



AVALIAÇÃO DO USO DA CROMATOGRAFIA GASOSA PARA DETECÇÃO DE HIDROCARBONETOS MONOAROMÁTICOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA NA REGIÃO NORTE DO MUNICÍPIO DE FORTALEZA (CE)

EVALUATION OF THE USE OF GAS CHROMATOGRAPHY TO MONOAROMATIC HYDROCARBON DETECTION IN GROUNDWATER IN THE NORTHERN CITY OF FORTALEZA (CE)

Evla Vívica Costa de Freitas¹; Francisco Maurício de Sá Barreto¹; Mariano da Franca Alencar Neto¹; Rivelino Martins Cavalcante²

Artigo recebido em: 14/03/2016 e aceito para publicação em: 04/08/2016.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v30i2.28609>

Resumo: A contaminação das águas subterrâneas por derivados do petróleo, como a gasolina é um dos principais impactos causados pela atividade comercial varejista de revenda de combustíveis automotivos. Uma das formas de se detectar esse tipo de impacto é realizar a caracterização da qualidade das águas subterrâneas próximas a esses locais quanto à presença de hidrocarbonetos monoaromáticos, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno (BTEX). Nesse sentido, buscou-se caracterizar a qualidade da água subterrânea quanto à presença de BTEX na região norte do município de Fortaleza - CE, área de estudo desta pesquisa. Para isso, foi implantada a metodologia analítica de detecção dos BTEX por cromatografia gasosa, acoplada aos detectores PID (fotoionização) e FID (ionização em chama), antecedida da técnica de pré-concentração da amostra *headspace* estático. O método foi validado através da avaliação dos parâmetros seletividade, linearidade, precisão (repetibilidade), exatidão (recuperação), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). A amostragem da água subterrânea foi realizada pelo método de baixa-vazão, conforme a norma ABNT NBR 15847/2010, com o auxílio de um sistema de amostragem automatizado - *Low-Flow Sampling*, em 11 poços de monitoramento. O método analítico mostrou-se bastante seletivo, repetitivo, linear, apresentou boa recuperação (70 a 110%) e baixos limites de detecção (0,01 a 0,08 µg/L) e limite de quantificação (0,04 a 0,32 µg/L). Os compostos BTEX foram detectados em todos os poços monitorados, entretanto as concentrações medidas ficaram muito a baixo dos valores máximos estabelecidos pela Resolução CONAMA 396/2008, que é de 5 µg.L⁻¹, 170 µg.L⁻¹, 200 µg.L⁻¹ e 300µg.L⁻¹, para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente.

Palavras-chave: Água Subterrânea. Hidrocarbonetos monoaromáticos. Cromatografia gasosa.

Abstract: The groundwater contamination by petroleum products such as gasoline is one of the main impacts of retail commercial activity of retail automotive fuels. And one of the ways to detect such impact is to characterize the quality of groundwater near these sites for the presence of monoaromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX). In this sense, we sought to characterize the quality of groundwater for the presence of BTEX in the north of the city of Fortaleza - CE, study area of this research. For this, it deployed the analytical methodology for the detection of BTEX by gas chromatography coupled to PID detectors (photoionization) and FID (flame ionization), preceded by the technique of pre-concentration of static headspace sample. The method was validated by assessing the selectivity parameters, linearity, precision (repeatability), accuracy (recovery), limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ). Sampling of groundwater was carried out by low-flow method, according to ABNT NBR 15847/2010, with the aid of an automated sampling system - *Low-Flow Sampling* on 11 monitoring wells. The analytical method was very selective, repetitive linear, showed good recovery (70 to 110%) and low detection limits (from 0.01 to 0.08 g / L) and quantitation limit (0.04 to 0, 32 g / L). BTEX compounds were detected in all monitored wells, although concentrations measured were very low values of the maximum established by CONAMA 396/2008, which is 5 µg.L⁻¹, 170 µg.L⁻¹, 200 µg.L⁻¹ and 300µg.L⁻¹ for benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes, respectively.

Keywords: Subterranean water. Chromatographic Method Validation. Monoaromatic hydrocarbons.

-
- 1 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE. Campus Fortaleza (evlavivin@gmail.com, mauriciolicario@gmail.com, mariano-franca@ig.com.br)
 - 2 Universidade Federal do Ceará - UFC (rivelino@ufc.br)

1 INTRODUÇÃO

A água subterrânea representa cerca de 97% da fonte de água doce existente no globo terrestre, excluindo-se a água estocada nas geleiras polares. Dessa forma, elas representam uma importante reserva de água doce para atender demandas como o abastecimento humano, dessedentação animal, irrigação, indústria e lazer (MAUS, 2011). No entanto, essa água tem se tornado cada vez mais vulnerável à contaminação química, devido às mais diversas atividades antrópicas. Dentre as quais merecem atenção as que utilizam o petróleo e seus derivados como insumo ou produtos.

Os hidrocarbonetos monoaromáticos, como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros dos xilenos (BTEX) constituem os principais agentes químicos capazes de contaminar a água subterrânea em casos de derramamentos ou vazamentos de combustíveis. Os BTEX são alguns dos compostos orgânicos voláteis encontrados nos derivados do petróleo, como a gasolina, e são classificados como poluentes prioritários pela *U.S Environmental Protection Agency, EPA* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), devido ao seu caráter volátil e sua elevada solubilidade em águas. Eles estão presentes como contaminantes do meio ambiente devido, principalmente, a deposição atmosférica, efluentes químicos industriais, além de vazamentos de petróleo e alguns de seus derivados (HELENO, 2010).

Os BTEX, mesmo em pequenas concentrações, podem acarretar danos à saúde humana causando desde irritação de olhos, mucosa e pele, passando por enfraquecimento do sistema nervoso central, depressão da medula óssea, até o desenvolvimento de câncer, como no caso do benzeno, classificado como carcinogênico pela Organização Mundial da Saúde (CARNEIRO, 2012).

Como a contaminação das águas subterrâneas por BTEX representa sérios problemas ao meio ambiente com consequentes danos à saúde pública, a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva quanto à concentração máxima permitida destes com-

postos, de acordo com o uso preponderante da água (TIBURTIUS; ZAMORA 2004).

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

Com isso, é imprescindível realizar o monitoramento das águas subterrâneas para identificar locais contaminados pelos compostos BTEX. Alguns estudos (SILVA et al., 2002; BEZERRA, 2011; GEBARA, 2013) apontam que uma das principais atividades que contribuem para este problema é a revenda varejista de combustível automotivo (postos de gasolina), uma vez que nestes locais a forma de armazenamento é feita por meio de tanques subterrâneos.

O monitoramento é realizado através da coleta e análise química das amostras de águas dos poços de interesse. O método mais utilizado para a determinação de BTEX em matrizes aquosas é a cromatografia gasosa, com detecção por fotoionização (PID) e ionização em chamas (FID), acoplado a um sistema de pré-concentração das amostras, como o *headspace* estático. Para tanto, o método precisa ser validado.

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

desejado.

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

O processo de validação de método analítico consiste em avaliar parâmetros, como seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação.

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

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

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

A Exatidão é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro, e pode ser expresso em termos de recuperação que é calculada como porcentagem de recuperação da quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença porcentual entre as medidas e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança (BRASIL, 2003).

O Limite de detecção define a sensibilidade de um método e é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessaria-

mente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas (BRASIL, 2003). Já o limite de quantificação define a sensibilidade do método e é dita como a menor quantidade de analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (BRASIL, 2003).

O objetivo deste estudo foi avaliar a qualidade da água subterrânea na região norte do município de Fortaleza quanto à presença de contaminação química por compostos orgânicos voláteis (BTEX), por meio da análise química das amostras de água subterrânea coletada de poços tubulares localizados nas dependências de postos de gasolina ou em locais próximos. Foi utilizado método de análise química de matrizes aquosas ambientais (cromatografia gasosa-FID-PID, com extração por *headspace* estático). Com isso, foi possível determinar o comprometimento ambiental destes sites, tendo em vista que a atividade de revenda de postos de combustíveis é bastante impactante e quanto mais antigo é o estabelecimento comercial, existe uma maior probabilidade de vazamento nos tanques de combustível subterrâneos, os quais possuem uma vida útil de 25 anos.

2 ÁREA DE ESTUDO

O município de Fortaleza, capital do Estado do Ceará, localiza-se na porção nordeste do Estado, na região Nordeste do Brasil, nas coordenadas 3° 43' 02" Latitude - S e 38° 32' 35" Longitude – WGr, limitando-se ao norte com o oceano Atlântico e o município de Caucaia; ao sul com os municípios de Maracanaú, Pacatuba, Itaitinga e Eusébio; a oeste com os municípios de Caucaia e Maracanaú e a leste com os municípios de Eusébio, Aquiraz e o oceano Atlântico (IPECE, 2014).

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

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

O contexto hidrogeológico do município de Fortaleza é constituído de duas unidades que diferem amplamente quanto à vocação aquífera de armazenar e transmitir água e que estão associadas às características geológicas da região, principalmente aos litotipos dominantes (PEDROSA, 2004). Tem-se o aquífero sedimentar (Dunas/Paleodunas, Formação Barreiras, Aluviões e Coberturas Colúvio-eluviais) e o aquífero cristalino (rochas ígneas e metamórficas). Dos aquíferos sedimentares, os mantos de intemperismo ou sedimentos da cobertura colúvio-eluvial podem armazenar volumes de água úteis para captações pontuais, isto é, dependendo da espessura local. Sua maior importância reside no fato de que esta unidade recobre grande parte do meio fraturado das rochas cristalinas e funciona como áreas de recarga para as mesmas (TAJRA, 2001).

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

como semiconfinado.

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

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

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Poços de Monitoramento

Para caracterizar a qualidade da água subterrânea do centro de Fortaleza foram definidos 11 poços para amostragem de água, previamente existentes nos locais escolhidos (Figura 1). Deste total, cinco poços estão localizados dentro dos limites do centro da cidade e seis poços estão localizados em bairros adjacentes. A identificação dos poços, bem como algumas características importantes estão descritas na Tabela 1:

Tabela 1 - Descrição e localização dos poços de monitoramento.**Table 1** - Description and location of monitoring wells

Identificação dos poços	Coordenadas UTM		Profundidade (m)	Nível Estático Médio (m)	Descrição
	Latitude (S)	Longitude (E)			
PT01SP	9587105	551946	10,69	6,07	Posto de combustível
PT04AP	9587630	551906	11,48	5,04	Posto de combustível
PT06DM	9587426	553099	6,63	2,82	Posto de combustível
NPT07DB	9586659	553196	41,14	11,29	Instituição de ensino
NPT10FC	9588338	553504	20,00	-	Instituição de ensino
NPT11TRE	9588805	553612	5,49	2,76	Orgão público Federal
PT12SF	9588739	553047	6,26	1,88	Posto de combustível
PT13MP	9588745	552549	9,15	3,75	Posto de combustível
NPT14CM	9587536	553811	-	-	Condomínio residencial
PT15LM	9585895	552974	4,63	2,25	Posto de combustível
PT18BF	9586637	551034	8,34	6,11	Posto de combustível

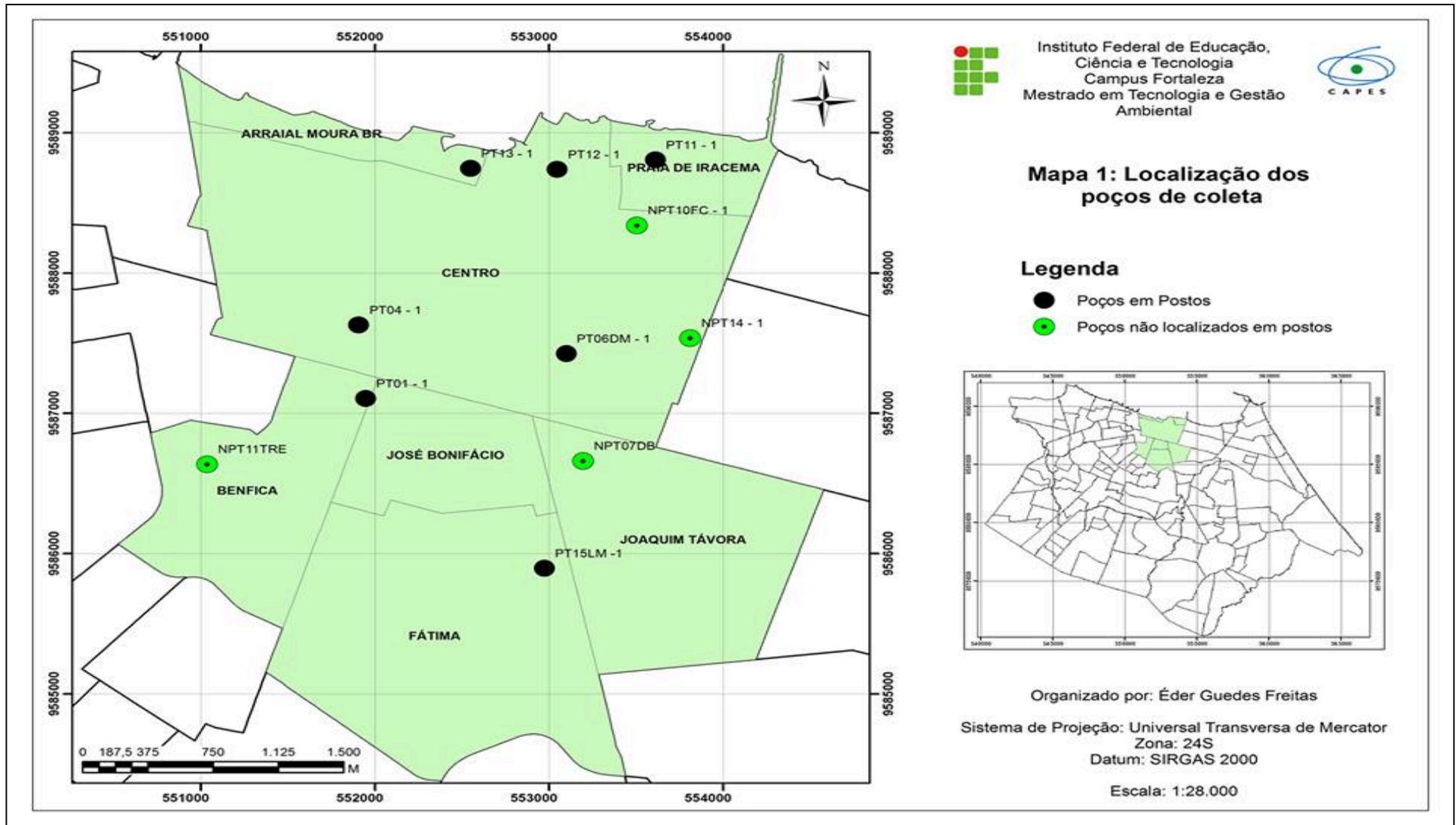


Figura 1 - Mapa de Localização dos poços de monitoramento

Figure 1 - Location Map of monitoring wells

A definição dos locais de coleta foi pautada no levantamento dos postos de combustíveis existentes na área de estudo, na prévia existência de poços de água subterrânea nas suas dependências e na autorização das coletas de água por parte dos proprietários. Na impossibilidade de utilizar os poços localizados nos postos de combustíveis, foram escolhidos locais próximos, como instituições de ensino e instituições públicas. Com isso, a identificação dos poços ficou estabelecida da seguinte forma: denominação PT para os poços localizados nas dependências dos postos de combustíveis e NPT para os poços localizados nas proximidades dos postos de combustíveis.

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

3.2 Coleta das amostras ambientais

As coletas das amostras de água subterrânea foram realizadas no período de abril/2015 a janeiro/2016 (excluindo-se o mês de novembro) em 11 poços de monitoramento, com frequência mensal e na última semana de cada mês. Foi realizado um total de 9 campanhas e foram coletadas 88 amostras ambientais. A amostragem da água subterrânea foi realizada pelo método de baixa vazão, conforme a norma ABNT NBR 15847/2010, com o auxílio de um sistema de amostragem automatizado - *Low-Flow Sampling*, o qual funciona em regime cíclico, contínuo e fechado, não permitindo, dessa forma, o contato da água com o ar. Esse sistema de coleta é composto por uma bomba pneumática de bexiga, um painel controlador, uma célula de fluxo e um medidor de nível que também funciona como controlador de rebaixamento do nível da água, como pode ser observado na Figura 2:



Figura 2 - Sistema automatizado de amostragem de água subterrânea Low-Flow Sampling montado no poço PT04AP

Figure 2 - Automated groundwater sampling Low-Flow Sampling mounted PT04AP well

As amostras de água subterrânea para determinação dos BTEX foram coletadas diretamente em vial de vidro borossilicato de 20 mL, o qual foi crimpado com tampa magnética e septo de PTFE/silicone. As amostras foram acondicionadas em isopor com gelo e

encaminhadas ao laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE, localizado no Departamento da Construção Civil, campus Fortaleza. As amostras para determinação de BTEX foram todas

analisadas no mesmo dia de suas coletas.

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

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

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

A seletividade do método foi avaliada através da comparação da injeção de uma amostra ambiental de água subterrânea isenta da substância de interesse, com a amostra ambiental de água subterrânea dopada com 4µg/L de padrão BTEX, com isso verificou-se a possível existência de interferentes nos tempos de retenção característicos dos analitos, bem como a separação e resolução dos picos. A amostra utilizada para realizar a avaliação do parâmetro supracitado foi coletada no poço NPT11TRE localizado nas coordenadas UTM 9588805 Latitude e 553612 Longitude.

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

Os Limites de detecção e quantificação foram determinados através da menor concentração detectada pelo equipamento, a

qual foi encontrada através de injeções de padrões de BTEX nas concentrações 0,05; 0,1 e 0,2 µg/L. O menor valor detectado pelo equipamento de 0,1 µg/L foi então injetado sete vezes, e em seguida calculado o LD e o LQ de acordo com as equações 1 e 2, respectivamente.

$$LD = \frac{DP_a \times 3}{IC} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{DP_a \times 10}{IC} \quad (2)$$

Em que:

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

IC = inclinação da curva de calibração

A avaliação da precisão foi realizada através da repetibilidade do método por meio do desvio padrão relativo das áreas obtidas na análise de três replicatas da solução padrão de BTEX nas concentrações média (1,0 µg/L) e máxima (4,0 µg/L) da curva de calibração. A exatidão foi determinada em termos de recuperação, sendo a mesma estudada de forma semelhante à precisão, tendo em vista que foram utilizadas soluções padrões de BTEX na mesma concentração de 1,0 e 4,0 µg/L. Após as injeções, os cálculos foram realizados de acordo com a equação 3 para a precisão e equação 4 para exatidão:

$$DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (3)$$

Em que:

DP = desvio padrão.

CMD = concentração média determinada.

$$Recuperação (\%) = \frac{\text{Valor obtido}}{\text{Valor adicionado}} \times 100 \quad (4)$$

3.4 Reagentes e Padrões BTEX

O padrão HC mix BTEX foi adqui-

rido da empresa A (USA) em ampola de 1,0 mL (47993- Empresa A, USA), lote LB95555 contendo hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos em solução de metanol, com concentração de 2000 µg/mL das seguintes substâncias: benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-xileno, m-xileno e o-xileno.

Os padrões de calibração BTEX, nas concentrações 0,1; 0,2; 1,0; 2,0 e 4,0 µg/L, foram feitos a partir de duas diluições do padrão mix BTEX (2000µg/mL). A primeira diluição (solução estoque 1) foi preparada na concentração de 10.000 µg/L e a segunda diluição (solução estoque 2), foi preparada na concentração de 100 µg/L. Os padrões foram preparados diretamente em vial de vidro borossilicato de 20 mL e crimpados com septo de PTFE/silicone e lacre magnético, em duplicata.

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

3.5 Determinação dos BTEX

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

O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás *Trace GC Ultra* da *Thermo Scientific – USA*, o qual é composto por dois detectores em série – detector PID (fotoionização) e o FID (ionização em chama) – e um amostrador automático para *headspace Triplus RHS AutoSampler* (*Thermo Scientific, USA*), que dispõe de 222 espaços para vials (sendo 162 para injeções líquidas e 60 para injeções de fase gasosa), um braço robótico, uma unidade de extração por *headspace* estático, um forno para aquecer e agitar as amostras, e uma seringa com capacidade de 2,5 mL para transferir a amostra para o cromatógrafo. O *software* CromQuest

5.0 foi utilizado para controle dos instrumentos e tratamentos dos dados.

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

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

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

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

A programação de temperatura do forno do cromatógrafo, bem como as condições cromatográficas para os detectores PID e FID estão descritas na tabela 2 e 3, respectivamente:

Tabela 2 - Programação de temperatura do forno do cromatógrafo gasoso *Trace GC Ultra*
Table 2 - Oven temperature programming of the gas chromatograph *Trace GC Ultra*

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

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

Tabela 3 - Descrição das condições utilizadas para os detectores PID e FID
Table 3 - Description of the conditions used for the PID and FID detectors

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

O método utilizado para determinação de BTEX foi submetido a validação, de modo a garantir a confiabilidade das informações geradas sobre as amostras ambientais da área de estudo. Para isso, foram determina-

dos os parâmetros seletividade, linearidade, limites de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão.

O método mostrou-se seletivo, uma vez que não foram observados interferentes eluindo no tempo de retenção dos compostos de interesse, além de apresentar picos com boa separação e resolução, como pode ser observado nos cromatogramas das figuras 3 e 4:

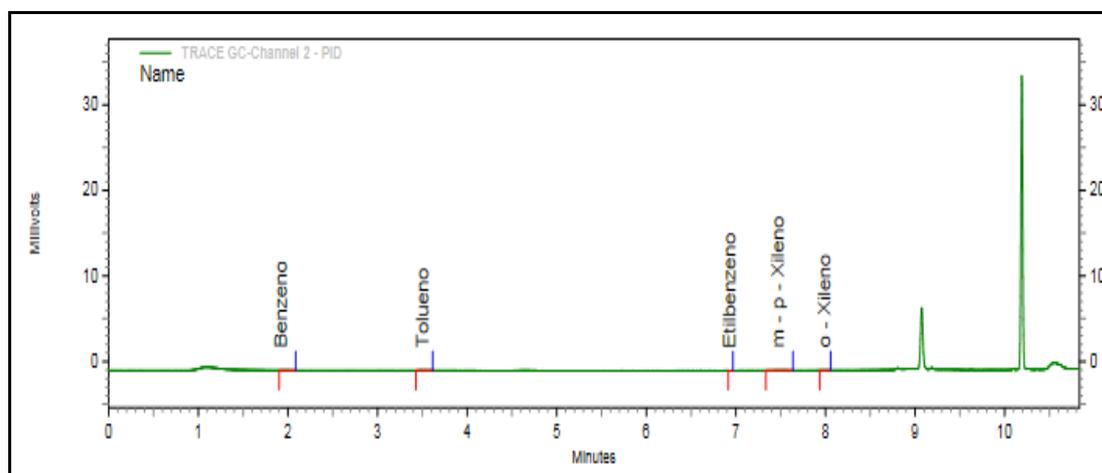


Figura 3 - Cromatograma GC-PID para matriz isenta de BTEX (amostra do poço NPT11DB)

Figure 3 - Chromatogram GC-PID for matrix free of BTEX (sample NPT11DB well)

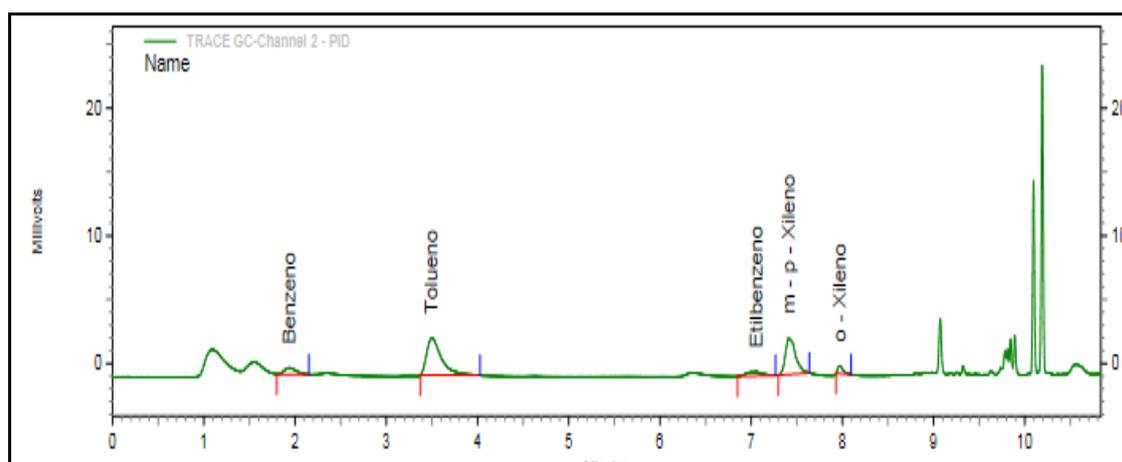


Figura 4 - Cromatograma GC-PID para matriz dopada com 4µg/L de BTEX (amostra do poço NPT11DB)
Figure 4 - chromatogram GC-PID for matrix doped with 4µg / L BTEX (sample NPT11DB well)

A linearidade do método foi avaliada através da construção de curvas analíticas utilizando padrões de BTEX em cinco níveis de concentrações diferentes. Para tanto fez-se uma relação entre a faixa de concentração estudada (0,1 a 4,0 µg/L) com as áreas dos

picos geradas a partir das análises dos padrões de calibração BTEX. A Tabela 4 apresenta a faixa de linearidade investigada, os coeficientes de determinação (r^2) e correlação (r), e a equação da reta:

Tabela 4 - Parâmetros avaliados no estudo da linearidade do método
Table 4 - Parameters evaluated in the study of the linearity of the method

Hydrocarbons	Work Range µg.L ⁻¹	Determination Coefficient r^2	Correlation Coefficient r	Linear Equation
Benzene	0,1 - 4,0	0,997	0,998	$y = 127341,126x - 1174,370$
Toluene	0,1 - 4,0	0,995	0,997	$y = 762595,529x + 1089,939$
Ethylbenzene	0,1 - 4,0	0,991	0,995	$y = 52214,700x - 3208,635$
m-p-Xylene	0,1 - 4,0	0,999	0,9995	$y = 474147,715x - 10639,636$
o-Xylene	0,1 - 4,0	0,999	0,9995	$y = 61562,269x - 4643,913$

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

Com base nas informações da Tabela 6, pode ser observado que o método apresentou boa linearidade, tendo em vista que os valores do coeficiente de correlação (r) ficaram entre 0,995 e 0,9995, ou seja, acima do critério mínimo aceitável para esse parâmetro, que é de 0,99, segundo a Resolução – RE n° 899/2003 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA.

Os valores dos limites de detecção e

quantificação encontrados neste estudo (Tabela 5), obtidos através da análise de sete replicatas da menor concentração da curva de calibração, variaram de 0,01 a 0,1 µg/L e 0,04 a 0,35 µg/L, respectivamente. Esses valores são bem inferiores aos valores máximos permitidos (VMP) estabelecidos pela Resolução 369/2008 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), para consumo humano.

Tabela 5 - Valores dos parâmetros limite de quantificação e limite de detecção
Table 5 - values of parameters quantification limit and detection limit

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

Nota: VMP = Valor Máximo Permitido.

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

apresentou os maiores valores que foram de 0,09 e 0,32 µg/L, respectivamente.

No que concerne ao parâmetro precisão (repetibilidade), o método mostrou-se repetitivo, uma vez que os coeficientes de variação ficaram menores do que 5% para as concentrações média e superior da curva de calibração (1,0 µg/L e 4,0 µg/L, respectivamente), como pode ser observado na Tabela 6. Estes valores estão em concordância com a Resolução ANVISA n° 899/2003, a qual determina que não devem ser admitidos valores superiores a 5%, como valor máximo aceitável para o desvio padrão relativo dos resultados obtidos de uma série de medidas.

Tabela 6 - Parâmetros de validação dos BTEX precisão e recuperação
Table 6 - validation parameters accuracy and recovery of BTEX

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

As recuperações obtidas (Tabela 6) com o método de extração por *headspace* e detecção por GC-PID, com padrões nas concentrações média e superior da curva de calibração de 1,0 µg/L e 4,0 µg/L, respectivamente, mostraram-se satisfatórias para todos os compostos BTEX, uma vez que os mesmos ficaram entre 70 e 120%, como indicado por Ribani *et al.* (2004). A recuperação dos

BTEX mostrou-se superior quando comparada aos resultados apresentados por Carneiro (2012).

6.2 Concentração de BTEX nas águas subterrâneas

Os compostos BTEX são utilizados como indicador de contaminação da água

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

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

PT13MP e para os outros pontos nove campanhas de amostragem.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, não foram observadas concentrações de BTEX superior aos valores máximos permitidos (consumo humano) estabelecidos pela Resolução nº 396/2008 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), bem como os padrões de potabilidade da Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde, que é de 5 µg/L, 170 µg/L, 200 µg/L e 300 µg/L para o benzeno, tolueno, Etilbenzeno e xilenos, respectivamente.

Avaliação do uso da cromatografia gasosa para detecção de hidrocarbonetos monoaromáticos na água subterrânea na região norte do município de Fortaleza (CE)

Tabela 7 - Concentrações médias, mínimas e máximas e desvio padrão dos compostos BTEX para cada poço de monitoramento

Table 7 - Average concentrations, minimum and maximum and standard deviation of BTEX compounds to each well monitoring

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

Nota₁: DP = Desvio Padrão; N = Número de campanhas; LDM = Limite de detecção do método

É importante ressaltar que as concentrações de BTEX, quando considerado os valores máximos de concentrações das amostras (Tabela 7) encontrados ao longo das campanhas de coleta, para quase todos os pontos de monitoramento, estiveram iguais ou superiores aos limites de detecção encontrados para o método de análise utilizado neste estudo, que é de $0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$ (benzeno), $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ (tolueno), $0,09 \mu\text{g.L}^{-1}$ (etilbenzeno), $0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$ (m-p-xileno) e $0,08 \mu\text{g.L}^{-1}$ (o-xileno). Contudo, o fato destes contaminantes serem detectados, mesmo em baixas concentrações, em todos os poços monitorados, demonstra que a atividade comercial varejista de revenda de combustíveis automotivos está exercendo uma ação negativa na região estudada, e com o passar do tempo pode exceder o limite da capacidade de suporte do meio, levando a problemas mais graves, como o aumento das concentrações destes contaminantes e sua disseminação por uma área maior.

De acordo com a Tabela 7 pode-se verificar que os compostos tolueno e benzeno foram os que apresentaram o maior número de pontos em que as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção do método. Em termos de porcentagem 90,1% dos pontos tiveram suas concentrações abaixo do limite de detecção do método para o tolueno e 81,82% para o benzeno. Entretanto, os compostos Etilbenzeno e os xilenos tiveram suas concentrações acima do limite de detecção do método em todos os pontos monitorados, exceto o ponto PT04AP onde o Etilbenzeno apresentou detecção abaixo do limite do método em uma das campanhas. Tal situação apresenta-se distinta dos resultados obtidos por Silva (2002), Santos (2008), Bezerra (2011) e Lopes (2011), em que a maior parte das amostras coletadas apresentaram concentrações de BTEX abaixo do limite de detecção para todos os compostos BTEX.

Os maiores valores de concentração de BTEX detectados nas amostras ambientais, foram encontrados nas amostras do ponto PT12SF ($0,22 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o benzeno; $2,63 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o tolueno; $4,48 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o etilbenzeno e $0,42 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o m-p-xileno) já

para o o-xileno a maior concentração encontrada foi no ponto PT18BF, a qual foi de $2,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Tabela 7). Estas concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e m-p-xileno, detectadas para o ponto PT12SF, foram registradas em apenas uma das 8 campanhas de monitoramento (jun/15), sendo importante relatar que a coleta para este mês coincidiu com o momento em que os tanques de armazenamento de combustíveis do posto estava sendo reabastecido, podendo indicar algum problema na execução desta operação.

Em todos os pontos de monitoramento as concentrações de etilbenzeno e o-xileno apresentaram as maiores concentrações dentre os compostos estudados, como pode ser observado na Tabela 7. Situação semelhante foi encontrada por Santos (2008) em poços rasos, localizados no entorno de postos de revenda de combustíveis em Recife-PE. O mesmo autor relatou em suas discussões que este é um resultado inesperado, uma vez que esperaria encontrar maiores concentrações de benzeno em uma maior quantidade de amostras, uma vez que o benzeno é o composto mais solúvel quando comparado aos outros hidrocarbonetos. No referido estudo foram encontrados benzeno, xilenos, etilbenzeno em 45%, 60% e 55% das amostras, respectivamente.

Diante do que foi exposto acima, pode-se observar que as concentrações de BTEX investigadas ao longo de 9 campanhas, com frequência mensal, ficaram muito abaixo dos valores de referência estabelecidos pela legislação. Contudo o fato dos contaminantes terem sido detectados em todos os pontos investigados denota uma situação preocupante e que requer um tempo maior de estudo para maiores conclusões acerca da real situação dos locais estudados.

As possíveis explicações para os resultados encontrados podem estar ligadas ao volume de combustível liberado, por conta de vazamento, à profundidade do lençol freático e às características do solo no local. Se o volume de combustível liberado é pequeno em relação a capacidade de retenção do solo, os hidrocarbonetos tendem a ficar retidos sobre partículas do solo e a massa do conta-

minante pode ficar imobilizada, nesse momento pode haver uma perda de composto por evaporação para atmosfera, uma vez que parte dos hidrocarbonetos podem ficar retidos nos espaços vazios dos poros das zonas não saturadas, por forças capilares, estando os mesmos sujeitos às variações do nível da água. Outra parte dos compostos pode ficar aderida à matéria orgânica existente no meio ou a superfície dos minerais, ficando apenas uma pequena fração que consegue migrar o suficiente até chegar a água subterrânea.

5 CONCLUSÕES

O método de análise utilizado para a determinação dos BTEX foi validado, confirmando dessa forma que o método apresentou boa capacidade em gerar dados confiáveis e consistentes, tendo em vista que os resultados dos parâmetros avaliados na etapa de validação corroboraram com as determinações explanadas nos guias de validação de

método utilizados neste estudo.

A aplicação do método na área de estudo mostrou-se adequada, uma vez que os limites de detecção e quantificação do método apresentaram capacidade em detectar e quantificar concentrações de BTEX a níveis muito baixos, com boa precisão a partir de 1µg/L destes compostos.

Na região norte do município de Fortaleza, local de estudo desta pesquisa, foram detectados os compostos BTEX em todos os poços monitorados, entretanto as concentrações encontradas foram muito abaixo dos VMP estabelecido na legislação vigente. O Etilbenzeno e o o-xileno foram os compostos que apresentaram as maiores concentrações ao longo das campanhas em todos os poços de monitoramento, em relação aos outros compostos. Os pontos PT12SF e PT18BF são os poços que apresentaram as maiores concentrações de BTEX ao longo das campanhas realizadas.

REFERÊNCIAS

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

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

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

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

CAVALCANTE, I.N. **Fundamentos Hidrogeológicos para a Gestão Integrada de Recursos Hídricos na Região Metropolitana de Fortaleza, Estado do Ceará**. 1998. 153 f. Tese (Dou-

toramento em Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo/USP, São Paulo, 1998. BRASIL.

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

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

CARNEIRO, P.M. **Remoção de BTEX em Biorreatores Anaeróbio sob Condições Metanogênicas, Desnitrificantes e Sulfetogênicas**. 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2012. BRASIL.

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

- COSTA, A. F.U & COSTA, R.T. 2004 – Imageamento Elétrico Bidimensional - Relatório Final - Mina de Manganhês do Azul.60p.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA – U.S. **Assessing UST corrective action technologies: early screenig of clean-up technologies for the saturated zone.** [S. 1.]: USEPA, 1990. (EPA/600/2-90/027).
- FIRMINO, P.I.M. **Tratamento Anaeróbio e Microaeróbio de Águas Sintéticas Contaminadas com BTEX.** 2013. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2013. BRASIL.
- GEBARA, S.S; RÉ-POPPI, N; NASCIMENTO, A.L.C.S. Métodos para Análises de Hpa e Btex em Águas Subterrâneas de Postos de Revenda de Combustíveis: Um Estudo de Caso em Campo Grande, Ms, Brasil. **Química Nova**, v. 36, No. 7, P. 1030-1037, 2013.
- HELENO, F. F *et al.* Otimização e Validação de Métodos Analíticos para determinação de BTEX em água utilizando extração por *Headspace* e Microextração em Fase Sólida. **Química Nova**, v 33, n.2, p. 329-336, 2010.
- Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Ambiental (INMETRO). **DQO-CGCRE-0008: Orientação sobre validação de métodos analíticos**, Rio de Janeiro-RJ: Coordenação Geral de Acreditação, 2003.
- Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará – IPECE. **Os Recursos Hídricos do Ceará: Integração, Gestão e Potencialidades.** Cleyber Nascimento de Medeiros, Daniel Dantas Moreira Gomes, Emanuel Lindemberg Silva Albuquerque, Maria Lúcia de Brito Cruz. (Organizadores). Fortaleza: IPECE, 2011. p. 268.
- Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará – IPECE. **Perfil Básico Municipal 2014 de Fortaleza.** Disponível em: <http://www.ipece.ce.gov.br/publicacoes/perfil_basico/pbm-2014/Fortaleza.pdf>. Acesso em: 27 jul. 2015.
- LANÇAS, F.M. **Extração em Fase Sólida – SPE.** São Carlos – SP: Rima, 2004.
- LOPES, V.S.M. **Avaliação Preliminar da Contaminação por BTEX, em Água Subterrânea de Poços Tubulares, no Município de Natal/RN.** 2011. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo) – Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011. BRASIL.
- MAUS, V.W. **Modelagem computacional aplicada ao transporte de contaminantes em águas subterrâneas.** 2011. 99 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional) – Curso de Pós – Graduação em Modelagem Computacional, Universidade Federal de Juiz de Fora – MG, Juiz de fora, 2011.
- PEDROSA, T. R. M. A. M. **Caracterização de Plumas Contaminantes de Hidrocarbonetos em Postos de Abastecimento em Fortaleza, Usando o Método Eletromagnético Radar de Penetração do Solo (GPR).** 2004. 135 f. Dissertação de Mestrado em Geologia, Centro de Ciências, UFC, Fortaleza, 2004.
- QUESADO JR.,N.; CAVALCANTE, I.N. **Hidrogeologia do Município de Fortaleza, Ceará – Brasil.** In: 1ST JOINT WORLD CONGRESS ON GROUND-WATER, 2000, Fortaleza. Anais do 1st Joint World Congress on Groundwater. 2000. v.1. p.1-18.
- RIBANI, M. et al., Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n° 5, p. 771-780, 2004.
- RIBEIRO, J. A. P. **Características Hidrogeológicas e Hidroquímicas da faixa costeira leste da região metropolitana de Fortaleza – Ceará.** 2001. 122 f. Dissertação de mestrado. Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza – CE, Fortaleza, 2001.
- SANTOS, G.C. **Avaliação da contaminação por BTEX nas águas de poços da região Metropolitana do Recife, resultante de vazamentos de postos de combustíveis.** 2008. 152 f. Dissertação. (Mestrado em Tecnologia Ambiental), Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP OS, Recife, 2008.
- Secretaria Executiva Regional do Centro de Fortaleza – SERCEFOR. **Regional Centro.** Disponível em: <<http://www.fortaleza.ce.gov.br/regionais/regional-centro>>. Acesso em: 27 jul. 2015.
- SILVA, R. L. B. **Contaminação de poços rasos no bairro Brisamar, Itaguaí, RJ, por derramamento de gasolina: concentração de BTEX e avaliação da qualidade da água consumida pela população.** 2002. 182 f. Dissertação (Doutorado em Ciências da Saúde pública) – Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2002.
- TAJRA A.A. **Aspectos Técnico-Constructivos dos Poços Tubulares e a Legislação Pertinente. Área Piloto de Fortaleza - Ceará.** 2001. 106 f. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2001.
- TIBURTIUS, E.R.L.; ZAMORA, P.P. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.