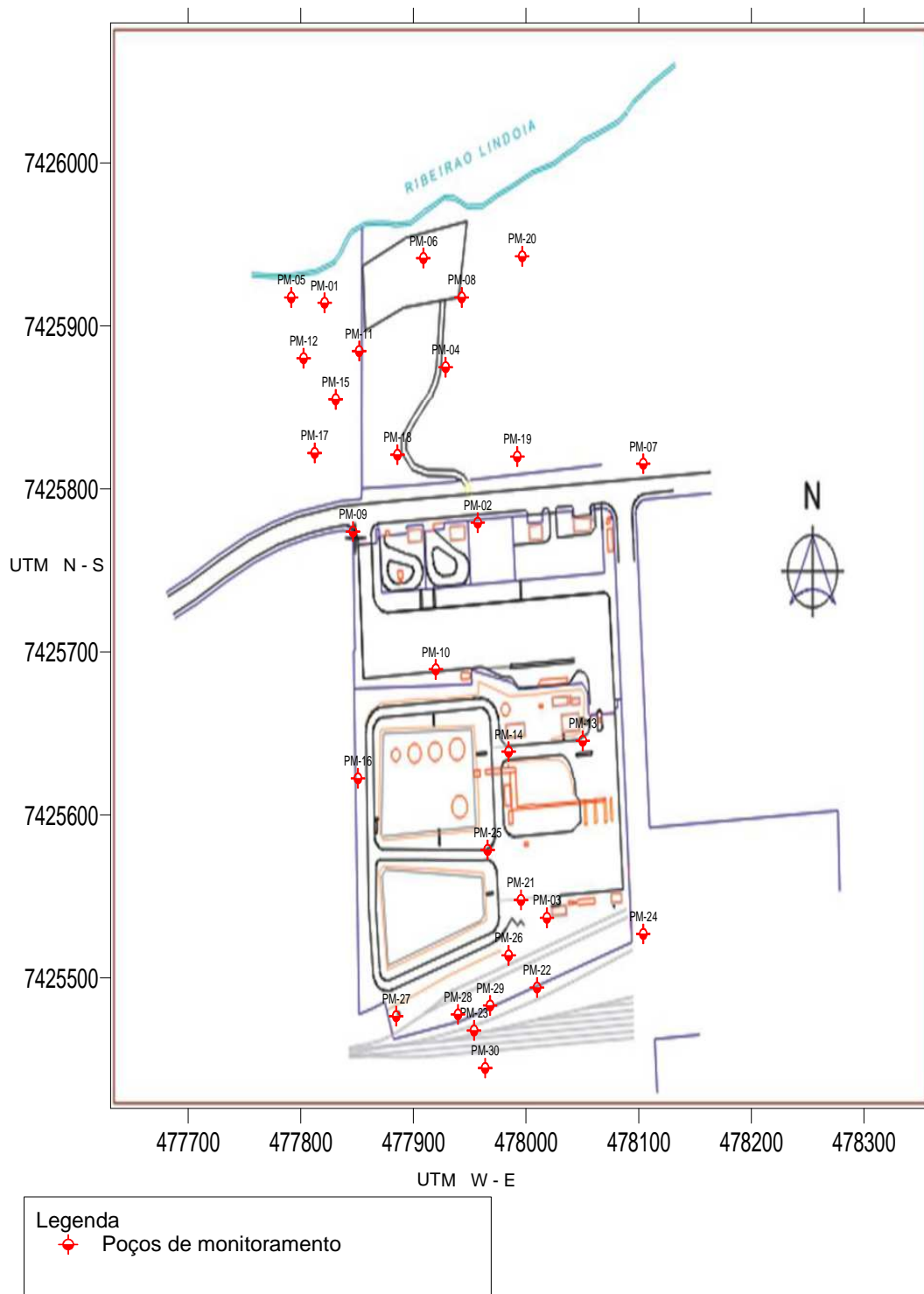


Figura 3 – Localização dos poços de monitoramento.

4.3.1. Determinação da direção do fluxo de água subterrâneo

A partir dos dados históricos levantados dos poços de monitoramento locais foi feita uma modelagem matemática do fluxo subterrâneo para a determinação da direção das suas linhas de fluxo, bem como de sua velocidade com o objetivo de determinar o ponto onde o lençol atinge o fluxo de base do ribeirão. Os resultados obtidos foram plotados em um mapa base com o auxílio do *software Surfer 8.0*.

Para a determinação da velocidade média do fluxo de água subterrâneo, utilizou-se a Lei de Darcy, de onde temos que a velocidade real de escoamento (v) está relacionada com a velocidade aparente (ou velocidade de Darcy, q) por meio da porosidade efetiva (η_{ef} , em unidades percentuais):

$$q = -K \frac{dh}{dl} \quad (1)$$

$$v = \frac{q}{\eta_{ef}} \quad (2)$$

Substituindo, temos a velocidade média de fluxo:

$$v = \frac{-K}{\eta_{ef}} \cdot \frac{dh}{dl} \quad (3)$$

Onde $\frac{dh}{dl}$ é a variação da carga hidráulica, ou o gradiente hidráulico e $-K$ é a condutividade hidráulica (em cm/s). O sinal negativo da equação (3) indica que o fluxo da água ocorre no sentido contrário ao gradiente hidráulico.

Na determinação da velocidade média de fluxo, foram adotados os valores de condutividade hidráulica obtidos experimentalmente na área de interesse por Santos (2005) igual a $1,28 \cdot 10^{-1}$ cm/s e a porosidade efetiva e o gradiente hidráulico de 1% e 4,6% (ou 0,046 m/m), respectivamente, obtidos por Celligoi (2007).

4.4. COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA E SOLO

As coletas de água seguiram o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras, elaborado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e Agência Nacional de Águas (ANA) por meio de um acordo de cooperação técnica, aprovado pela resolução ANA nº 724, de 03 de outubro de 2011.

As amostras foram coletadas no ribeirão Lindóia (Figura 4), nos arredores do Pool de Combustíveis, no dia 24 de outubro de 2013. Foram coletadas sete amostras de água e cinco amostras de solo.

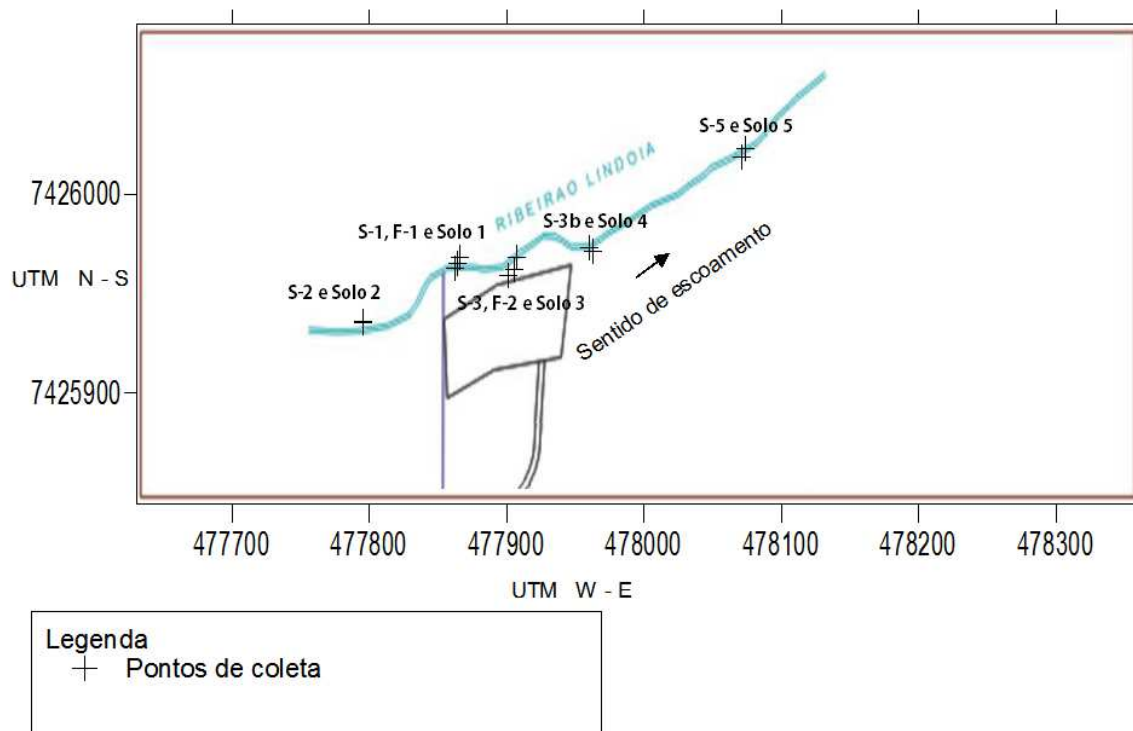


Figura 4 – Pontos de coleta das amostras de água e solo

As Tabelas 4 e 5 indicam o local onde foram feitas as coletas, bem como as coordenadas UTM de cada ponto coletado e a identificação de cada amostra. O ponto considerado ótimo para coleta foi escolhido a partir da determinação do mapa que indica a direção do fluxo do aquífero com sentido para o leito do ribeirão (Figura 11).

Tabela 4 - Identificação e posição geográfica das amostras de solo

Ponto de coleta	Identificação da amostra	Coordenadas UTM
Local de acesso ao ribeirão – afloramento do lençol freático	Solo 1	477862 W 7425963 S
Montante	Solo 2	477795 W 7425935 S
Ponto ótimo de coleta	Solo 3	477906 W 7425962 S
Ponto ótimo de coleta	Solo 4	477963 W 7425971 S
Jusante	Solo 5	478071 W 7426019 S

Tabela 5 - Identificação e posição geográfica das amostras de água.

Ponto de coleta	Identificação da amostra	Coordenadas UTM
Local de acesso ao ribeirão – afloramento do lençol freático	S-1	477866 W 7425968 S
Montante	S-2	477795 W 7425936 S
Ponto ótimo de coleta	S-3	477907 W 7425968 S
Ponto ótimo de coleta	S-3b	477960 W 7425973 S
Jusante	S-5	478074 W 7426023 S
Água do lençol - Local de acesso	F-1	477864 W 7425965 S
Água de drenagem urbana	F-2	477901 W 7425959 S

O primeiro ponto coletado (Figura 5a) foi no local de acesso ao ribeirão, onde havia o afloramento do lençol freático. Foram coletadas duas amostra de água, uma do afloramento do lençol e uma do fluxo superficial do ribeirão, também foi coletada uma amostra de solo neste local.



Figura 5 - (a) Amostragem de água do primeiro ponto coletado. (b) Aspecto do local de coleta.

O segundo ponto foi a montante do local onde as águas possivelmente contaminadas do lençol freático atingem o fluxo de base do ribeirão, onde foram coletadas amostras de água e de solo, o terceiro e o quarto pontos de coleta de água foram no local considerado o ponto ótimo de coleta (Figura 6a), ou seja, o ponto em que o afloramento dos contaminantes tem maior probabilidade de ocorrer, segundo o fluxo subterrâneo das águas (Figura 11), local no qual também foram coletadas duas amostras de solo e uma amostra de água de drenagem urbana que estava sendo despejada no ribeirão. O quinto ponto de coleta de água foi à jusante do ponto ótimo, onde também foi coletada uma amostra de solo. As coordenadas de cada amostra coletada foram registradas com um aparelho de GPS (Garmin etrex VISTA HCx).



Figura 6 - (a) Ponto ótimo de coleta. (b) Aspecto do solo coletado para a amostra Solo 4.

As amostras de água foram do tipo superficial, devido às reduzidas dimensões do ribeirão, e de coleta simples. Foram utilizados recipientes de vidro âmbar de 250 mL, os recipientes foram fechados com tampa e batoque e ficaram armazenados em caixa térmica durante o transporte até o laboratório para análise. Foram coletadas amostras simples de solo superficial (0 a 5 cm) que foram armazenados em frascos de plástico com tampa de rosca.

4.5. ANÁLISES DE ÁGUA

Foram feitas medições de temperatura, condutividade elétrica e pH no momento de coleta para caracterização das amostras de água coletadas. No laboratório B-304 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Londrina foram feitas extrações com diclorometano para a análise de fluorescência.

Os extratos foram armazenados em refrigeração até a análise por espectroscopia de fluorescência, no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética e Eletrônica (LAFLURPE) da Universidade Estadual de Londrina (UEL), a fim de verificar a presença de HPAs e outros contaminantes derivados de petróleo.

4.5.1. pH e Temperatura

As medidas de pH e Temperatura foram realizadas com o peagametro de campo Ms tecnopon mPA-210p submergindo seus eletrodos verticalmente e diretamente no corpo d'água e evitando a incidência de raios solares.

4.5.2. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é a medida da capacidade de condução de corrente elétrica da solução. Segundo Parron, Muniz e Pereira (2011), este parâmetro depende dos tipos de íons presentes na amostra bem como de suas concentrações. Para tal medida, foi utilizado um condutivímetro de campo Instruterm CD-860, um aparelho que aplica um potencial a dois eletrodos metálicos inseridos na amostra e a corrente é conduzida entre os eletrodos pelos íons dissolvidos. Assim como na medida de pH e temperatura, para a medida, o eletrodo foi inserido diretamente no corpo d'água.

4.6. PROCEDIMENTOS PARA ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA

4.6.1. Secagem de solo a vácuo

Cada uma das amostras de solo foi homogeneizada em um béquer de 500 mL e, em seguida, foram secas em funil de Büchner com papel filtro em sistema de vácuo (Figura 7) por duas horas (bomba mecânica de corrente alternada 220V). As amostras não foram secas em estufa devido à possibilidade de perda de compostos por volatilização.



Figura 7 - Secagem da amostra de solo em sistema de vácuo.

4.6.2. Extração de contaminante das amostras de solo seco

Após secar as amostras, foram tomados 10 g de solo (balança semi analítica Bel, Marl 2200) em erlenmeyer de 125 mL e adicionados 50 mL de diclorometano P.A. O erlenmeyer foi levado a um agitador magnético (Tecnal TE-084) por 30 minutos a 200 rpm (Figura 8a), a extremidade aberta do frasco foi isolada com papel filme para evitar a perda de solvente por volatilização. Os extratos foram filtrados, normalizados para 50 mL e armazenados em frasco âmbar (Figura 8b) de 60 ml a aproximadamente 5°C.

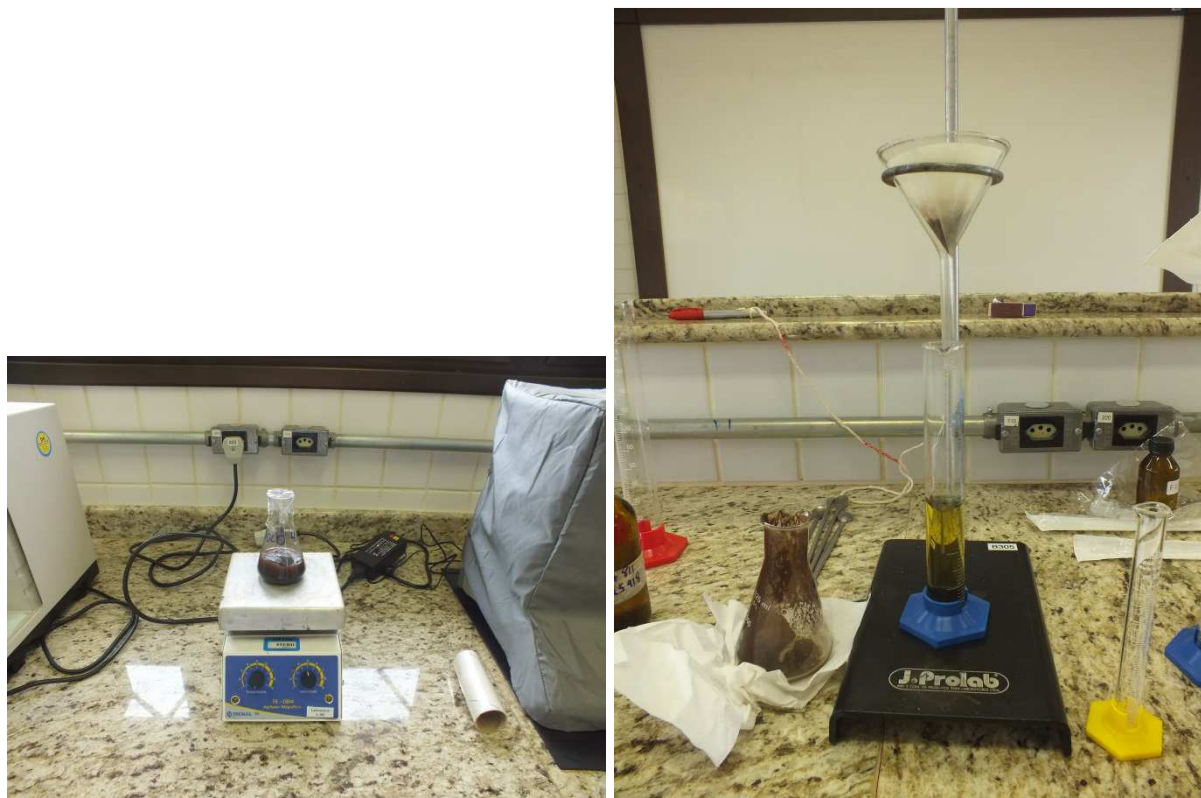


Figura 8 - (a) Agitação magnética da amostra de solo; (b) Filtração do extrato de solo.

4.6.3. Extração de contaminante das amostras de água

Primeiramente, foram medidos 100 mL de amostra em uma proveta, que foram transferidos para um funil de separação de 250 mL. Em seguida, foram adicionados 10 mL de diclorometano ao funil de separação. O funil foi agitado para homogeneização das fases e deixado em repouso para que as fases pudessem se separar novamente. Após a separação das fases, a fase orgânica foi recolhida em uma proveta. Para cada amostra de 100 mL foram feitas três repetições da extração. Os extratos foram normalizados para 30 mL e armazenados em frasco âmbar a 5°C.



Figura 9 - (a) Estrutura de extração de contaminantes com funil de separação; (b) Separação das fases.

4.6.4. Análise de hidrocarbonetos por espectroscopia de fluorescência

De acordo com Ferretti (2009), é possível induzir transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos utilizando radiações eletromagnéticas de energia adequada. Essas transições resultam na emissão de energia característica que permite a identificação da espécie atômica envolvida na transição, ou seja, a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento.

Foram feitas análises de espectroscopia de fluorescência convencional, pois, segundo Netto et al. (2000) os HPAs e seus metabolitos apresentam fluorescência molecular devido à sua estrutura eletrônica e esta propriedade pode ser usada para a determinação destes compostos com grande sensibilidade, sendo relatados limites de detecção da ordem de 10^{-9} a 10^{-11} M. As medidas foram feitas em espectrofluorímetro SHIMADZU RF-5301 PC do LAFLURPE/UEL. As análises foram realizadas utilizando-se células de quartzo na faixa de comprimento de onda entre

250 e 800 nm, com intervalo entre excitação e emissão de 20 nm, abertura de fenda de 1,5 nm e velocidade lenta de varredura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SUPERFÍCIE FREÁTICA

A superfície freática (Figura 10) foi determinada a partir da Tabela 3, onde se encontram os dados dos níveis de água e as cotas topográficas dos poços de monitoramento. Pode-se perceber que o fluxo subterrâneo das águas é direcionado da parte alta para a parte baixa do terreno em sentido perpendicular às linhas potenciométricas equipotenciais, em direção ao vale onde está localizado o ribeirão Lindóia.

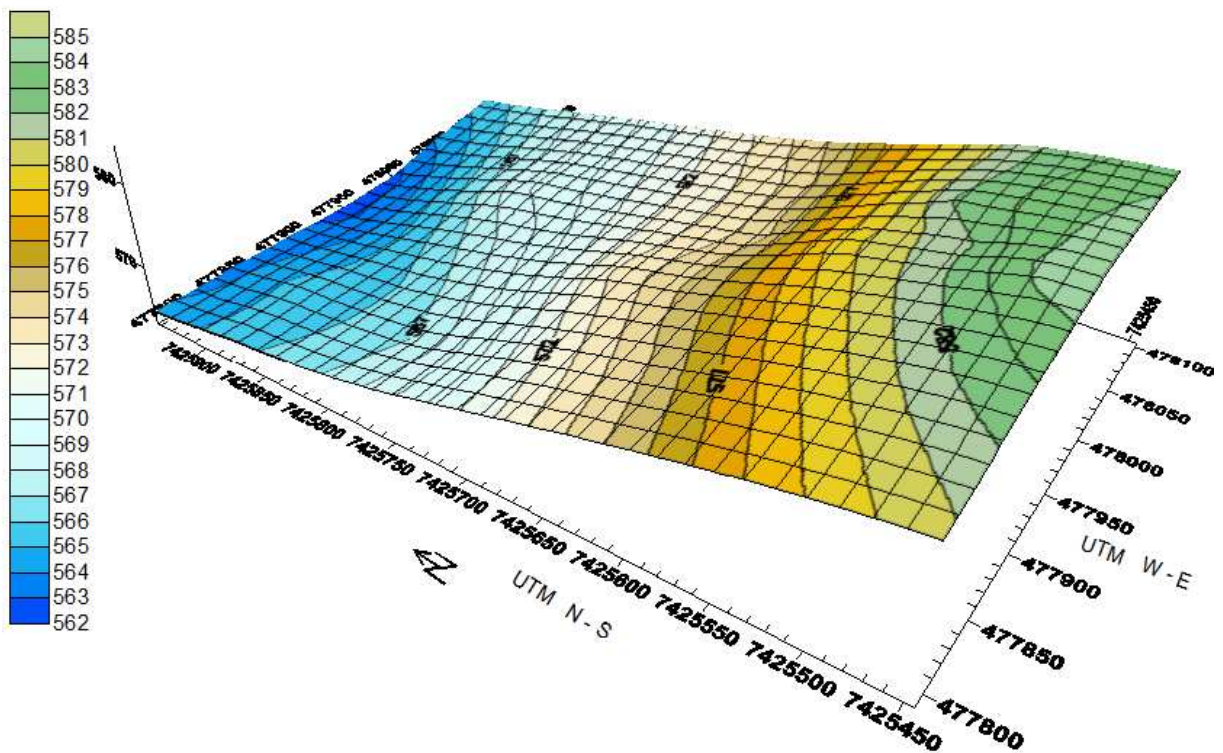


Figura 10 – Superfície freática e linhas potenciométricas equipotenciais do lençol freático.

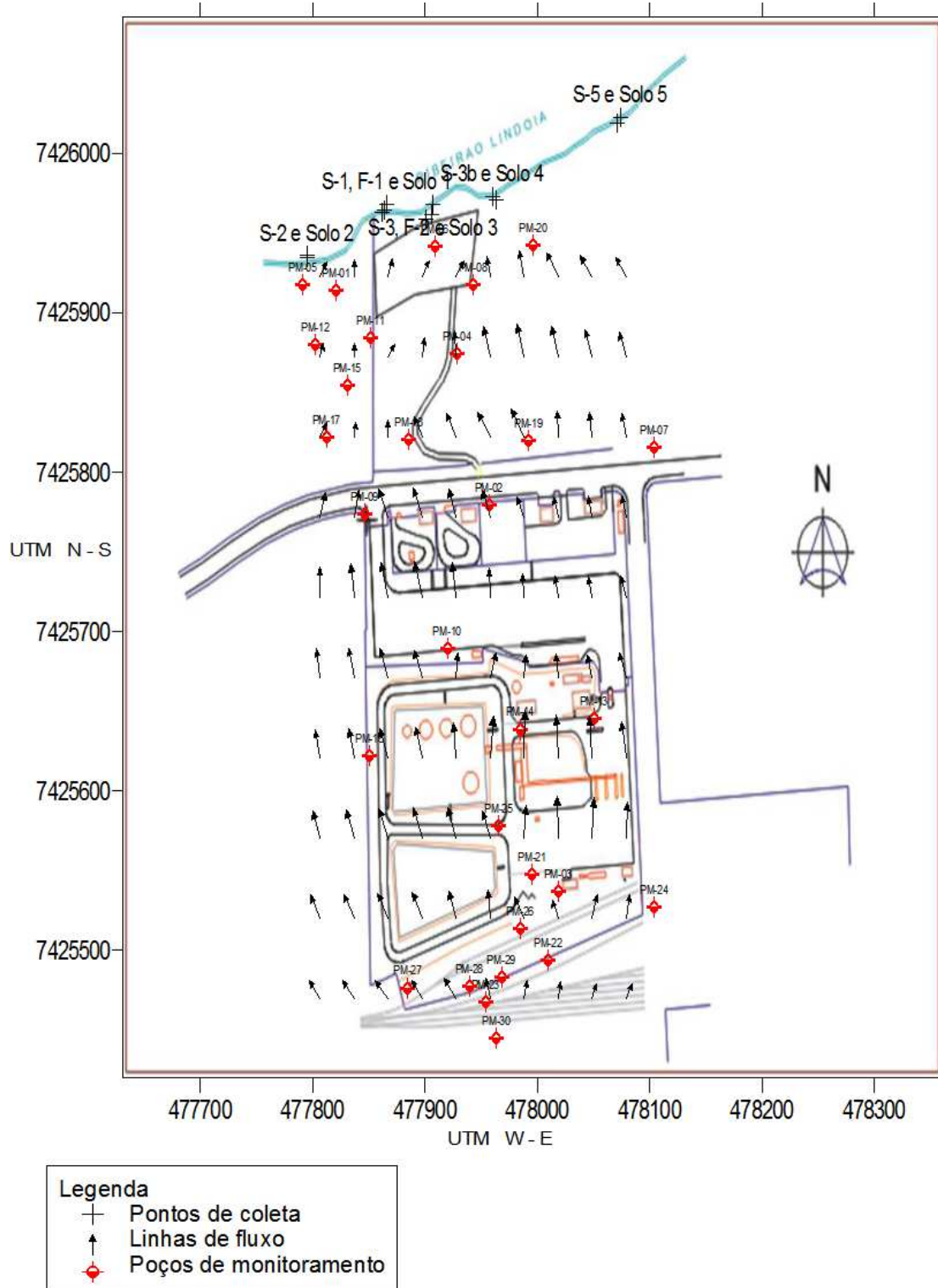
5.2. FLUXO DE ÁGUA SUBTERRÂNEO

A velocidade média de escoamento, na zona saturada, calculada com base na Lei de Darcy (equação 3) foi de $5,888 \cdot 10^{-3}$ cm/s ou 5,09 m/dia (Tabela 6). Este valor se coaduna com um material de permeabilidade relativamente alta e está de acordo com o valor obtido por Celligoi (2007), em estudo desenvolvido nesta mesma área.

Tabela 6 - Determinação da velocidade média de fluxo na zona saturada

Condutividade Hidráulica - K (cm/s)	Gradiente hidráulico (m/m)	Porosidade efetiva - n_e (%)	Velocidade média de Fluxo (cm/s)	Velocidade média de Fluxo (m/dia)
$1,28 \cdot 10^{-1}$	-0,046	1	$5,888 \cdot 10^{-3}$	5,09

Pelo mapa representado na Figura 11, pode-se observar que o sentido geral de fluxo é de sul para norte no sentido da margem oeste da drenagem do ribeirão Lindóia, o que já era esperado, por se tratar de um aquífero livre.



5.3. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DOS EXTRATOS DE SOLO

Segundo Guedes (2007), a caracterização de espectros de fluorescência possui alguns picos característicos, como a fluorescência observada entre 300 e 350 nm que é característica de compostos monoaromáticos (BTEX) e derivados; entre 350 e 450 nm é observada a fluorescência dos compostos poliaromáticos (HPAs); a região entre 450 e 500 nm é característica da fração polar do petróleo; enquanto os comprimentos de onda acima de 500 nm apontam principalmente a presença dos asfaltenos. As emissões registradas entre 650 e 700 nm são características de substâncias húmicas presentes na matéria orgânica.

Os espectros de fluorescência das amostras são comparados com o espectro do solvente (diclorometano) puro, a partir das diferenças no padrão das fluorescências.

A análise de solo superficial indicou a presença de derivados aromáticos de petróleo adsorvidos em sua superfície em alguns dos pontos coletados. A fluorescência dos extratos (Figura 12) aponta que três amostras de solo apresentaram compostos derivados de petróleo: Solo 1, Solo 2 e Solo 4. Nessas três amostras percebe-se uma pequena intensidade de fluorescência para monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). A fluorescência para hidrocarbonetos poliaromáticos foi mais intensa nessas três amostras, sendo que na amostra Solo 1 apresentou a maior banda de intensidade relativa de fluorescência.

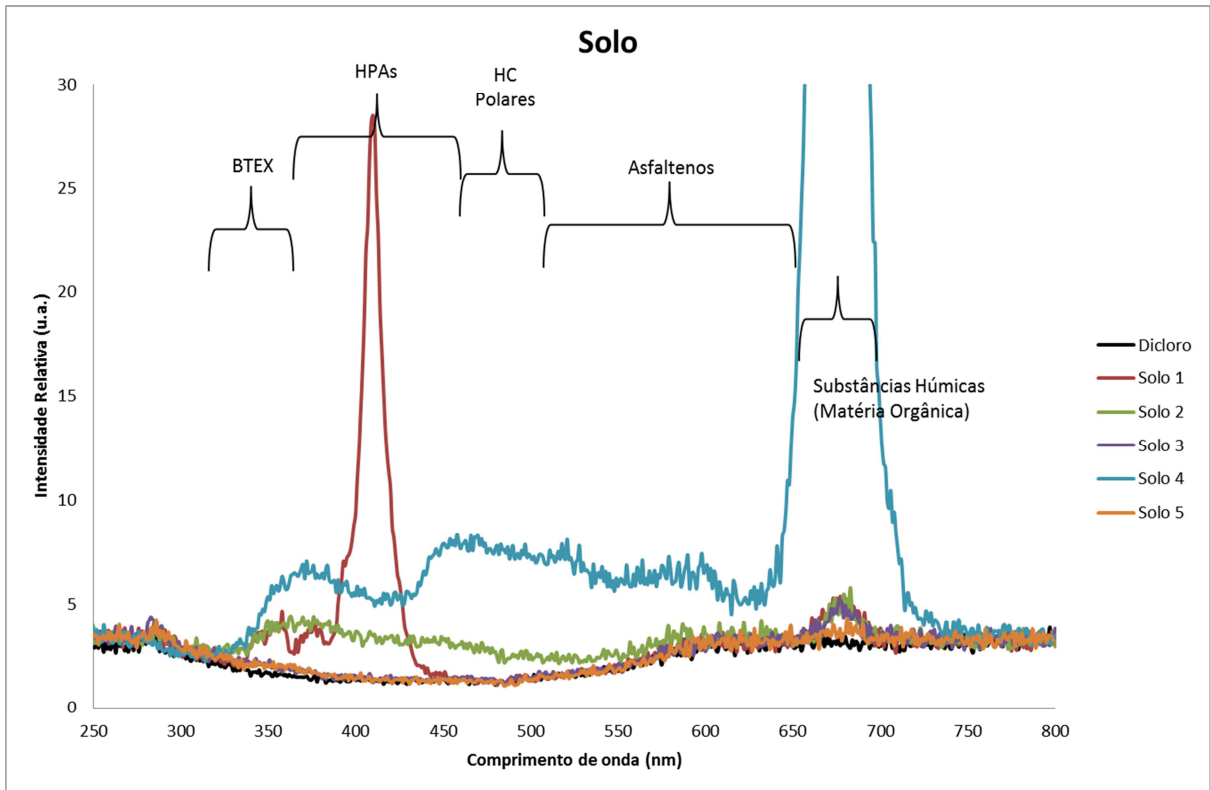


Figura 12 – Espectros de fluorescência das amostras de solo.

Na amostra Solo 4 nota-se picos de fluorescência para os compostos derivados de petróleo mono e poliaromáticos, frações polares e asfaltenos com destaque para os compostos poliaromáticos de cadeia mais longa e da fração polar. Nesta amostra de solo, há um pico muito evidente na região entre 650 e 700 nm (Figura 13), o que indica grande quantidade de matéria orgânica. O local onde foi coletada a amostra Solo 4 estava localizado em uma curva do rio, onde a velocidade das águas é menor e o leito do rio é mais largo, com pequenas áreas alagadas, o que pode ter contribuído para a permanência dos compostos aromáticos no solo. Neste local havia a presença de muitas folhas, o que explica a alta intensidade de fluorescência.

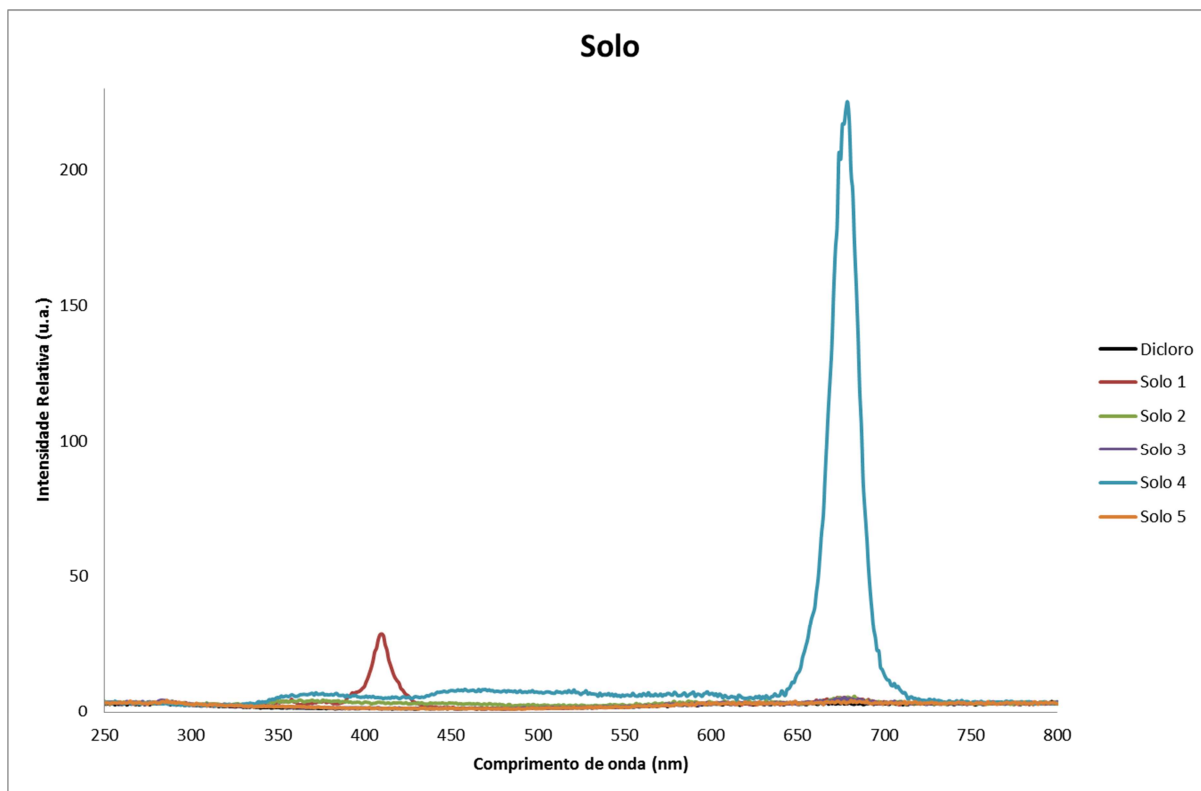


Figura 13 – Banda de matéria orgânica da amostra Solo 4.

A baixa intensidade relativa de fluorescência dos compostos monoaromáticos pode ser explicada pela sua baixa massa molecular e sua alta capacidade de volatilização e solubilidade em água o que pode levar a perdas para a atmosfera ou à fase aquosa. As altas temperaturas registradas na cidade no último ano (IAPAR, 2013) podem ter contribuído com as perdas por volatilização.

A grande intensidade relativa de fluorescência dos comprimentos de onda correspondentes aos HPAs na amostra Solo 1 pode ser devida ao fato de que esses compostos são hidrofóbicos e pouco voláteis o que os torna persistentes no solo.

5.4. CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA

As medidas de pH das amostras de água do ribeirão apresentaram valores dentro da faixa de neutralidade, variando entre 7,01 e 7,50, assim como a amostra de água do afloramento do lençol freático apresentou com medida de 6,95 e a amostra de água de drenagem urbana apresentou pH abaixo de 6, o que a deixa

fora do padrão de qualidade de água para consumo humano, segundo a Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

A condutividade elétrica das amostras coletadas do ribeirão apresentaram valores entre 76 e 88 $\mu\text{S}/\text{cm}$, resultados que vão de acordo com o estudo de Araújo, realizado em abril de 2006, que obteve valores médios de 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nesta bacia. Os altos valores encontrados nas amostras F-1 e F-2 podem ser devido à compostos (como os metais pesados, por exemplo) que não são identificados pela análise de espectroscopia de fluorescência.

Os valores de temperatura obtidos, mínima de 22°C e máxima de 24,5°C, também estão muito próximos do estudo de Araújo (2006) que obteve uma média de temperatura de 21,5°C, com a temperatura máxima atingindo 24°C e a mínima 20°C.

A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos medidos *in situ* para cada ponto de amostragem.

Tabela 7 - pH, Condutividade elétrica e temperatura da água no momento da coleta.

Amostra	pH	Condutividade Elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Temperatura (°C)
S-1	7,18	85	22,3
S-2	7,40	76	22,0
S-3	7,43	88	23,5
S-3b	7,50	80	23,4
S-5	7,01	88	23,4
F-1	6,95	312	23,2
F-2	5,94	288	24,5

5.5. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DOS EXTRATOS DE ÁGUA

Assim como no caso das amostras de solo, os espectros de fluorescência das amostras de água são comparados com a fluorescência do diclorometano puro para se observar se há ou não a presença de derivados de petróleo.

A Figura 14 representa o gráfico de fluorescência molecular das amostras de água coletadas no ribeirão Lindóia. Através do comportamento espectral, nota-se que a análise das amostras de água não apresentou fluorescência de derivados aromáticos de petróleo, portanto, não foi evidenciada contaminação das águas do ribeirão Lindóia utilizando-se desse método.

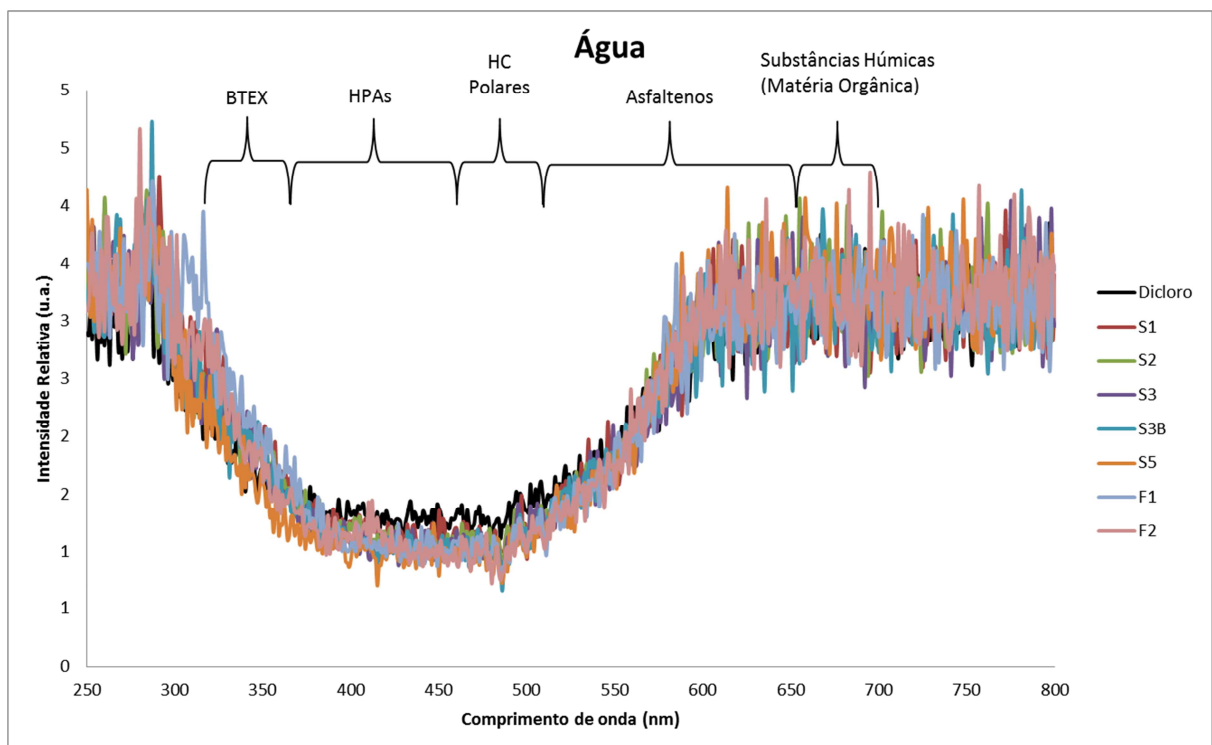


Figura 14 - Fluorescência das amostras de água superficial (S) e afloramento do lençol (F).

Estes resultados coadunam com o estudo de Puerari (2011), que apresenta a evolução das concentrações de hidrocarbonetos na água e nos sedimentos dos rios Barigüi e Iguaçu após um acidente ocorrido na Refinaria Presidente Getúlio

Vargas (REPAR), em que em um intervalo de sete meses já não eram mais encontrados derivados de petróleo nas amostras de água dos rios e estava presente apenas em algumas amostras dos sedimentos, porém em quantidades dentro dos limites legais, uma vez que o último acidente registrado na área do Pool de Combustíveis de Londrina foi há mais de um ano, em junho de 2012.

6. CONCLUSÃO

Após a determinação dos mapas com as linhas de fluxo e a superfície freática que indicavam os locais onde o lençol freático contribui com o fluxo de base do ribeirão Lindóia, foi possível determinar os pontos onde os compostos aromáticos de petróleo poderiam ser encontrados, caso a contaminação derivada dos acidentes tivesse atingido o ribeirão através do lençol freático.

Porém, apesar da ocorrência de dois derramamentos de óleo diesel nos últimos 12 anos na área próxima ao ribeirão Lindóia não foram encontradas evidências de hidrocarbonetos derivados de petróleo nas águas superficiais e de nascentes do ribeirão. Porém, foram detectados derivados aromáticos de petróleo em três amostras de solo. Segundo Guedes (2010), tal presença pode ser explicado pelo alto teor de argila nas amostras de solo coletadas, como é característico dos solos de origem basáltico, o que pode ter contribuído para a fixação e/ou permanência destes compostos devido à sua interação com os argilo-minerais.

Após esse primeiro estudo que apresentou a ausência de compostos aromáticos que indiquem contaminação das águas superficiais e de fluxo de base do ribeirão Lindóia, é importante o monitoramento e o desenvolvimento de estudos mais aprofundados na região, pois os mapas das linhas de fluxo e da superfície potenciométrica mostram o sentido do lençol freático direcionado ao leito do ribeirão, o que pode levar à contaminação do corpo hídrico, uma vez que o aquífero freático seja contaminado. Além disso, o entorno da área de estudo possui a presença de diversas indústrias que possuem potencial risco de contaminação dos recursos hídricos e, portanto, o seu monitoramento é imprescindível para os estudos ambientais.

Dessa forma, o presente estudo abre precedentes para a possibilidade de desenvolvimento de outros estudos que visem a determinação da extensão da presença de derivados de petróleo e a remediação do solo impactado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: Informe 2010. Brasília: ANA, 2010.

_____. Resolução nº 724, de 03 de outubro de 2011. Estabelece procedimentos padronizados para a coleta e preservação das amostras de águas superficiais para fins de monitoramento da qualidade dos recursos hídricos, no âmbito do Programa Nacional de Avaliação da Qualidade das Águas (PNQA). Brasília. 2011.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for fuel oils. Atlanta, 1995.

ARAUJO, Paulo R. de. **Interação hidrogeoquímica e geografia da saúde na bacia hidrográfica do ribeirão Lindóia, zona norte de Londrina – PR.** 2006. 138 f. Dissertação (Mestrado em Geografia, Meio Ambiente e Desenvolvimento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

BARROS, Dimitri A. **Análise de viabilidade do emprego de tabelas de referência de níveis alvo baseados no risco (RBSL – RISK-Based Screening Levels) para macro-regiões.** 2008. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

BARROS, Regina M; PORTO, Rodrigo M. Estudo do risco de poluição das águas subterrâneas causada por vazamentos em postos de abastecimento de combustível, no município de Ribeirão Preto. **I Simpósio de Hidrogeologia do Sudeste.** Petrópolis, p. 263 – 274, 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde (MS). Portaria nº2.914, 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

BUCHARLES, Luciano G. E. Vazamento de óleo diesel no ribeirão Lindóia. **XII Congresso Brasileiro de Engenharia de Avaliações e Perícias.** Belo Horizonte, 2003.

CALSAVARA, Fábio; KOMARCHESQUI, Bruna. Ibama multa ALL em R\$ 200 mil em Londrina. Jornal de Londrina, Londrina, 05 jul. 2012. Disponível em: <<http://www.jornaldelondrina.com.br/mundo/conteudo.phtml?id=1272197>>. Acesso em: 17 jul. 2013.

CELLIGOI, André; KIANG, Chang H; SANTOS, Maurício M. dos. Estudo hidrogeológico e hidroquímico de uma área com ocorrência de óleo diesel em nascentes próximas ao ribeirão Lindóia na zona norte de Londrina – PR. **XV Encontro Nacional de Perfuradores de Poços e I Simpósio de Hidrogeologia do Sul-Sudeste**. Gramado, 2007.

CIVIDATTI, Luciana N. Tratamento *in situ* de solo argiloso com reagentes de fenton para degradação de petróleo residual. 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

CLEARY, Robert W. **Águas Subterrâneas**. Tampa: Princeton Groundwater Inc., Clean Environment Brasil, 2007.

CONAMA. Resolução nº 396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, n. 66, p. 64-68, 07 abr. 2008.

_____. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, n. 249, p. 81-84, 30 dez. 2009.

COSTA, Walter D. Problemas relacionados com a investigação da contaminação produzida por hidrocarbonetos do petróleo. **I Simpósio de Hidrogeologia do Sudeste**. Petrópolis, p. 321 – 331, 2003.

CRISTALE, Joyce; SILVA, Flávio S; MARCHI, Mary R. R. Desenvolvimento e aplicação de método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico. **Eclética Química**, v. 33, n. 4, p. 69-78, 2008.

DOONG, Ruey-an; LIN, Yu-tin. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan. **Water Research**, v. 38, p. 1733-1744, 2004.

DOURADO, Kleber A. **Condutividade Hidráulica de Materiais de Baixa Permeabilidade**: Desenvolvimento, Construção e Teste de um sistema de Medida.

2003. 96 f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National primary drinking water regulations. Technical Factsheet. United States, 1999.

FEITOSA, Fernando. A. C; MANOEL FILHO, João. **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações.** 2. ed., Fortaleza: CPRM/REFO, LABHID-UFPE, 2000. 391 p.

FERNANDES, Erynat F. **As águas subterrâneas.** Webartigos.com, 2008. Disponível em: <<http://www.webartigos.com/artigos/as-aguas-subterraneas/6722/>>. Acesso em 15 mar. de 2013.

FERRETTI, Marco. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**, São Paulo, n. 7, p. 74-98, nov. 2008/abr. 2009.

FETTER, Charles W. **Applied Hydrogeology**, 4. ed., New Jersey: Prentice Hall, 2001.

Ficha de informações Toxicológicas: Naftaleno. São Paulo: CETESB, 2012.

FINOTTI, Alexandra R; CAICEDO, Nelson. O. L; RODRIGUEZ, Maria T. R. Contaminações Subterrâneas com Combustíveis Derivados de Petróleo: Toxicidade e a Legislação Brasileira. **RBRH - Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 6, n.2, p. 29-46, abr./jun. 2001.

GUEDES, Carmen L. B; CORRER, Caryna J; LOBO, Ilza; ABI-SAAB, Otavio J. G. Tratamento de Solo Contaminado com Petróleo Utilizando Tensoativos e Peróxido de Hidrogênio. **Semina**, v. 31, n.2, p. 87-100, jul./dez. 2010.

Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

HUBBERT, Marion K. The Theory of Ground Water Motion. **Journal of Geology**, v. 48, n. 8, p. 785-944, 1940. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/30057101>>. Acesso em: 20 jun. 2013.

HPA – HEALTH PROTECTION AGENCY. Diesel. Toxicological overview. United States, 2007.

HUNTLEY, David. BECKETT, G. D. Persistence of LNAPL sources: relationship between risk reduction and LNAPL recovery. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 59, p. 3-26, 2002.

IAP multa em R\$ 20 mi o pool de combustíveis. O Estado do Paraná, Londrina, 18 set. 2002. Disponível em: <<http://www.parana-online.com.br/editoria/cidades/news/24666/>>. Acesso em: 17 jul. 2013.

Instituto Agrônômico do Paraná. Dados Diários de Londrina. Agrometeorologia. Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=1828>>. Acesso em: 11 nov. 2013.

JUHASZ, Albert L; NAIDU, Ravendra. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 45, Issues 1-2, p. 57-88, mai. 2000.

KOMARCHESQUI, Bruna. Acidente com trem causa vazamento de óleo no Ribeirão Lindóia. Jornal de Londrina, Londrina, 20 jun. 2012. Disponível em: <[http://www.jornaldelondrina.com.br/cidades/conteudo.phtml?tl=1&id=1267222&tit=A acidente-com-trem-causa-vazamento-de-oleo-no-Ribeirao-Lindoi](http://www.jornaldelondrina.com.br/cidades/conteudo.phtml?tl=1&id=1267222&tit=A%20acidente-com-trem-causa-vazamento-de-oleo-no-Ribeirao-Lindoi)>. Acesso em: 17 jul. 2013.

LIJINSKY, William. The formation and occurrence of polynuclear aromatic hydrocarbons associated with food. **Mutation Research**, v. 259, p. 251-261, 1991.

MARANHÃO, Denise; TEIXEIRA, Carlos A; TEIXEIRA, Tiago M. A. **Procedimentos de investigação e avaliação da contaminação em postos de combustíveis, utilizando metodologias de análise de risco**: Aplicação da ACBR em estudos de caso na RMS. 2007. 121 f. Monografia (Especialização em Gerenciamento de Tecnologias Ambientais e Tecnologias) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

MARTINEZ, Mónica M; SILVA, José L. S; LOPES, Guido N. Avaliação da vulnerabilidade das águas subterrâneas no Município de Santa Cruz Do Sul, RS/Brasil. **Agro@mbiente**, Boa Vista, vol. 2, n. 1, jan./jun. 2008.

MAZZUCO, Lilian M. **Atenuação natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel**. 2004. 86 f. Dissertação (Mestrado em

Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

NETTO, Annibal N. P et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 6, p. 765-773, nov./dez. 2000.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH), Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC: method 5506. NIOSH manual of analytical methods (NMAM), 4. ed., 1998.

NISBET, Ian C. T; LAGOY, Peter K; Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 16, p. 290-300, 1992.

OLIVEIRA, L. I; LOUREIRO, Celso O. Contaminação de aquíferos por combustíveis orgânicos em Belo Horizonte: avaliação preliminar. **X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, São Paulo, 1998.

PARRON, Lucilia, M; MUNIZ, Daphne H. F; PEREIRA, Claudia M. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água**. Colombo: Embrapa Florestas, 2011. 69 p.

PUERARI, Lucas. **Avaliação ambiental dos rios Barigüi e alto Iguaçu (Paraná): A contaminação atual e a contaminação residual relacionada ao acidente da REPAR (2000)**. 2011. 111 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

RODRIGUES, Osvaldo O. A; LOUREIRO, Celso O. O licenciamento ambiental dos postos de combustíveis no município de Belo Horizonte – MG – Brasil. **XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, Florianópolis, 2002.

SÁNCHEZ, Luis E. **A desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental**. 1998. 178 f. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

SANDRES, Gisele. C; **Contaminações dos solos e águas subterrâneas provocados por vazamentos de gasolina devido à corrosão em tanques enterrados**. 2004. 147 f. Dissertação (Mestrado em Gestão de Segurança do Trabalho) – Curso de Mestrado Profissional em Sistemas de Gestão, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

SANTOS, Maurício M. **Avaliação hidrogeológica para determinação da vulnerabilidade natural do Aquífero freático em área selecionada na cidade de Londrina (PR)**. 2005. 130 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2005.

SAWYER, Clair N; McCARTY, Perry L; PARKIN, Gene F. **Chemistry for Environmental Engineering and Science**. 5. Ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2003.

SCHMIDT, Celina A. B. **Aplicação de técnica eletrocinética em laboratório a dois tipos de solos argilosos**. 2004. 350 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil). COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SILVA JÚNIOR, Lauro O; CAETANO, Lucio C. O Ciclo Hidrológico. **CPRM**, Brasília, mai. 2013. Seção Canal Escola. Disponível em:
<<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1376&sid=129>>
. Acesso em: 16 jul. 2013.

ZOBY, José L. G; BARKER, Jim; OLIVEIRA, Everton de; DUARTE, Uriel. **Estudo de caso de atenuação natural de pluma de gasolina e etanol**. XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Natal, 2008. 20 p.