

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Juliana Aparecida Galhardi

**O ^{222}Rn EM ÁREA CONTAMINADA POR HIDROCARBONETOS NA REGIÃO
DE SANTA BÁRBARA D'OESTE (SP)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geologia Regional.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro - SP
2012

Juliana Aparecida Galhardi

**O ^{222}Rn EM ÁREA CONTAMINADA POR HIDROCARBONETOS NA REGIÃO
DE SANTA BÁRBARA D'OESTE (SP)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geologia Regional.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Prof^a. Dr^a. Dejanira de Franceschi de Angelis

Prof. Dr. Edson Gomes de Oliveira

Situação: Aprovada

Rio Claro - SP, 19 de abril de 2012

À todos aqueles que trabalham e lutam por melhorias nas condições de vida da população, de forma a emancipar a sociedade das contradições e opressões de classe, tornando possível o uso pleno da ciência para o enriquecimento, em todos os sentidos, da humanidade.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pela bolsa e auxílio financeiro concedidos durante a pesquisa.

Ao professor Dr. Daniel Marcos Bonotto, pelos cuidados, conselhos, atenção, orientação e aprendizados em todos os passos durante o desenvolvimento da pesquisa.

Aos professores Dr^a. Dejanira de Franceschi de Angelis e Dr. Edson Gomes de Oliveira, pelos conselhos e orientações.

À Rosangela Vacello, pela atenção em todos os momentos.

Aos docentes dos programas de pós graduação em Geologia Regional e Geociências e Meio Ambiente do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, pelas oportunidades de aprendizado.

Aos funcionários efetivos e terceirizados que diariamente zelam pelo funcionamento pleno da Universidade, sem os quais nada seria possível.

Aos funcionários e proprietários dos postos de combustíveis de Santa Bárbara d'Oeste, pelo fornecimento das amostras para a pesquisa.

Ao Departamento de Água e Esgoto de Santa Bárbara d'Oeste, pela disposição e fornecimento dos dados pluviométricos.

À professora Dr^a. Joseli Maria Piranha, pelo incentivo, apoio e amizade.

À todos os amigos que contribuíram ao desenvolvimento da pesquisa, com apoio e carinho.

Aos meus pais, por todo incentivo e inspiração que a mim forneceram durante todos os anos, e por todo esforço que fizeram para que os maiores ganhos de minha vida fossem possíveis.

Ao Rafael Lorena, pela atenção, paciência e companheirismo, que me concederam forças em todo momento.

“Alguns filósofos e até mesmo alguns estudiosos tentaram usar o fenômeno da radioatividade na luta contra o materialismo (...). O fenômeno da radioatividade, que nos levou à necessidade de conceber o átomo com um complexo sistema de partículas ainda "impensáveis", não pode servir mais que argumento contra uma espécie desesperada de materialismo vulgar que não reconhece como matéria mais do que aquilo que se pode sentir com as mãos desnudas (...). A radioatividade que acabamos de mencionar não é de modo algum uma ameaça ao materialismo, mas um triunfo magnífico da dialética. Até tempos recentes, os estudiosos assumiram que o mundo tinha noventa elementos que escapam de toda a análise e não podiam transformar-se em outro (...). Usando este fenômeno da radioatividade, os químicos conseguiram fazer a dedução direta de oito ou nove elementos e, portanto, a execução dos últimos remanescentes da metafísica no materialismo, porque agora a transmutabilidade de um elemento químico em outro havia sido testada experimentalmente. O fenômeno da radioatividade, desta forma, levou a um triunfo supremo do pensamento dialético”.

Leon Trotsky. Rádio, ciência, tecnologia e sociedade (1926).

RESUMO

A contaminação de áreas por hidrocarbonetos pode ocasionar graves problemas sanitários em decorrência da possibilidade de contaminação da água utilizada para abastecimento humano. Técnicas emanométricas que utilizam o gás radônio (^{222}Rn), naturalmente presente nas águas subterrâneas, como marcador interfacial, vem sendo pesquisadas e aplicadas na tarefa de localizar plumas de contaminação e quantificar a saturação residual dos hidrocarbonetos no aquífero, devido a propriedade do radônio em ser mais solúvel em fase orgânica. Esse aspecto foi abordado em três postos de combustíveis em que ocorreram vazamentos de tanques, localizados na cidade de Santa Bárbara d'Oeste, Estado de São Paulo, na porção nordeste da Bacia do Paraná. Para a análise da atividade do radônio foi utilizado o sistema AlphaGUARD, sendo obtidos os seguintes coeficientes de correlação de Pearson entre o radônio e os BTEX: tolueno (0,582), benzeno (0,562), etilbenzeno (0,536), BTEX total (0,528), o-xileno (0,521), xileno total (0,492) e m,p-xileno (0,471), indicando que, com o aumento dos produtos dissolvidos, se eleva a concentração do radônio na água. O monitoramento dos parâmetros químicos e radiológicos na área em estudo permitiu a obtenção de resultados significativos que indicam a alteração da química das águas subterrâneas por conta de vazamentos de combustíveis, como a presença de processos de atenuação natural dos hidrocarbonetos. O método proposto é promissor e, ainda que seu emprego não possibilita a quantificação da saturação dos poros do aquífero por hidrocarbonetos, permite uma avaliação preliminar da presença de plumas de contaminantes orgânicos dissolvidos nas águas subterrâneas.

Palavras-Chave: Radônio, Água Subterrânea, Contaminação, BTEX.

ABSTRACT

Oil spills can cause serious health human problems because there is the possibility of contamination of water used for human consumption. Emanometrics techniques using gas radon (^{222}Rn), naturally present in groundwater, such as interfacial marker, has been researched and applied to the task of locating plumes of contamination and to quantify the residual saturation in the aquifer due to radon property to be more soluble in the organic phase. This aspect was searched in three petrol stations where occurred leaks from tanks. They are located in Santa Bárbara d'Oeste, São Paulo state, Brazil, in the northeastern side of the Paraná Basin. AlphaGUARD system was used to analyze the activity of radon . The following Pearson correlation coefficients were obtained between radon and hydrocarbons: toluene (0.582), benzene (0.562), ethylbenzene (0.536), total BTEX (0.528), o-xilene (0.521), total xylene (0.492) and m,p-xylene (0.471), indicating the increase of radon concentration in water with the increase of the organic products dissolved. The monitoring of chemical and radiological parameters in the study area allowed to set significant results indicating changes in the groundwater chemistry due to the fuel leakes, as the presence of natural processes of hydrocarbons attenuation. The proposed method seems promising, although its using does not allows a quantification of pore saturation of aquifer by hydrocarbon, it allows a prelliminary assessment of dissolved hydrocarbons plumes in groundwater.

Keywords: Radon, Groundwater, Contamination, BTEX

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Variação da concentração de ^{222}Rn em água com a saturação por óleo, benzeno e hexano na matriz do aquífero.....	9
Figura 2: Distribuição de BTEX na água subterrânea (mg L^{-1}) na área contaminada.....	10
Figura 3: Distribuição de radônio na água subterrânea (mg L^{-1}) na área contaminada.....	11
Figura 4: Espectro de cromatografia gasosa indicando as classes aproximadas de produtos derivados de petróleo.....	13
Figura 5: Distribuição das fases de contaminantes orgânicos em ambiente subterrâneo.....	17
Figura 6: Evolução do número de áreas contaminadas no Estado de São Paulo verificadas pela Cetesb.....	23
Figura 7: Série de decaimento radioativo do ^{238}U	29
Figura 8: Variação do coeficiente de solubilidade do radônio com a temperatura.....	35
Figura 9: Dependência da solubilidade do radônio com a densidade.....	35
Figura 10: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná.....	40
Figura 11: Carta estratigráfica da Bacia do Paraná.....	41
Figura 12: Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná nas regiões de Rio Claro, Piracicaba e Limeira.	42
Figura 13: Mapa geológico da região de Santa Bárbara d'Oeste. Escala 1:250.000.....	43
Figura 14: Localização dos postos de combustíveis.....	45
Figura 15: Perfil relativo ao ponto SBO-01 na área de estudo.....	46
Figura 16: Perfil relativo ao ponto SBO-02 na área de estudo.....	47
Figura 17: Perfil relativo ao ponto SBO-03 na área de estudo.....	47
Figura 18: Perfil relativo ao ponto SBO-04 na área de estudo.....	48
Figura 19: Perfil relativo ao ponto SBO-05 na área de estudo.....	48
Figura 20: Perfil relativo ao ponto SBO-06 na área de estudo.....	49
Figura 21: Perfil relativo ao ponto SBO-07 na área de estudo.....	50
Figura 22: Procedimento de coleta de água subterrânea para análise de ^{222}Rn	52
Figura 23: Sistema <i>Alpha Guard PQ 2000 PRO</i>	54
Figura 24: Pluviometria nos meses de coleta (agosto/2010 a janeiro/2011)	56
Figura 25: Carga hidráulica (m) nos pontos SOB-01 a SOB-07 entre os	58

meses de agosto/2010 e janeiro/2011.....	
Figura 26: Mapa potenciométrico do Posto 1 (janeiro de 2011).....	59
Figura 27: Variação da temperatura (°C) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.....	60
Figura 28: Variação do pH nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.....	61
Figura 29: Variação do oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.....	62
Figura 30: Variação da concentração de potássio (mg L ⁻¹) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011..	63
Figura 31: Variação da concentração de sílica (mg L ⁻¹) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.	64
Figura 32: Variação da concentração de bário (mg L ⁻¹) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011..	65
Figura 33: Variação da concentração de sódio (mg L ⁻¹) nas águas dos poços de monitoramento no mês de janeiro.....	66
Figura 34: Variação da concentração de cálcio (mg L ⁻¹) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.	67
Figura 35: Variação da concentração de magnésio (mg L ⁻¹) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.....	68
Figura 36: Variação da concentração de ferro (mg L ⁻¹) na água dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.	69
Figura 37: Variação da concentração de cloreto (mg L ⁻¹) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.	70
Figura 38: Variação da concentração de bicarbonato (mg L ⁻¹) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.....	71
Figura 39: Variação da concentração de fosfato (mg L ⁻¹) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.	72
Figura 40: Variação da concentração de sulfato (mg L ⁻¹) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.	73
Figura 41: Variação da concentração de nitrato (mg L ⁻¹) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.	74
Figura 42: Diagrama de Piper com a média dos valores de agosto de 2010 a janeiro de 2011.....	75
Figura 43: Mapa de isovalores do benzeno (µg L ⁻¹) no Posto 1.....	79
Figura 44: Mapa de isovalores do etilbenzeno (µg L ⁻¹) no Posto 1.....	79
Figura 45: Mapa de isovalores do m,p-xileno (µg L ⁻¹) no Posto 1.....	80
Figura 46: Mapa de isovalores do o-xileno (µg L ⁻¹) no Posto 1.....	80

Figura 47: Mapa de isovalores do xileno total ($\mu\text{g L}^{-1}$) no Posto 1.....	81
Figura 48: Mapa de isovalores do tolueno ($\mu\text{g L}^{-1}$) no Posto 1.....	81
Figura 49: Mapa de isovalores do BTEX total ($\mu\text{g L}^{-1}$) no Posto 1.....	82
Figura 50: Variação da concentração de rádio (Bq L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.	83
Figura 51: Mapa de isovalores do rádio (Bq L^{-1}) no Posto 1.....	85
Figura 52: Variação da concentração de radônio (Bq L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.	86
Figura 53: Variação do ^{226}Ra em função do ^{222}Rn (Bq L^{-1}) no ponto SBO-01.....	86
Figura 54: Variação do ^{226}Ra em função do ^{222}Rn (Bq L^{-1}) no ponto SBO-09.....	87
Figura 55: Variação do ^{226}Ra em função do ^{222}Rn (Bq L^{-1}) no ponto SBO-10.....	87
Figura 56: Mapa de isovalores do radônio (Bq L^{-1}) no Posto 1.....	89
Figura 57: Mapa de isovalores do sulfato (mg L^{-1}) no Posto 1.....	91
Figura 58: Mapa de isovalores do nitrato (mg L^{-1}) no Posto 1.....	92
Figura 59: Mapa de isovalores do fosfato (mg L^{-1}) no Posto 1.....	92
Figura 60: Mapa de isovalores do OD (mg L^{-1}) no Posto 1.....	93
Figura 61: Mapa de isovalores do bicarbonato (mg L^{-1}) no Posto 1.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Coeficientes de partição do radônio em fase orgânica.....	7
Tabela 2: Solubilidade e coeficiente de partição octanol-água de alguns componentes da gasolina.....	14
Tabela 3: Distribuição das áreas contaminadas no estado de São Paulo..	23
Tabela 4: Relação de contaminantes por número de área contaminada no estado de São Paulo.....	24
Tabela 5: Valores orientadores de alguns parâmetros para água subterrânea no Estado de São Paulo e para território nacional.....	26
Tabela 6: Conteúdo de urânio e tório em rochas e meteoritos.....	31
Tabela 7: Variação da solubilidade do radônio com a temperatura.....	34
Tabela 8: Coeficientes de emissão de radônio para alguns minerais.....	37
Tabela 9: Métodos de análise e limites de detecção para ânions e cátions segundo Hach (1992).....	53
Tabela 10: Limites de detecção para os hidrocarbonetos.....	54
Tabela 11: Cota, nível d'água e carga hidráulica no mês de janeiro de 2011.....	57
Tabela 12: Médias dos parâmetros por ponto de amostragem nos três postos de combustíveis no período de coleta (agosto/2010 a janeiro/2011).....	77
Tabela 13: Concentração de BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$) para as amostras coletadas em janeiro de 2011.....	78

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	iii
LISTA DE TABELAS.....	iv
SUMÁRIO.....	v
ÍNDICE.....	vi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR COMBUSTÍVEIS E PADRÕES DE QUALIDADE.....	12
3. RADIOATIVIDADE NATURAL.....	28
4. ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO.....	40
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	51
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	95
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
ANEXO A.....	109
ANEXO B.....	116
ANEXO C.....	121
ANEXO D.....	131

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2.4 Biodegradação dos contaminantes	21
2.5 Contaminação de água subterrânea no estado de São Paulo	22
2.6 Padrões de qualidade para as águas subterrâneas.....	25
3. RADIOATIVIDADE NATURAL.....	28
3.1 Radioatividade natural nas águas.....	31
3.1.1 Rádio.....	32
3.1.2 Radônio.....	33
4. ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO.....	40
4.1 Pontos de amostragem.....	44
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	51
5.1 Amostragem e análises em campo.....	51
5.2 Procedimentos laboratoriais.....	52
5.2.1 Determinação dos parâmetros químicos.....	52
5.2.2 Determinação de ^{222}Rn e ^{226}Ra	54
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
6.1 Variáveis físicas.....	56
6.1.1 Precipitação.....	56
6.1.2 Carga hidráulica.....	57
6.1.3 Temperatura	60
6.2 Variáveis químicas e físico químicas.....	60
6.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH)	60
6.2.2 Oxigênio Dissolvido (OD).....	61
6.2.3 Potássio	62
6.2.4 Sílica.....	63
6.2.5 Alumínio.....	64
6.2.6 Bário.....	65

6.2.7 Sódio.....	65
6.2.8 Cálcio.....	66
6.2.9 Magnésio.....	67
6.2.10 Ferro	68
6.2.11 Cloreto	69
6.2.12 Alcalinidade	70
6.2.13 Fosfato.....	71
6.2.14 Sulfato	72
6.2.15 Nitrato.....	73
6.3 Características e classificação das águas de acordo com os cátions e ânions dissolvidos	74
6.4 BTEX.....	78
6.5 Parâmetros radiométricos.....	83
6.5.1 ²²⁶ Ra.....	83
6.5.2 ²²² Rn.....	85
6.6 Alterações antrópicas na química das águas subterrâneas	89
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	95
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
ANEXO A.....	109
ANEXO B.....	116
ANEXO C.....	121
ANEXO D.....	131

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de áreas por hidrocarbonetos pode ocasionar graves problemas sanitários devido a possibilidade de contaminação da água utilizada para abastecimento humano. De acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), em 2011 os vazamentos em postos de combustíveis foram responsáveis por 78 % dos casos de áreas contaminadas no Estado de São Paulo, o que corresponde a 3.217 áreas (CETESB, 2012).

Como no Estado de São Paulo ocorreu um número elevado de instalações de postos de combustíveis na década de 70, é de se supor que a vida útil dos tanques de armazenamento, estimada entre 20 e 25 anos, encerrou-se, o que pode favorecer o aumento da ocorrência dos vazamentos (MARIANO *et al.*, 2007).

Após um derramamento de combustível, os hidrocarbonetos podem migrar verticalmente pela zona não saturada do aquífero sob a influência das forças gravitacional e capilar, dando origem à contaminação das águas subterrâneas. Alguma expansão horizontal também ocorre devido à atração das forças capilares (DEHAINI, 2001 *apud* MARIANO, 2006). Em fase dissolvida, os hidrocarbonetos podem estar presentes na superfície sólida do solo formando películas, ou na água do solo e, ao atingirem o nível d'água subterrâneo, formam a chamada pluma de contaminação.

A fase composta pelos hidrocarbonetos recebe a denominação de NAPL (*non-aqueous phase liquid*) ou fase líquida não aquosa (FETTER, 1999). Existem dois tipos de NAPL (FERREIRA & ZUQUETTE, 1998; FETTER, 1999; YAMADA, 2004): LNAPLs (*light non aqueous phase liquids* ou líquido de fase não aquosa leve), que possuem densidade menor que a água e estão comumente associados com a produção, refino e distribuição de produtos do petróleo, como a gasolina, diesel, querosene, acetona e benzeno, e os DNAPLs (*dense non aqueous phase liquids* ou líquido de fase não aquosa densa), que possuem densidade maior que a água e estão relacionados a uma ampla variedade de atividades industriais. Como exemplos, citam-se os clorinados, tricloroetileno, 1, 1, 1-tricloroetano e outros solventes.

Segundo Ferreira & Zuquette (1998), os NAPLs são conhecidos pela sua persistência em subsuperfície e pela capacidade de contaminar um volume de água

relativamente grande. Assim, o vazamento de tanques subterrâneos contendo derivados de petróleo, como a gasolina e o óleo diesel, pode gerar poluição do solo, subsolo e da água subterrânea, além de riscos de incêndios e explosões, uma vez que vapores de gasolina podem explodir sem ignição prévia ao atingirem concentrações da ordem de 14.000 ppm no ar (MARIANO, 2006). Há também o potencial deletério à saúde humana, já que alguns dos componentes dos combustíveis são tóxicos. Citam-se como exemplo as doses tóxicas para alguns compostos, estabelecidos pela Portaria nº 1469, de 2000, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2000b): 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o benzeno, 170 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o tolueno, 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o etilbenzeno e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o xileno. Os BTEX, como são chamados, compõem a fase LNAPL, junto com outros compostos com densidade menor que a água (FORTE *et al.*, 2007). Estes hidrocarbonetos monoaromáticos são os principais a impactar o meio, em casos de derramamentos de combustíveis, junto com os policíclicos aromáticos, como naftaleno e benzopireno.

Como uma das principais preocupações em um derramamento de combustível é a contaminação de aquíferos usados como fontes de abastecimento para consumo humano, a avaliação do risco de contaminação por hidrocarbonetos, a quantidade, distribuição e composição da fase orgânica em um aquífero devem ser conhecidas, para possibilitar medidas de remediação apropriadas.

A tarefa de localizar e quantificar a fase líquida não aquosa presentes no subsolo contaminado por resíduos ou atividades industriais tem sido feita, tradicionalmente, pela perfuração e amostragem de materiais da zona não saturada e instalação de poços para coleta de amostras de águas subterrâneas e de produtos de fase livre, quando houver. Porém, o exame direto da saturação de NAPL no espaço poroso do aquífero por meio de retirada de amostras de solo e posterior análise laboratorial requer bastante tempo é caro (GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2008), por conta da rapidez que a análise deve ser feita logo após a coleta para evitar a perda de algum volátil, além técnica não fornecer dados precisos para a caracterização de um domínio grande do aquífero.

Padrões de concentração espacial de contaminantes orgânicos dissolvidos, tais como BTEX, são utilizados para a caracterização e localização aproximada da fonte de NAPL residual. No entanto, esta informação é de caráter mais qualitativo e, portanto, não é adequado para a quantificação de NAPL presentes nas águas.

Estas dificuldades de estudo de hidrogeologia de contaminantes têm incentivado a adaptação de técnicas existentes, como análise de vapor do solo e métodos geofísicos, e o desenvolvimento de técnicas inovadoras, como o uso de traçadores e marcadores.

Os traçadores e marcadores têm a função de monitorar os fluxos de água, tanto superficial quanto subterrânea, possibilitando a determinação de fontes originais de água, a comprovação de novos afluentes aquáticos, o delineamento de velocidades de fluxo de água e até a identificação de fontes poluentes (SILVA *et al.*, 2009).

Muitas vezes as definições traçador e marcador são confundidas entre si. Silva (*et al.*, 2009) diferencia os dois termos: o termo marcador é empregado quando se obtêm informações extrínsecas dos processos estudados, ao passo que o termo traçador é utilizado quando há uma conotação dinâmica do acompanhamento do processo envolvido.

Nas pesquisas sobre contaminação de águas subterrâneas por NAPL o uso de marcador interfacial (ou de partição) vem sendo aplicado. O marcador interfacial, como o nome sugere, tende a se acumular na interface água-NAPL. A magnitude do decréscimo da concentração do marcador durante seu deslocamento através do domínio do aquífero investigado é empregado para a quantificação da área interfacial (KIM *et al.*, 1997, *apud* SCHUBERT *et al.*, 2007b).

De acordo com Semprini *et al.* (2000), um teste convencional que utiliza marcador interfacial se baseia na injeção em poço, diretamente na zona saturada, de uma solução específica, cujos solutos são selecionados segundo afinidades diferentes para a água e as fases de NAPL (por exemplo, os ânions e alcoóis são mais solúveis em água que NAPL, enquanto muitos ácidos orgânicos, tintas e gases dissolvidos são mais solúveis em NAPL). A mistura da água subterrânea com a solução é bombeada do mesmo poço após transcorrido determinado tempo, sendo possível realizar o bombeamento em poços localizados em cotas de níveis de água menores. Nos dois casos, a concentração dos solutos nas amostras são analisadas e a partir dos dados é possível a confecção de curvas de avanço das substâncias, usadas para inferir fatores de retardamento e saturação residual de NAPL, caso o coeficiente de partição do marcador entre água e mistura de NAPL específica ($K_{NAPL/W}$) for conhecido. Uma vantagem deste teste é que permite o uso de poços de

monitoramento já existentes e são sensíveis à presença de pequenas quantidades de NAPL (SEMPRINI *et al.*, 2000).

Porém, a injeção do traçador ou marcador pode exigir despesas adicionais e gerar possibilidades de problemas técnicos ou legais. Dessa forma, a aplicação de uma substância de particionamento que ocorre como componente natural da água subterrânea pode permitir uma abordagem mais conveniente e segura.

Nesse contexto, um método desenvolvido utiliza o ^{222}Rn ¹, isótopo continuamente produzido no solo pelo decaimento do ^{226}Ra , como marcador de particionamento para detectar e quantificar a contaminação NAPL. Testes de campo e experimentos de laboratório, baseados na detecção de alterações espaciais e temporais nas concentrações de gás radônio em amostras de águas subterrâneas e do aro do solo em simulações ou testes em campo (HUNKELER *et al.*, 1997 ; SEMPRINI *et al.*, 2000 ; HÖHENER & SURBECK, 2004; DAVIS *et al.*, 2005; FAN *et al.*, 2007; SCHUBERT *et al.*, 2007), comprovaram a eficiência do método em localizar e quantificar a saturação do solo por fase residual de hidrocarbonetos.

As vantagens do uso radônio como marcador de partição baseiam-se no fato deste isótopo estar presente naturalmente nos reservatórios de água subterrânea (visto que as rochas apresentam alguma quantidade de seus precursores, ^{238}U e ^{226}Ra), as técnicas de medição da concentração de sua atividade estão bastante desenvolvidas e o uso de marcadores artificiais pode colocar em risco os recursos hídricos, já que pode haver a necessidade de injeção de grande quantidade de substâncias químicas no aquífero. Em comparação com análise de vapor do solo e métodos geofísicos, a técnica emanométrica, para estimar a localização, quantidade e área interfacial da NAPL na zona saturada e não saturada, segundo García-Gonzales (*et al.*, 2008), possui a vantagem de localizar e determinar plumas de fase livre mesmo quando a quantidade de vapores orgânicos que alcançam a superfície estão numa concentração pequena ou inexistente. Este é o caso de misturas de NAPL que apresentam baixo conteúdo de vapores orgânicos, ou de plumas de NAPL localizadas em elevadas profundidades.

¹ Neste trabalho, como o ^{222}Rn é o isótopo utilizado como o marcador, será denotado como radônio, apenas. Os demais isótopos serão especificados.

1.1 A influência de NAPL residual na concentração do radônio nas águas subterrâneas

A aplicabilidade do ^{222}Rn para a tarefa de localizar e delinear a superfície de plumas de contaminantes em subsuperfície é baseada no fato de que o ^{226}Ra , produto de decaimento do ^{238}U que está naturalmente presente na matriz sólida de aquíferos, dá origem a um fluxo de ^{222}Rn após sofrer decaimento radioativo, ocupando espaços vazios entre os grãos minerais do aquífero, já que constitui um elemento no estado gasoso. Na ausência de NAPL, seja na forma de pluma ou de saturação residual adsorvida, as concentrações de ^{222}Rn nas águas subterrâneas rapidamente atingem um equilíbrio, determinado pela composição mineral dos sólidos do aquífero que controla a taxa de emissão de radônio. Na presença de NAPL, entretanto, a concentração de radônio nas águas subterrâneas pode ser substancialmente reduzida, devido ao particionamento preferencial do radônio na fase orgânica. Essa redução pode ser quantitativamente relacionada com a quantidade de NAPL presente no espaço poroso, ou seja, com o grau de saturação da matriz do aquífero (SEMPRINI *et al.*, 2000; HÖHENER & SURBEK, 2004).

Várias pesquisas têm demonstrado o decréscimo da concentração de radônio na água subterrânea quando a saturação por NAPL na matriz do aquífero se eleva, capturando as moléculas de gás presente no meio. Diminuição da quantidade do gás no ar da matriz do aquífero é também verificada, uma vez que o radônio presente no fluxo gasoso, em contato com compostos orgânicos que caracterizam saturação residual no aquífero, tende a interagir e ficar retido na fase orgânica, originando um déficit do elemento no ar (HUNKELER *et al.*, 1997; SEMPRINI *et al.*, 2000; SCHUBERT *et al.*, 2007a).

A solubilidade do gás em fase orgânica é ilustrada pelo valor do coeficiente de partição do gás em fase orgânica e na água ($K_{\text{NAPL/W}}$), que depende da temperatura e composição da NAPL. Em tolueno, por exemplo, $K_{\text{NAPL/W}}$ equivale a 46, ou seja, o radônio é 46 vezes mais solúvel em tolueno que na água. Estima-se que, para $K_{\text{NAPL/W}}$ igual a 50 (valor estimado para solventes clorados (CHCl_3)), a saturação residual de apenas 1% de NAPL no aquífero resulta na diminuição em 33% da concentração do radônio na água (SEMPRINI *et al.*, 2000).

Como exemplo da aplicabilidade do teste, ao analisar amostras coletadas em

área contaminada por diesel, Hunkeler *et al.* (1997) determinaram um fator de correlação entre o radônio e a saturação em diesel na matriz do aquífero correspondente a 0,44. Em outro trabalho, a atividade do radônio² presente em água diminuiu significativamente de uma média de $7,38 \pm 1,68 \text{ Bq L}^{-1}$, em região fora da área contaminada por hidrocarboneto, para uma média de $2,30 \pm 0,60 \text{ Bq L}^{-1}$, medida nos poços de monitoramento localizadas na região contaminada (FAN *et al.*, 2007), evidenciando a grande afinidade do radônio pela fase orgânica, ou seja, um expressivo particionamento do radônio para a fase orgânica.

Em pesquisa realizada por Schubert *et al.* (2005), radônio foi monitorado em uma área militar abandonada e contaminada por fase livre não aquosa. Os dados revelaram uma distribuição não uniforme do gás radônio no ar do solo, tendo sido registrados valores 90% menores que o *background* da área. Essa anomalia pode ser associada com a contaminação de NAPL na subsuperfície, devido ao fato do radônio associar-se à essa fase, se deslocando do ar do solo ou da água subterrânea.

No Brasil, Paulo (2006) determinou o coeficiente de partição do radônio nas águas subterrâneas em locais de produção de petróleo no Estado da Bahia. A pesquisadora coletou amostras de água em local distante do complexo de produção de petróleo (valores de controle) e em locais dentro do complexo, em que havia a contaminação das águas por hidrocarbonetos. Considerou o primeiro resultado como a atividade do radônio natural das águas e o segundo como a atividade do elemento influenciada pela presença de hidrocarbonetos. Separou a fase aquosa da orgânica, nas amostras coletadas na área contaminada, para quantificar o radônio apenas na fase aquosa, resultando em valores que variaram de $0,17 \text{ BqL}^{-1}$ a $2,17 \text{ BqL}^{-1}$, proporções menores que as atividades do radônio nas amostras de controle, cujos valores variaram de $11,15 \text{ BqL}^{-1}$ a $24,45 \text{ BqL}^{-1}$. Isso porque o radônio dissolvido na água transfere-se para o petróleo.

Na Tabela 1 são indicados valores de $K_{\text{NAPL/W}}$ para várias substâncias a partir do experimento que Paulo (2006) realizou, misturando água com o combustível específico em sistema controlado, medindo a atividade do radônio na água antes de entrar no sistema e após esta água, ao se misturar com o combustível, ser separada da fase orgânica.

² Por conta da rápida e complexa evolução do entendimento do radônio e seus progenitores, uma variedade de unidades foram criadas para expressar a atividade do rádio, sendo as mais comuns o Curie, cuja unidade é Ci e indica a atividade específica de uma grama de ²²⁶Ra puro e o Becquerel, cuja unidade é representada por Bq e indica um decaimento radioativo por unidade de tempo ($1 \text{ pCi/L} = 37 \text{ Bq/m}^3$).

Tabela 1: Coeficientes de partição do radônio em fase orgânica

Fase orgânica	$K_{NAPL/W}$
Tolueno	2,4
Benzeno	5,13
Octanol	3,13

Fonte: Paulo (2006).

O decréscimo do radônio em água subterrânea contaminada por NAPL depende do volume do espaço poroso do aquífero saturado por NAPL residual e do coeficiente de partição do radônio específico para cada hidrocarboneto, que varia com a temperatura (SCHUBERT *et al.*, 2007a). Conseqüentemente, se o coeficiente de partição para o contaminante é conhecido, não apenas é possível localizar a fonte da contaminação verificando a distribuição do gás radônio na água subterrânea ou no ar do solo, mas também é possível realizar uma estimativa quantitativa do grau de saturação do espaço poroso do aquífero.

Alguns modelos foram propostos baseados nestas relações, como o descrito por Schubert *et al.* (2006) e Fan *et al.* (2007), que descreve o decréscimo da concentração do radônio na água subterrânea em função do coeficiente de partição específico ($K_{NAPL/W}$) e do aumento da saturação residual do espaço poroso (S_{NAPL}). O coeficiente de partição relaciona a concentração da atividade do radônio na fase NAPL (C_{NAPL}) e na água (C_w) em situação de equilíbrio. Outras considerações devem ser feitas:

- A distribuição média de ^{226}Ra na fase sólida é homogênea em escala macroscópica;
- A porosidade do material do aquífero é constante;
- Perdas de radônio da zona saturada para a zona não saturada podem ser desprezadas;
- A partição do radônio entre a fase orgânica e aquosa está em equilíbrio;
- A fase NAPL é móvel;
- O coeficiente de partição é independente da saturação por NAPL;
- A adsorção do radônio na matriz rochosa do aquífero é desprezada;

• Os poros do aquífero encontram-se totalmente preenchidos com fase aquosa ($S_W =$ saturação dos poros por fase aquosa) e não aquosa ($S_{NAPL} + S_W = 1$).

Se o espaço poroso da matriz do aquífero estiver saturado por água subterrânea, a atividade do radônio na água subterrânea (presumindo-se equilíbrio deste com o ^{226}Ra) pode ser determinada segundo a Equação 1:

$$C_W S_W + C_{NAPL} S_{NAPL} = \frac{\varepsilon A_{Ra} \rho_b}{\eta} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que C_W (Bq L^{-1}) corresponde à concentração do radônio em equilíbrio na água, com 100% de saturação ($S_W = 1$); A_{Ra} (Bq Kg^{-1}) é a concentração da atividade do rádio na matriz do aquífero; η é fração da porosidade da matriz; ρ_b (Kg L^{-1}) é a densidade do solo seco; e ε é a energia de emanção.

A Equação 1 pode ser aplicada para um aquífero contaminado com NAPL residual (FAN *et al.*, 2007), conforme descrito pela Equação 2:

$$C_W S_W + C_{NAPL} S_{NAPL} = \frac{\varepsilon A_{Ra} \rho_b}{\eta} \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que C_W e C_{NAPL} (Bq L^{-1}) são as concentrações do radônio em equilíbrio nas fases aquosa e orgânica e S_W e S_{NAPL} são as frações de saturação dos poros do aquífero por fase aquosa e NAPL, respectivamente. A soma das saturações da fase aquosa e NAPL equivale a 100% ($S_W + S_{NAPL} = 1$).

O fator que demonstra o déficit de radônio (ΔC_{Rn}) foi determinado por SCHULBERT *et al.* (2006) através de comparação direta entre a concentração do radônio na zona não contaminada ($S_W = 1$) e a concentração do isótopo dentro da zona contendo NAPL residual ($S_W < 1$), conforme a Equação 3:

$$\Delta C_{Rn} = \frac{C_W S_W (1 - S_W)}{C_W S_W} \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que $0 < \Delta C_{Rn} < 1$.

Rearranjando as equações acima, é possível quantificar a saturação de ^{222}Rn na fase residual de saturação, conforme descrito na Equação 4.

$$S_{NAPL} = \frac{1 - \Delta C_{Rn}}{K_{NAPL/W} - \Delta C_{Rn}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Baseado neste modelo, o gráfico da Figura 1 foi confeccionado por Davis *et al.* (2005), ilustrando o decréscimo da concentração do radônio na fase aquosa com o aumento da saturação residual de hidrocarbonetos na matriz do aquífero.

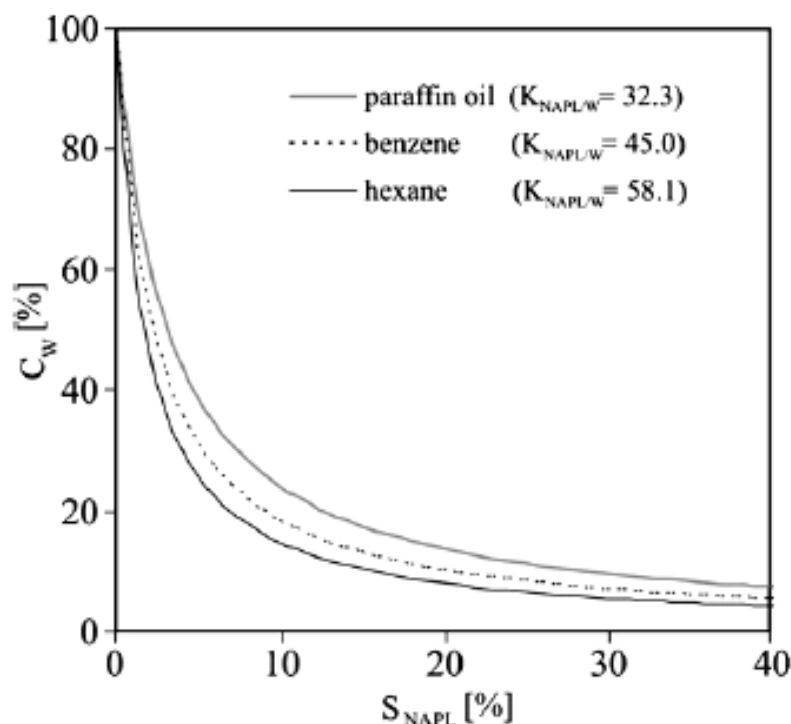


Figura 1: Variação da concentração de ^{222}Rn em água com a saturação por óleo, benzeno e hexano na matriz do aquífero. Fonte: Davis *et al.* (2005).

A figura indica que uma saturação residual de 10% ($S_{NAPL} = 0,1$) faz com que a concentração do radônio na fase aquosa seja reduzida aproximadamente cinco vezes, em comparação com a atividade do radônio numa área desprovida de contaminação ($C_w = 100\%$).

Schubert *et al.* (2007b) concluíram que o uso do método de partição é bem sucedido quando se compara a concentração de radônio nas águas subterrâneas com a presença de NAPL residual na matriz do aquífero, mas não por orgânicos dissolvidos nas águas. Segundo os autores, a avaliação conjunta dos resultados da atividade do radônio e da concentração de BTEX dissolvido nas águas subterrâneas pode ser usada para distinguir as áreas contaminadas com combustíveis dissolvidos e com NAPL residual (em um caso em que a atividade do radônio na água for inferior a do *background* da região) daquelas contaminadas apenas com combustíveis dissolvidos (em um caso em que a atividade do radônio na água for próxima a média do *background* da região). Exemplificam um sítio contaminado em que um poço de

monitoramento apresentou valores de radônio próximos aos do *background* da região, porém havia naquelas águas presença de BTEX. Em outros poços, a atividade do radônio apresentou um deficit em relação à média da região, pois lá havia presença de saturação residual de hidrocarbonetos, além de BTEX dissolvido.

A concentração de radônio nas águas subterrâneas é altamente influenciada pela presença de combustíveis na fase residual, porém, aparentemente, não são influenciadas pela presença de hidrocarbonetos na fase dissolvida. Poços de monitoramento localizados dentro da zona contaminada por fase residual pode ser separados daqueles localizados fora desta zona, porém dentro da pluma de hidrocarbonetos dissolvidos.

Ainda no estudo de Schubert *et al.* (2007b), conforme as Figuras 2 e 3, os poços P2, P8 e P9 localizam-se próximos à área em que houve derramamento de combustível no subsolo, porém, BTEX foi detectado em regiões distantes da fonte da contaminação. Nos poços P1, P4 e P15, em que a concentração de hidrocarbonetos foi menos elevada, o radônio apresentou concentrações próximas ao do *background* da região. É possível notificar que, nas áreas mais próximas ao derrame, em que BTEX esteve presente nas maiores concentrações, o radônio também se apresentou com elevada atividade.

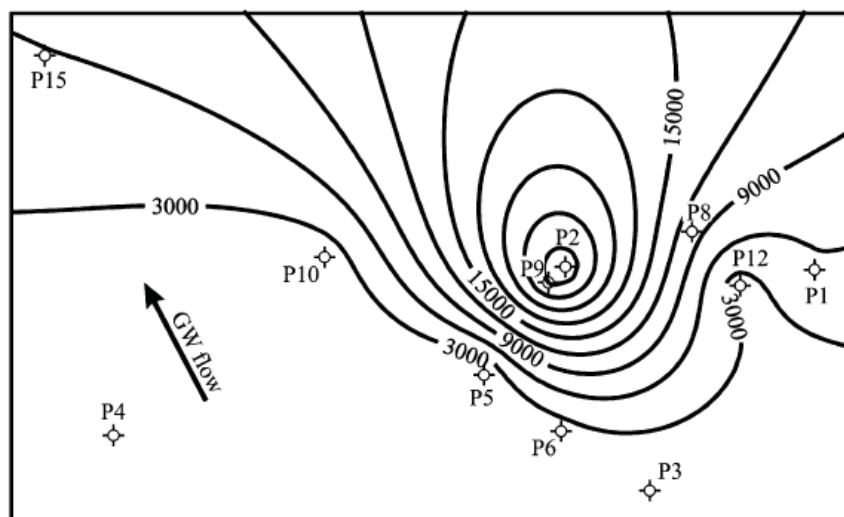


Figura 2: Distribuição de BTEX na água subterrânea (mg L^{-1}) na área contaminada. Fonte: Schubert *et al.* (2007b).

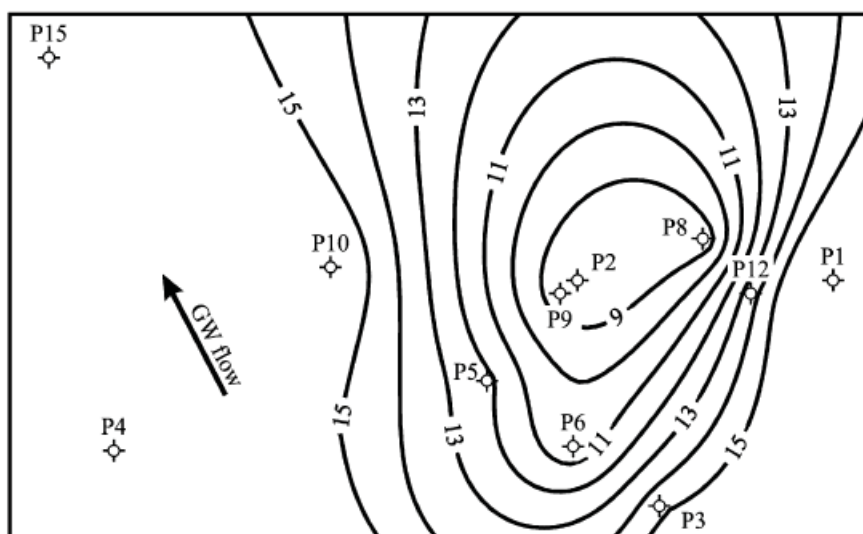


Figura 3: Distribuição de radônio na água subterrânea (mg L^{-1}) na área contaminada. Fonte: Schubert *et al.* (2007b).

Quanto maiores as proporções de fase livre e residual, menos radônio é esperado no ar do solo e nas águas subterrâneas próximos ao local do derrame de combustível, devido à partição do radônio nessa fase. Porém, quanto mais hidrocarboneto dissolvido numa amostra, mais radônio ela deve conter, por conta da preferência do radônio em dissolver-se nesse meio. Dessa forma, pode ser possível a realização de uma análise preliminar da presença de contaminação residual por NAPL e da presença de plumas de contaminantes dissolvidos, apesar dos hidrocarbonetos dissolvidos não fornecerem informações quantitativas a respeito da fração residual de combustíveis em aquíferos.

1.2 Objetivos

O presente trabalho pretendeu abordar a possibilidade de uso do radônio como indicador ambiental. Esse método foi aplicado na cidade de Santa Bárbara d'Oeste, Estado de São Paulo, em áreas onde houve vazamento de tanques de combustíveis localizados na zona urbana do município. O estudo foi acompanhado de uma investigação hidrogeoquímica, com avaliação de ânions, cátions e os radioisótopos ^{222}Rn e ^{226}Ra . Com isso, pretendeu-se um maior entendimento a respeito do comportamento do rádio e do radônio na área em estudo, visando sua aplicação em estudos geoambientais.

2. CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR COMBUSTÍVEIS E PADRÕES DE QUALIDADE

O petróleo é armazenado em tanques, invariavelmente, em cada ponto na produção, distribuição e consumo. A fonte mais comum de contaminação do solo e das águas subterrâneas é o vazamento dos tanques subterrâneos que são utilizados por postos de gasolina, comércios, indústrias e residências. Tanques de armazenagem aérea, disposição inadequada de resíduos de petróleo e derramamentos acidentais são outras vias de contaminação do solo e águas subterrâneas com derivados de petróleo (NADIM *et al.*, 2000; SPILBORGHS, 1997).

Os tanques subterrâneos construídos com chapa de aço corroem e vazam num período médio de 20 anos a partir de sua instalação (OLIVEIRA, 1992). Dessa forma, as fontes de contaminação devido ao tempo em que muitos postos foram construídos estão aumentando. Segundo a *Environmental Protection Agency* - EPA, 1998 (*apud* NADIM *et al.*, 2000), os tanques subterrâneos de armazenamento que não estão protegidos contra corrosão com proteção catódica e que não foi projetado com parede dupla de fibra de vidro reforçada para resistir a subsidência do solo são muito propensos a causar vazamentos.

As principais causas dos vazamentos e contaminação são: falta de planejamento, manutenção e proteção dos tanques, corrosão das paredes e a não existência de detectores de vazamentos de combustíveis durante operações de transferência do produto para os tanques (PEARSON & OUDIJK, 1993). Além dessas causas, a instalação de postos de combustíveis em áreas com características geológicas e geotécnicas desfavoráveis, sem a execução de obras de engenharia corretivas, pode elevar o risco de contaminação associado a esses vazamentos (ZAINE, 2000).

Entre os contaminantes mais comuns encontram-se os solventes clorados e componentes derivados da gasolina, como benzeno, tolueno, xileno (BAIRD, 2002).

2.1 Principais contaminantes derivados do petróleo

O petróleo é um líquido natural com composição variada, extraído através da

perfuração do solo e bombeamento até a superfície da Terra. O petróleo bruto é uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Sua composição elementar é carbono e hidrogênio, com quantidades variáveis de oxigênio e enxofre, traços de nitrogênio, metais e outros elementos (NADIM *et al.*, 2000). Refinarias modernas usam um procedimento chamado “*cracking*” para fracionar o petróleo em dezenas de substâncias com usos diversos nas indústrias. Neste processo, o material é aquecido a temperaturas acima de 2.308°C a pressões diferentes com ou sem uso de catalisador, convertendo as moléculas grandes e pesadas em compostos mais simples com menor ponto de ebulição (NADIM *et al.*, 2000).

A Figura 4 ilustra um espectro de cromatografia gasosa indicando as classes aproximadas de produtos derivados de petróleo.

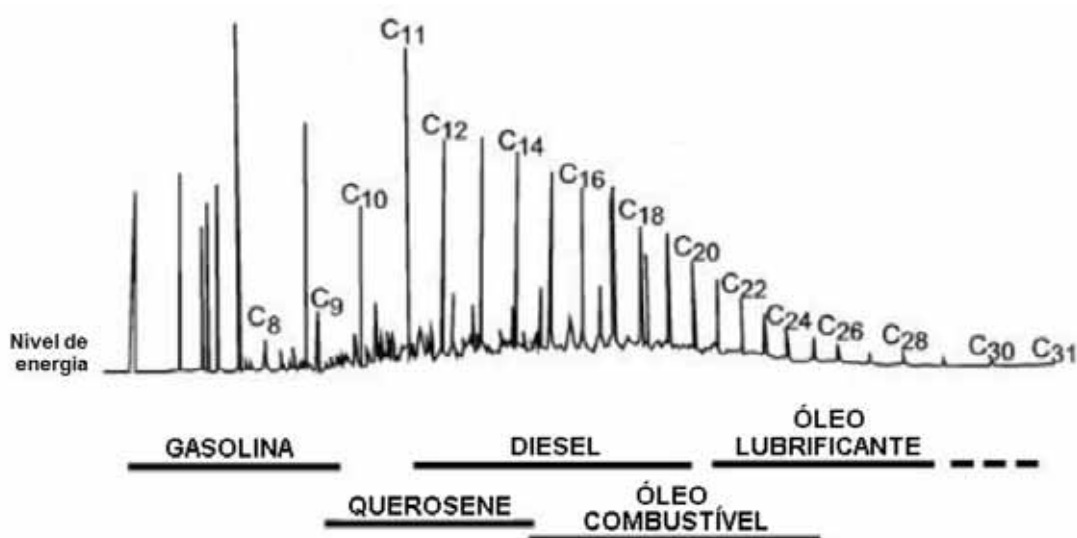


Figura 4: Espectro de cromatografia gasosa indicando as classes aproximadas de produtos derivados de petróleo. Fonte: Modificado de EPA, 2003.

As frações destiladas do petróleo podem ser classificadas em três grupos de acordo com o número de átomos de carbono nas moléculas (EPA, 2003): as gasolinas (4 a 12 átomos de carbono), os destilados médios (9 a 20 átomos de carbono) e óleos combustíveis pesados (mais de 14 átomos de carbono).

2.1.1 Gasolina

A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos hidrofóbicos relativamente voláteis e de aditivos, como etanol e éter-metil-terc-butílico (MTBE). Os hidrocarbonetos típicos são os compostos alifáticos (alcanos, cicloalcanos, alcenos) e aromáticos (FERREIRA & ZUQUETTE, 1998), sendo estes últimos os

compostos de hidrocarbonetos mais solúveis e tóxicos, tais como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX). Os componentes aromáticos perfazem cerca de 10 a 59% (em massa) da gasolina, enquanto que os hidrocarbonetos alifáticos compreendem 41 a 62% (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

Os componentes da gasolina possuem pesos moleculares mais baixos que os componentes dos destilados médios ou os óleos combustíveis, o que implica em uma menor viscosidade, maior volatilidade e moderada solubilidade em água.

A maior mobilidade dos hidrocarbonetos aromáticos em sistemas solo-água pode ser representada significativamente pelo menor coeficiente de partição entre octanol-água (K_{ow}) (Tabela 2).

Tabela 2: Solubilidade e coeficiente de partição octanol-água de alguns componentes da gasolina.

Composto	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	Log K ^a _{ow} ¹
Benzeno	1.760	2,12
Tolueno	532	2,73
Xileno	163-185	2,95-3,26
Nonano	0,122	4,67
Decano	0,021	6,69
Dodecano	0,005	7,24

1. K_{ow}^a = coeficiente de partição octanol-água. Fonte: Watts *et al.* (2000), apud Tiburtius *et al.* (2004).

Um menor coeficiente de partição implica em uma lenta absorção no solo e, conseqüentemente, um transporte preferencial via água. Assim, os BTEX são os que possuem maior mobilidade em água, em decorrência da pouca afinidade com a matéria orgânica. Estes contaminantes são considerados substâncias perigosas por diminuírem o nível de atividade do sistema nervoso central e por causarem leucemia em exposições crônicas (SILVA, 2002).

As fontes de BTEX mais comuns no meio são as contaminações com gasolina e também vazamentos de tanques de compostos puros, como de benzeno, amplamente usado em atividades industriais. Quando derramado no solo, grande parte de BTEX irá evaporar. Podem alcançar a água subterrânea e são biodegradáveis em condições aeróbias (FINOTI, 2001).

Os valores máximos permitidos para os diferentes hidrocarbonetos monoaromáticos em água para o consumo humano, de acordo com o estabelecido pela Portaria 1469 n° 2000 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2000) são: 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o benzeno (o mais tóxico), 170 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o tolueno, 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o etilbenzeno e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o xileno.

Devido suas propriedades, segundo a EPA (2003), os compostos BTEX estão entre e os primeiros a atingirem as águas subterrâneas e os primeiros a serem degradados e deixarem a pluma de contaminação. Decorrido certo tempo, portanto, a pluma pode conter relativamente pouco BTEX e maiores proporções de componentes mais pesados, menos solúveis e menos biodegradáveis, caracterizando uma pluma mais viscosa, densa e menos móvel que o produto despejado inicialmente no aquífero.

A adição de aditivos na gasolina pode alterar o comportamento da pluma (TIBURTIUS *et al.*, 2004). Por exemplo, os aditivos são muito solúveis e se dissolvem preferencialmente em água subterrânea, resultando na formação de plumas dissolvidas mais extensas (EPA, 2003). Já o uso do etanol como ingrediente na formulação da gasolina, prática que tem aumentado mundialmente, pode aumentar consideravelmente a probabilidade de contaminação de águas subterrâneas por BTEX: o etanol é miscível em água, o que faz com que, por efeito de co-solvência, aumente a solubilização e migração de BTEX (TIBURTIUS *et al.*, 2004). Além disso, a adição de etanol em combustível derivado de petróleo pode dificultar a biodegradação natural de seus contaminantes (KULKAMP, 2003), por ser tóxico ou inibitório para os microorganismos degradadores de BTEX (CORSEUIL *et al.*, 1996), aumentando a persistência destes nos aquíferos.

2.1.2 Destilados médios

Diesel, querosene, combustível para aviação, óleos combustíveis mais leves, que podem conter 500 compostos individuais, perfazem os destilados médios. Os maiores componentes individuais nesta categoria de hidrocarbonetos contêm entre 9 e 20 átomos de carbono cada (EPA, 2003). Os hidrocarbonetos mais leves podem estar presentes como traço e impurezas. As proporções de BTEX presentes no diesel são geralmente baixas (FORTE *et al.*, 2007).

Tendem a ser mais densos, menos voláteis, menos solúveis em água e menos móveis que os compostos encontrados na gasolina. Transcorrido um tempo do derrame, os destilados médios geralmente não são encontrados nas plumas de contaminação, por conta de serem biodegradáveis, solúveis em água e voláteis.

2.1.3 Óleos combustíveis pesados

Os óleos combustíveis pesados e lubrificantes possuem composição e características similares aos destilados médios, porém são mais viscosos e insolúveis em água, sendo imóveis em subsuperfície, segundo a EPA (2003). A maioria dos compostos encontrados no óleo combustível pesado possui mais de 14 átomos de carbono, podendo chegar a 30 e, assim como nos destilados médios, componentes mais leves podem estar presentes como impurezas.

2.2 Fases dos contaminantes nos aquíferos

Após um derramamento, os componentes dos combustíveis separam-se em três fases, segundo Guiguer (2000), *apud* MARIANO (2006): uma pequena fração dos componentes da mistura é retida nos espaços porosos do solo na sua forma líquida pura, como saturação residual, uma segunda porção dos contaminantes em fase de vapor podem compor o vapor do solo, se condensar e adsorver-se na superfície sólida ou dissolver-se na água do solo e a outra fração se dissolve na água do reservatório subterrâneo (NADIM *et al.*, 2000). Segundo a EPA (2003), também coexiste uma fase livre, sendo a partição entre as quatro fases determinada por fenômenos de dissolução, volatilização e adsorção. As fases descritas estão ilustradas na Figura 5.

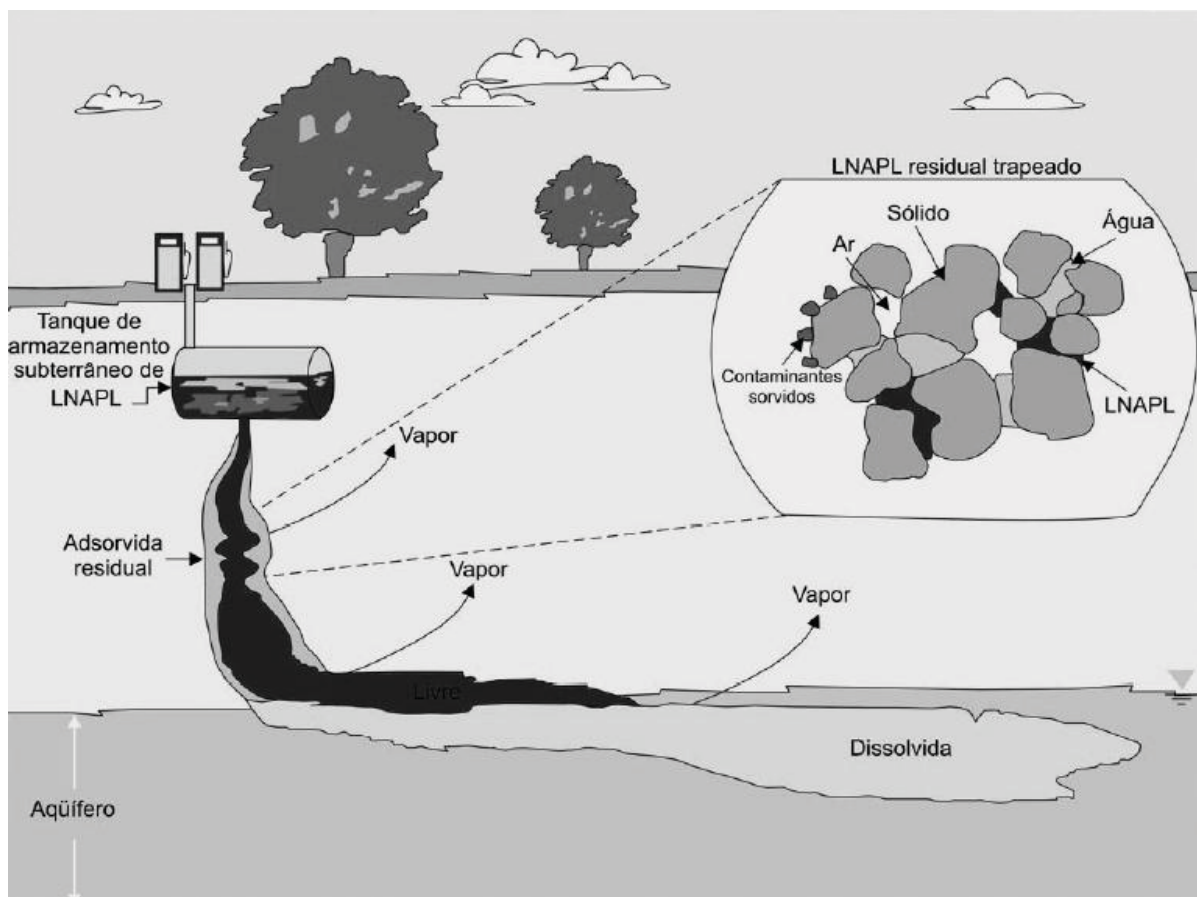


Figura 5: Distribuição das fases de contaminantes orgânicos em ambiente subterrâneo. Fonte: Silvia (2010).

- **Saturação residual de hidrocarboneto:** após a liberação de hidrocarbonetos de petróleo no subsolo, a massa de hidrocarbonetos escoam para baixo na zona insaturada. Se o volume do lançamento é o suficiente para saturar o solo, a massa continua a se mover mais fundo no subsolo. Uma parcela significativa da massa de hidrocarbonetos é retido sobre os poros por forças capilares. A quantidade de hidrocarbonetos que é mantida contra a força da gravidade é conhecido como a saturação residual. Em geral, níveis de saturação residual tendem a ser maiores na zona saturada do que na zona não saturada (MERCER & COHEN, 1990, *apud* EPA, 2003). Apesar de não apresentar mobilidade no meio poroso, se não removida, constitui uma fonte a longo prazo de contaminação das águas subterrâneas (NADIM *et al.*, 2000).

- **Hidrocarboneto em fase líquida (ou fase livre):** Ao atingirem o solo, os combustíveis líquidos escoam para regiões mais profundas pela atuação da gravidade e forças capilares. Um espalhamento horizontal também ocorre devido as

forças capilares e diferenças na condutividade hidráulica das camadas do solo. Para que os hidrocarbonetos se acumulem como produto livre na superfície freática, o volume de lançamento deve ser o suficiente para superar a capacidade de retenção do solo entre o ponto de lançamento e o nível freático. Ao atingir o nível d'água, o hidrocarboneto em fase líquida livre irá formar uma pluma de contaminação que irá flutuar (EPA, 2003).

• **Hidrocarbonetos em fase dissolvida:** Esta fase é o resultado do contato entre a água de subsuperfície e o hidrocarboneto em fase líquida. Apresenta mobilidade muito elevada e é responsável pelo transporte do contaminante a grandes distâncias da fonte de contaminação. Esse transporte depende de uma série de fatores: permeabilidade do solo, flutuação do nível d'água, velocidade da água subterrânea, temperatura da água, concentração dos compostos dentro da fase de hidrocarboneto residual e dos coeficientes de solubilidade de constituintes específicos numa mistura de combustível.

• **Hidrocarboneto em fase vapor:** Os hidrocarbonetos livres em fase líquida presentes na zona não saturada, os hidrocarbonetos residuais em fase líquida e os hidrocarbonetos em fase dissolvida presentes na água do solo podem sofrer volatilização, constituindo uma fase que pode se aderir ao solo ou ser adsorvida, sendo a água redutora desta capacidade de adsorção do solo (EPA, 2003). Está presente principalmente na zona não-saturada e em quantidades desprezíveis na zona saturada, abaixo do nível d'água. Hidrocarbonetos que estão em fase de vapor são muito mais móveis e podem migrar distâncias relativamente grandes ao longo de caminhos preferenciais de fluxo tais como fraturas, juntas e camadas de areia. A acumulação de vapores nos estruturas fechadas (por exemplo, esgotos) potencialmente podem provocar incêndios ou explosões (EPA, 2003).

2.3 Transporte dos contaminantes

Contaminação de subsuperfície com fase líquida não-aquosa é um problema comum em locais como postos de gasolina, aeroportos, fazendas plantas industriais. Embora a fonte de contaminação normalmente é localizada próxima à superfície (por conta de vazamento de tubulações, bombas e tanques de armazenamento de combustíveis), uma consequência freqüente da entrada de

NAPL no subsolo é a contaminação não apenas da zona não saturada do solo, mas também da água subterrânea.

Em geral, os hidrocarbonetos líquidos, assim que derramados no aquífero, movem-se na mesma direção que as águas subterrâneas, mas a uma taxa reduzida devido à maior viscosidade (exceto para a gasolina) (EPA, 2003). O transporte de NAPL através das zonas não saturada e saturada depende da quantidade de hidrocarbonetos liberados ao meio e, segundo EPA (2003), o transporte também é influenciado pelas propriedades do líquido e pelas características do meio geológico onde ocorreu vazamento do produto, tais como a profundidade da superfície freática, a porosidade, a permeabilidade, a condutividade hidráulica e o tipo de solo ou rocha que constitui o aquífero.

Um aquífero granular, por exemplo, apresenta baixas velocidades de circulação de suas águas e contaminantes devido à influência da atração molecular e força de capilaridade, diferentemente de um aquífero fraturado, cuja velocidade de circulação dos líquidos é maior em função dos grandes espaços das estruturas geológicas de fraturas e rupturas, mas que por outro lado pode armazenar quantia menor de contaminante.

Após o derrame o contaminante é atenuado na zona não saturada e pode agir como um filtro natural através dos processos de oxidação, redução, volatilização, atividades microbiológicas e neutralização por adsorção iônica (MEAULO, 2004). Caso o contaminante ultrapasse a zona não saturada e entre em contato com a água subterrânea, ocorre um equilíbrio de concentrações entre os meios e a atuação por mecanismos de diluição, dispersão, advecção, transformação e difusão dos orgânicos (FETTER, 1999), principais fenômenos físicos que controlam a migração de compostos orgânicos no solo.

Em particular, DNAPL provavelmente migra para as águas subterrâneas da zona saturada devido à sua elevada densidade (maior que 1 g/cm^3). Do outro lado, LNAPL (densidade menor que 1 g/cm^3) não necessariamente permanece flutuando sobre a superfície freática e as águas subterrâneas geralmente formam um sistema de duas fases ocupando a franja capilar na parte mais superior do aquífero, em que a saturação relativa de cada fase muda gradualmente com a profundidade (SCHUBERT *et al.*, 2007b). Além disso, as flutuações sazonais da superfície freática ou das águas subterrâneas devido ao extenso bombeamento ou mesmo a fatores

naturais pode resultar em uma zona que potencialmente se estende por vários metros abaixo da superfície freática. Em qualquer caso, a migração de NAPL em um aquífero é resultado de uma determinada quantidade de NAPL retida na matriz mineral do aquífero. Nessa zona, NAPL residual pode ocupar até 20% do espaço poroso disponível (SCHUBERT *et al.*, 2007b). Geralmente, devido à solubilidade de NAPL em água ser relativamente baixa, as zonas devem ser consideradas como fontes de longo prazo para dissolução de contaminantes orgânicos. Assim, independentemente da técnica escolhida para o tratamento da zona saturada (escavação, nivelamento, estabilização ou confinamento), os pontos centrais de interesse na fase de planejamento devem contar elementos suficientes para identificação da distribuição espacial da zona de origem e uma estimativa das quantidades presentes de NAPL no subsolo, ou seja, o volume específico dos poros ocupados por NAPL residual.

Vários modelos foram propostos para o transporte das plumas de contaminação em aquíferos que consideram os mecanismos supracitados. Via de regra, a migração de LNAPL e DNAPL apresentam diferenças em decorrência de possuírem características e composições distintas.

A fase LNAPL é menos densa que a água, migra verticalmente na zona não saturada por conta da influência das forças de gravidade e capilaridade, assim como o faz a água (FETTER, 1999). A água de infiltração dissolve os componentes solúveis presentes (como o benzeno, o tolueno e o xileno) e os transporta até a zona saturada (FERREIRA & ZUQUETTE, 1998). Essas substâncias dissolvidas formam a pluma de contaminação.

Algumas substâncias presentes no LNAPL são voláteis e movimentam-se pela zona não saturada até atingir a camada superficial do solo, de onde podem retornar para a fase líquida, o que pode espalhar os contaminantes por vastas áreas.

O comportamento do DNAPL, assim como do LNAPL, varia de acordo com o volume derramado. A combinação da alta densidade e da baixa viscosidade faz com que o DNAPL percole o solo até atingir a zona saturada associado ao deslocamento da água.

Depois de atingida a zona saturada, o DNAPL continua movendo-se até atingir a condição de saturação residual, constituindo um sistema trifásico – água, sólidos e

DNAPL. O DNAPL pode formar um grande reservatório nas camadas de sedimentos geológicos constituindo-se em potencial de contaminação das águas subterrâneas.

O avanço das manchas poluidoras pode ser acelerado pela exploração das águas do aquífero, na medida em que aumenta a velocidade do fluxo subterrâneo em direção às áreas onde está havendo a retirada de água (FORTE et al., 2007).

2.4 Biodegradação dos contaminantes

A biodegradação dos hidrocarbonetos é um processo que ocorre após a contaminação e altera o meio químico do aquífero. Por meio deste processo, o hidrocarboneto é oxidado e um acceptor de elétron é reduzido. O oxigênio (O_2), o nitrato (NO_3^-), os óxidos de Fe(III) e o sulfato (SO_4^{2-}) agem como os principais aceptores de elétrons, sendo que as bactérias aeróbias usam oxigênio molecular como acceptor de elétron e bactérias anaeróbias usam os demais compostos como acceptor de elétron (SILVA *et al.*, 2002).

Cada acceptor de elétrons apresenta uma dada velocidade de oxidação, sendo que a cinética de oxidação dos hidrocarbonetos é mais rápida para aceptores de elétrons com potenciais de oxidação mais altos (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996, *apud* MARIANO, 2004). Uma seqüência de preferência de utilização de aceptores de elétrons pode ser escrita como: oxigênio > nitrato > óxidos de ferro > sulfato > água.

Alguns nutrientes são essenciais para que ocorra o metabolismo das bactérias específicas que degradam os componentes dos combustíveis. Alguns deles podem ser usados como aceptores de elétrons, sendo os principais macronutrientes o nitrogênio, o enxofre e o fósforo. Dentre os micronutrientes estão o ferro, cobalto, níquel, molibdênio, selênio, riboflavina e vitamina B12 (PEDROZA *et al.*, 2009). O fósforo geralmente está presente em pequenas concentrações nas águas subterrâneas, atuando como um fator limitante da biodegradação.

A biodegradação aeróbia é mais energética, portanto a mais presente nas águas subterrâneas. Porém, a maior limitação da biodegradação aeróbica na subsuperfície é a baixa solubilidade do oxigênio em água. Sob essa circunstância, quando o oxigênio é esgotado e o nitrato está presente, os microorganismos anaeróbicos facultativos utilizam o nitrato como acceptor final de elétron (Borden *et al.*, 1995, *apud* SILVA *et al.*, 2002), conforme seu potencial de oxidação.

O pH ótimo da água subterrânea é usualmente próximo do valor neutro, mas muitos microorganismos podem ser ativos no intervalo de pH entre 5,0 e 9,0. A temperatura é outro fator do meio importante à atividade dos microorganismos, pois temperaturas baixas reduzem a fluidez e a permeabilidade da membrana celular, o que dificulta a penetração dos nutrientes (no caso, dos contaminantes), ao passo que temperaturas altas levam à uma alta atividade enzimática e rápida biodegradação, porém, se a elevação da temperatura for muito além do valor ótimo, proteínas, enzimas e ácidos nucleicos começam a se desnaturar e tornar-se inativos (SILVA, 2002).

Quando ocorre uma atenuação natural dos hidrocarbonetos, as águas subterrâneas tendem a se tornar ácidas em decorrência da produção de dióxido de carbono e também de ácidos orgânicos, como produtos da biodegradação, e o meio redutor, pelo consumo do oxigênio pelas bactérias.

2.5 Contaminação de água subterrânea no Estado de São Paulo

Uma área contaminada, segundo a CETESB (2010b), é definida como uma “área, local ou terreno onde há poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos dispostos no local de forma planejada, acidental ou até mesmo natural”.

A CETESB publica anualmente uma relação com áreas contaminadas e reabilitadas do Estado de São Paulo (CETESB, 2010a). Em 2002, a CETESB divulgou pela primeira vez a Lista de Áreas Contaminadas, registrando a existência de 255 áreas. Já na última atualização, em 2010, o total de áreas contaminadas listadas pela CETESB foi de 3.675 (CETESB, 2010a). Na Figura 6 é possível visualizar a evolução do número de áreas contaminadas cadastradas no Estado entre 2002 e 2010. Na Tabela 3 é exibida a distribuição de áreas contaminadas por tipo de atividade e por região.

Tabela 3: Distribuição das áreas contaminadas no Estado de São Paulo.

Região	Atividade					Total
	Comercial	Industrial	Resíduos	Postos de Combustíveis	Acidentes/Desconhecida	
São Paulo	39	114	28	1.004	5	1.190
RMSP ¹	29	125	20	419	6	599
Interior	60	158	40	1.105	12	1.375
Litoral	15	40	21	223	1	300
Vale do Paraíba	4	34	1	171	1	211
Total	147	471	110	2.922	25	3.675

1. Região Metropolitana de São Paulo, excluindo-se a Capital.

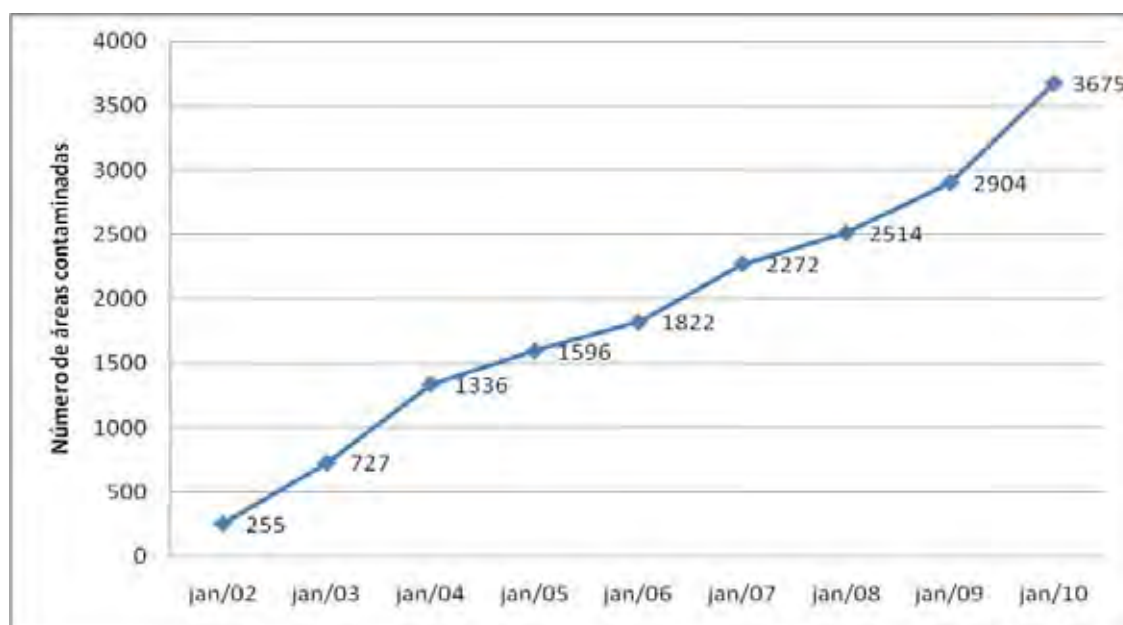


Figura 6: Evolução do número de áreas contaminadas no Estado de São Paulo verificadas pela Cetesb. Modificado de CETESB (2010b).

Os principais grupos de contaminantes encontrados nas áreas relatadas foram: combustíveis líquidos, solventes aromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), metais e solventes halogenados, conforme a Tabela 4.

Tabela 4: Relação de contaminantes por número de área contaminada no estado de São Paulo

Contaminante	Número de áreas contaminadas
Combustíveis líquidos	2431
Solventes aromáticos	2339
PAHs	1411
Metais	439
Solventes halogenados	235
Outros contaminantes	107
Outros inorgânicos	74
Solventes aromáticos halogenados	59
Biocidas	37
PCBs	30
Ftalatos	17
Microbiológicos	9
Radionuclídeos	5
Dioxinas e furanos	4
Anilinas	3

Fonte: CETESB, 2010b.

Segundo a CETESB (2010b), a contribuição de 79% do número total de áreas registradas atribuída aos postos de combustíveis é fruto do desenvolvimento do programa de licenciamento que teve início em 2001, com a publicação da Resolução Conama nº 273, de 2000. Uma das ações do programa da CETESB é exigir dos responsáveis pelos empreendimentos uma investigação confirmatória da contaminação, com o objetivo de verificar a situação ambiental do estabelecimento a ser licenciado, assim como a troca dos tanques de armazenamento de combustíveis com mais de 15 anos de operação.

Com o objetivo de diminuir os riscos de contaminação de corpos d'água subterrâneos e superficiais, do solo e ar, e os riscos de incêndio e explosões, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu a Resolução nº 273 de 29 de novembro de 2000, que estipula uma série de requisitos que devem ser atendidos pelas empresas que integram o setor de combustível no Brasil, entre eles a obrigatoriedade do licenciamento ambiental e a certificação dos equipamentos de

acordo com as normas da ABNT e do INMETRO (BRASIL, 2000a). A instalação de postos de combustíveis está condicionada à aprovação do Estudo de Impacto Ambiental e emissão das licenças prévia, de instalação e de operação, conforme a Resolução Conama nº1 de 1986 (BRASIL, 1986).

2.6 Padrões de qualidade para as águas subterrâneas

Alguns padrões foram adotados para a qualidade da água para abastecimento público, considerando-se os vários fatores que contribuem para a alteração de sua qualidade e os problemas sanitários e de saúde pública advindos de abastecimento de água com qualidade não adequada. A Portaria do Ministério da Saúde nº 2914 de 2011 (BRASIL, 2011) estabelece os padrões de qualidade da água para o consumo humano, que são fixados com base em risco à saúde humana e, em alguns casos, em características organolépticas da água, conforme orientação da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2006).

Para as águas subterrâneas, especificamente, do ponto de vista do controle da poluição, outros instrumentos legais são utilizados para avaliar a evolução da sua qualidade no Estado de São Paulo, como a Lista de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas, que objetiva estabelecer critérios para proteção da qualidade dos solos e águas subterrâneas, publicada pela CETESB em 2001 e revisada e ampliada em 2005 (CETESB, 2005). Alguns dos valores estabelecidos nesta Lista encontram-se na Tabela 5.

Esta lista indica, para as águas subterrâneas, valores de intervenção (VI), que perfazem “concentrações máximas de determinadas substâncias acima das quais existe potencial de risco à saúde humana em um cenário genérico”, estabelecidos com base aos padrões de potabilidade listadas até então pela Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, uma vez que foram definidos com base em risco à saúde humana, complementada com padrões de potabilidade do Guia da Organização Mundial de Saúde ou com valores calculados segundo metodologia da Organização Mundial de Saúde (CETESB, 2005).

Tabela 5: Valores orientadores de alguns parâmetros para água subterrânea no Estado de São Paulo e para território nacional.

Constituinte	Valor de Intervenção ($\mu\text{g L}^{-1}$) para o Estado de São Paulo¹	Valor de Investigação ($\mu\text{g L}^{-1}$) para território nacional²
<i>Inorgânicos</i>		
Alumínio	200	3.500
Antimônio	5	5
Arsênio	10	10
Bário	700	700
Boro	500	500
Cádmio	5	5
Chumbo	10	10
Cobalto	5	70
Cobre	2.000	2000
Cromo	50	50
Ferro	300	2.450
Manganês	400	400
Mercúrio	1	1
Molibdênio	70	70
Níquel	20	20
Nitrato (como N)	10.000	10.000
Prata	50	50
Selênio	10	10
Vanádio	-	-
Zinco	5.000	1.050
<i>Hidrocarbonetos aromáticos voláteis</i>		
Benzeno	5	5
Estireno	20	20
Etilbenzeno	300	300
Tolueno	700	700
Xilenos	500	500

1. Valores segundo a Lista de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo publicada pela CETESB (2005).

2. Valores segundo a lista de valores orientadores para águas subterrâneas nacionais publicada pela Resolução Conama nº 420 (BRASIL, 2009).

Em escala nacional, em 2009 foi publicada a Resolução Conama nº 420 (BRASIL, 2009), que definiu uma lista de valores orientadores para proteção da qualidade dos solos e águas subterrâneas visando o gerenciamento de áreas contaminadas em todo o território nacional. Esta lista contém os valores de investigação (Tabela 5), com o mesmo princípio dos valores de intervenção publicados pela CETESB (2005) para as águas do estado de São Paulo.

Nota-se que há restrições maiores, segundo a lista do Estado de São Paulo quando em comparação com a lista publicada pela Resolução Conama nº 420, para alguns elementos tais como o ferro, alumínio e o cobalto, ao passo que o inverso ocorre com o elemento zinco.

Os valores de referência de qualidade para águas subterrâneas no estado de São Paulo foram estabelecidos apenas em 2007, com base na série de dados obtidos pela Rede de Monitoramento da Qualidade das Águas Subterrâneas no período de 1994 a 2006. Os valores foram publicados no Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas 2004 –2006 pela (CETESB, 2007), para cada um dos sistemas aquíferos do estado de São Paulo. Conforme a CETESB (2010b), esses valores devem ser considerados como “valores-base para o estado de São Paulo, de forma a orientar ações de prevenção e controle de contaminação das águas subterrâneas”.

3. RADIOATIVIDADE NATURAL

O Comitê Científico das Nações Unidas sobre Efeitos da Radiação Atômica (UNSCEAR, 2010) estimou que mais de 98% da dose de radiação a que a população está exposta provêm de fontes naturais. Da interação dos raios cósmicos de origem extraterrestre, que consistem principalmente de prótons de alta energia (cerca de 85%), partículas alfa (cerca de 14%) e núcleos atômicos mais pesados (cerca de 1%), com a atmosfera, são gerados radionuclídeos na estratosfera ou troposfera, como o ^{14}C (IVANOVICH & HARMON, 1992). Além disso, o próprio planeta Terra constitui fonte de elementos radioativos, que aqui encontram-se presentes desde a formação do planeta, tais como o urânio, tório e potássio, cujas meias vidas são longas, o que possibilita sua existência até os dias de hoje (UNSCEAR, 2010; IVANOVICH & HARMON, 1992). Além das fontes naturais, existe uma pequena contribuição da produção nuclear de energia e testes de energias nucleares (JIA & TORRI, 2007).

A radioatividade, amplamente aplicada em vários setores da ciência, como medicina, engenharia, agronomia, geologia e hidrogeologia, é um processo no qual núcleos instáveis de determinados elementos químicos emitem partículas e/ou radiação eletromagnética de forma espontânea, a fim de que seja alcançada a estabilidade nuclear. Após a emissão das partículas - que podem ser átomos de hélio duplamente ionizados (partículas alfa), elétrons (partículas beta) ou pósitrons (elétrons carregados positivamente) - ocorre a transmutação ou decaimento de um elemento em outro, com propriedades físicas e químicas distintas. Embora seja possível a emissão de mais de um tipo de partícula por núcleos de um mesmo elemento químico, segundo Faure (1986), a grande maioria dos isótopos radioativos emite apenas um tipo de partícula.

Quando o número de átomos que decai por unidade de tempo é igual ao número de átomos formados no mesmo intervalo de tempo, é constituído o que se denomina de equilíbrio radioativo secular. No início deste processo apenas o nuclídeo inicial está presente no meio, sendo gerado o nuclídeo que o precede na cadeia de decaimento na medida em que o primeiro sofre decaimento radioativo. À medida que se tem um acúmulo do segundo, a taxa uniforme de sua criação cada vez mais se aproxima do equilíbrio com a taxa crescente de sua decomposição.

Após um intervalo de tempo, as duas taxas tornam-se praticamente iguais e suas atividades igualam-se. Portanto, se num sistema existe o fenômeno do equilíbrio radioativo secular, as atividades dos produtos de decaimento dos núclídeos de uma série de decaimento radioativo natural são iguais entre si (MANCINI, 2002).

Por série de decaimento radioativo entende-se a sequência formada a partir de um radioisótopo que culmina em decaimentos radioativos até que seja formado um isótopo estável. Os radioisótopos ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th iniciam as três séries naturais de decaimento naturais conhecidas, sendo que ambas obtêm como produto final isótopo estável de chumbo. A Figura 7 ilustra a série de decaimento do ^{238}U , de importância neste trabalho. É possível notar que o ^{226}Ra e o ^{222}Rn fazem parte desta série.

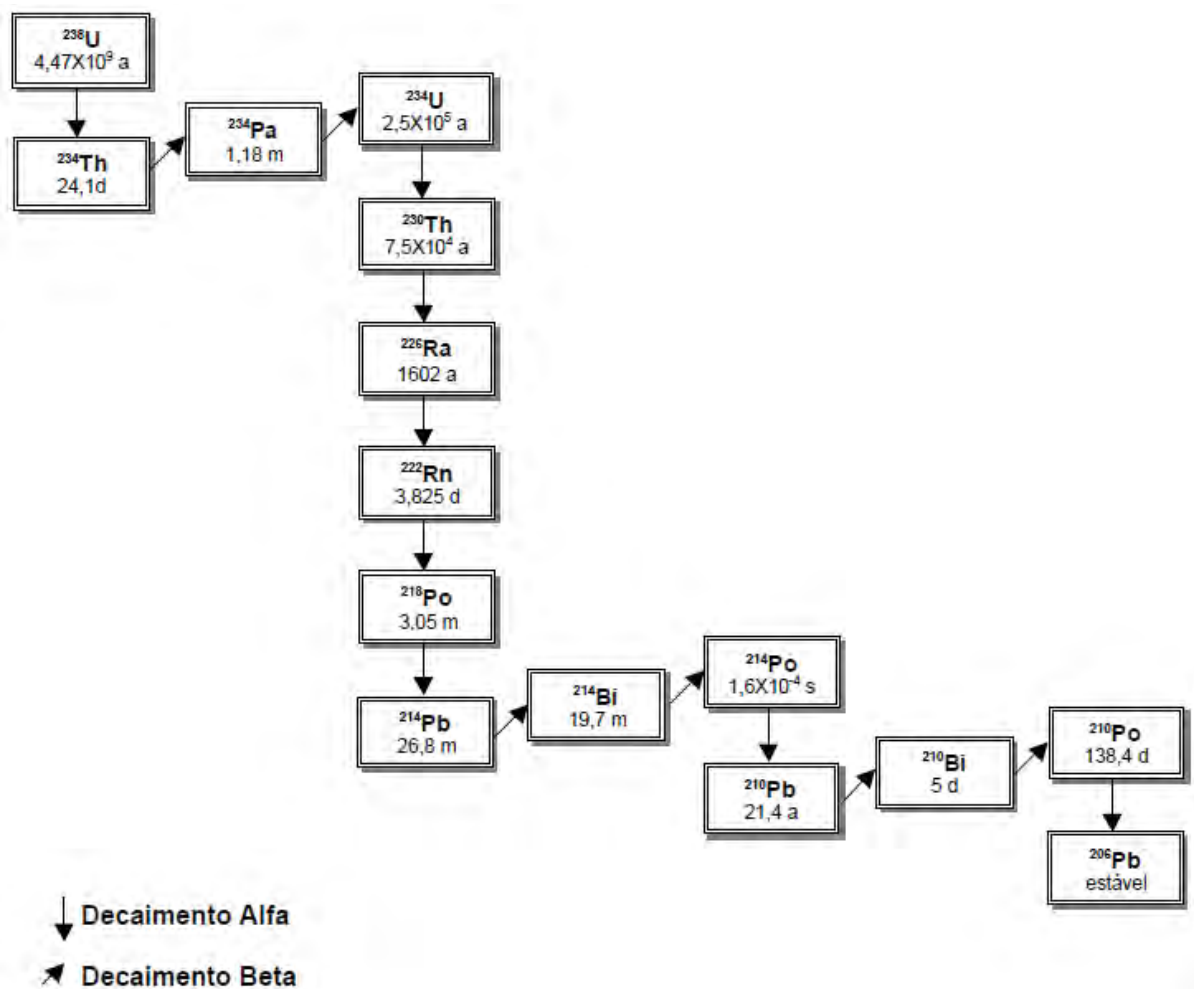


Figura 7: Série de decaimento radioativo do ^{238}U . Fonte: Ivanovich & Harmon (1992).

No âmbito das águas subterrâneas, os radionuclídeos pertencentes à série de

decaimento do ^{238}U têm mostrado uma série de aplicações, servindo como traçadores dos mecanismos de transporte em aquíferos, além de fornecer informações fundamentais sobre a escala de tempo envolvida nesses processos (LUO *et al.*, 2000; LEE *et al.*, 2001; RIHS & CONDOMINES, 2002).

Interesse nos estudos dos elementos radioativos existe também em decorrência dos impactos que a radioatividade natural emitida por esses elementos causa na saúde da população, ao receber doses de radioatividade. Concentrações mais elevadas de radioatividade no meio ambiente se associam a danos de radiação mais elevadas e maiores riscos e problemas para a saúde humana, manifestando-se como lesões nos rins, mutagenicidade, câncer de bexiga e rim, leucemia, câncer de testículo, câncer de pulmão, entre outras lesões (JIA *et al.*, 2009). A exposição crônica ao rádio ou ao urânio, por exemplo, pode produzir intensas doses de radiação e levar ao câncer.

Os riscos para a saúde advindos de radionuclídeos naturais presentes na água para consumo têm sido considerados mundialmente. Muitos países adotaram o padrão de qualidade da água de abastecimento humano relativo à atividade de radionuclídeos recomendada pela Organização Mundial da Saúde, que equivale às concentrações de $0,5 \text{ Bq L}^{-1}$ de atividade alfa e de 1 Bq L^{-1} de atividade beta (WHO, 2008).

No Brasil, parâmetros radiológicos de qualidade da água potável eram relativos à Portaria n^o 36 de Janeiro de 1990, do Ministério da Saúde (BRASIL, 1990), que definia que a identificação dos radionuclídeos dissolvidos deveria ser efetuada quando os valores de atividades encontrados nas amostras de água fossem superiores à $0,1 \text{ Bq L}^{-1}$, no caso da emissão alfa, e 1 Bq L^{-1} , no caso da emissão beta. O nível de radioatividade alfa total foi revisto pelo Ministério da Saúde por meio da Portaria n^o 2914, de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011), e passou a ser de $0,5 \text{ Bq L}^{-1}$. Assim, a identificação dos radionuclídeos presentes nas águas e a medida de suas concentrações individuais ficam condicionadas quando, numa primeira avaliação, os valores encontrados excederem os de referência para a radioatividade alfa e beta total. Excedidos os valores, aplicam-se os critérios estabelecidos pelo Conselho Nacional de Energia Nuclear (BRASIL, 1988), que estabelecem valores máximos permitidos para a potabilidade das águas, onde para ^{238}U e ^{235}U , os limites de ingestão anual correspondem a 5×10^5 e $4 \times 10^5 \text{ Bq}$, respectivamente, e para o

^{226}Ra o limite equivale a 7×10^4 Bq.

3.1 Radioatividade natural nas águas

As águas naturais se tornam enriquecidas em elementos radioativos enquanto interagem com as rochas que as armazenam. Assim, os fatores que determinam o conteúdo de um elemento radioativo individual são o conteúdo e as formas químicas dos elementos que ocorrem nas rochas e nos solos (FERRONSKY *et al.*, 1982).

O conteúdo de urânio e tório nas águas naturais é governado pelos seus conteúdos e distribuições nas rochas. A Tabela 6 exhibe o conteúdo de urânio e tório em alguns tipos de rochas.

Tabela 6: Conteúdo de urânio e tório em rochas e meteoritos.

Rocha ou meteorito	U ¹	Th ¹	Th/U
Meteoritos	0,006-0,03	0,03-0,08	4,0
Basaltos	0,59	2,7	4,6
Gabro	0,96	3,9	4,0
Rochas ígneas (valores aproximados)	1,5	5,4	3,6
Granodioritos	2,0	7,8	3,9
Granitos	3,0	13,0	4,3
Rochas sedimentares	3,0	13,2	4,4
Solos	2,9	9,0	3,2

1. Valores em 10^{-6} g/g. Fonte: Ferronsky *et al.* (1982).

Os dados constataam que o conteúdo dos elementos radioativos nas rochas sedimentares e nos solos é mais acentuado que nas rochas magmáticas e meteoritos, e que o conteúdo de urânio é menor que o de tório para as mesmas rochas.

Em geral, rochas originadas do resfriamento do magma contém menor radioatividade, uma vez que o urânio e tório são incompatíveis com a formação cristalina destes minerais. Os minerais silico-aluminosos formados no processo de resfriamento do magma contém maior abundância destes radioisótopos. As rochas sedimentares são as que apresentam maiores concentrações destes elementos

principalmente quando há matéria orgânica, na qual é possível a adsorção dos elementos urânio e tório (TEIXEIRA, 2004). Bowen (1988) sugere que esse fato pode estar relacionado à ocorrência de urânio nos oceanos na forma de íon uranila, que co-precipita com carbonato de cálcio e formará parte das rochas sedimentares, ao passo que o tório pode estar associado com alguns sedimentos insolúveis. De fato, rochas carbonáticas originadas de biota marinha são ricas em urânio, mas não em tório devido a substituição do cálcio pelo urânio durante sua formação. Devido a este enriquecimento, o isótopo de rádio que ocorre na série do urânio é também o mais freqüente nos carbonatos (isto é, ^{226}Ra da série do ^{238}U e ^{223}Ra da série do ^{235}U).

3.1.1 Rádio

A proporção de radônio nas águas subterrâneas varia em função da presença do ^{226}Ra , seu progenitor na série de decaimento radioativo do ^{238}U com o qual com o qual entra em equilíbrio radioativo em aproximadamente 25,6 dias. O rádio é um elemento radioativo que ocorre naturalmente na crosta terrestre, possui número atômico 88 e número de massa atômica 226,03 (referente à massa do isótopo mais estável e abundante, ^{226}Ra), sendo o sexto e último elemento do grupo dos metais alcalino terrosos. Somente o estado bivalente do rádio é conhecido (Ra^{2+}). Seu raio iônico é de 1,52 pm ($1,52 \times 10^{-10}$ m), sendo que na forma hidratada o raio é significativamente maior, com 398 pm ($3,98 \times 10^{-8}$ m) (MOLINARI & SNODGRASS, 1990, *apud* LUCAS, 2004).

Os sais de rádio formados por ácidos fortes são extremamente solúveis, seguindo o comportamento característico dos outros cátions alcalino terrosos. Não obstante, os sais de rádio são menos solúveis do que os sais correspondentes de bário, elemento cujo comportamento é mais similar ao do rádio (VOGEL, 1981). O sulfato de rádio é menos solúvel que os cloretos e nitratos de rádio, enquanto o carbonato, fosfato e cromato são praticamente insolúveis.

A fonte principal de rádio no ambiente é a crosta terrestre. Por meio de processos intempéricos das rochas, o elemento é transferido para o ar, água e solo. O rádio não forma minerais próprios, sendo sempre encontrado em minerais e rochas que possuem urânio e tório em sua composição. Em geral, a abundância do

rádio na natureza é baixa, de modo que sua concentração nas rochas da crosta é somente de $10^{-6} \mu\text{g g}^{-1}$ (MOLINARI & SNODGRASS, 1990, *apud* LUCAS, 2004).

A taxa de transferência de rádio da rocha para a água, sua estabilidade e concentração dependem de uma série de fatores, tais como: concentração de urânio e tório nas rochas do aquífero, tipo de material que contém o rádio, distribuição do elemento nos grãos minerais, presença de fraturas nas rochas, estabilidade do rádio e de seus antecessores em solução, processos de troca entre o rádio e seus antecessores que ocorrem entre a matriz sólida e o espaço do poro e a presença de espécies iônicas que podem favorecer a precipitação ou troca iônica entre a água e a superfície dos grãos da matriz rochosa (GASCOYNE, 1992; MOLINARI & SNODGRASS, 1990, *apud* LIMA, 2004).

São observadas altas concentrações de rádio em águas subterrâneas quando as rochas percoladas pela água possuem urânio e/ou quando as águas apresentam altos teores de sais dissolvidos em suas composições. A fonte de rádio nas águas pode consistir também as atividades de exploração de minerais radioativos de urânio e tório, consumidos em indústrias de beneficiamento de fosfatos, usinas geradoras de energia ou ainda através da adição de adubos fosfatados em solos, pois minérios de fosfato, utilizados como matéria-prima para produção de fertilizantes, são geralmente ricos em urânio, tório e seus respectivos produtos de decaimento radioativo (CONCEIÇÃO & BONOTTO, 2005).

Estes elementos constituem uma fonte de exposição à radiação aos homens por meio da biomagnificação (CONCEIÇÃO *et al.*, 2009). Segundo Silva (2006), as plantas e água constituem importantes vias de transporte de rádio na cadeia alimentar de vacas leiteiras. Em termos de radioecologia, isto é bastante expressivo, uma vez que a transferência de ^{226}Ra e ^{228}Ra para o leite pode tornar-se uma via de exposição interna para o homem.

3.1.2 Radônio

O radônio é um elemento gasoso com número atômico 86, ponto de fusão de -71°C , ponto de ebulição de -62°C , que pode ser condensado na forma de um líquido transparente e um sólido branco opaco (EPA, 2010). É quimicamente inerte e não sofre ionização e interação com a superfície do aquífero. Sua atividade em águas

subterrâneas é, em geral, alta, resultando em uma alta mobilidade e transferência da matriz do aquífero para a água.

O radônio apresenta alguns isótopos: o ^{222}Rn (tempo de meia vida de 3,8 dias), da série do ^{238}U , o ^{220}Rn (tempo de meia vida de 55,6 segundos), na série do ^{232}Th e o ^{219}Rn (tempo de meia vida de 4 segundos), da série do ^{235}U . Todas são substâncias gasosas radioativas emissoras de partículas alfa, sendo que o primeiro, emissor alfa com energia de 5,48 MeV e constante de decaimento de $0,0001258 \text{ min}^{-1}$, por possuir tempo de meia vida mais longo, é usado como traçador e marcador em alguns estudos ambientais.

A solubilidade do gás na água é baixa e a concentração é afetada pela temperatura, conforme a Tabela 7.

Tabela 7: Variação da solubilidade do radônio com a temperatura

Temperatura (°C)	Solubilidade ($\text{cm}^3 \text{ Kg}^{-1}$)
0	510
20	230
30	169

Fonte: Paulo (2006).

O coeficiente de solubilidade do radônio, a 15°C , varia de 0,25 até 0,30 (FERRONSKY *et al.*, 1982), ou seja, se em um sistema o volume de água e de ar forem o mesmo, a concentração de radônio na água será quatro vezes menor do que a concentração no ar, considerando situação de equilíbrio entre as fases. Assim, a água subterrânea, ao surgir nos corpos d'água superficiais, perde grande parte do radônio nela contido para a atmosfera através da interface água/ar (LEÃO, 2003).

A Figura 8 ilustra o decréscimo da solubilidade do radônio com o aumento da temperatura.

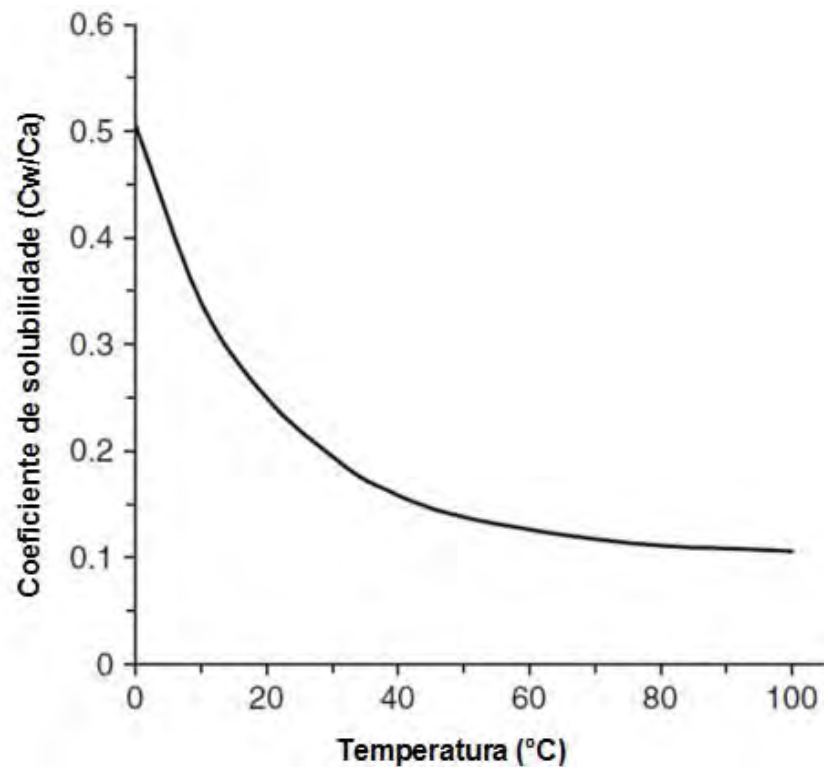


Figura 8: Variação do coeficiente de solubilidade do radônio com a temperatura. Fonte: MUDD (2008).

A solubilidade decresce com o incremento dos teores de sais na água. A Figura 9 indica a variação da solubilidade do radônio com a densidade da água.

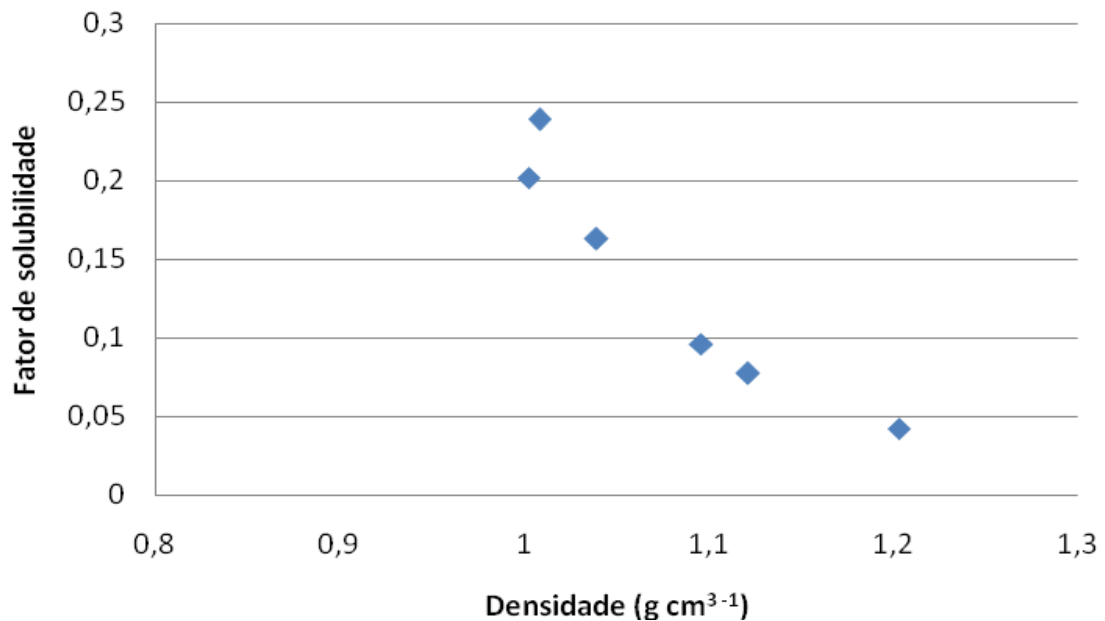


Figura 9: Dependência da solubilidade do radônio com a densidade. Fonte: Ferronsky *et al.* (1982).

A principal fonte de radônio no ambiente é o solo. Após ser produzido no interior dos grãos minerais do solo, o radônio escapa para o espaço de poro através de um mecanismo complexo que envolve vários processos, tendo o recuo do núcleo residual associado à desintegração alfa importância fundamental (TANNER, 1964, *apud* OLIVEIRA, 2008).

No processo de desintegração alfa, a energia liberada é repartida entre os produtos de desintegração. Como a massa do nuclídeo residual é maior do que a massa da partícula alfa, a energia cinética da partícula é maior do que a do nuclídeo residual, que se desloca até dissipar toda a sua energia ionizando o meio que atravessa. Se o nuclídeo inicial estiver perto da superfície, existe uma probabilidade de que ele escape do sólido (OLIVEIRA, 2008). Esse deslocamento após o decaimento do ^{226}Ra , da ordem de nanômetros, é também conhecido por recuo alfa, e a emissão devido ao recuo alfa é o principal mecanismo de liberação de radônio de materiais geológicos.

Mas nem todos os átomos de radônio gerados escapam dos sólidos na fase gasosa, e a fração do que foi gerado que entra nos poros do material hospedeiro é conhecida por coeficiente de emissão (K_{em}). Quanto menor é o tamanho das partículas, maior é a superfície específica e maior é o poder de emissão dos materiais portadores de ^{226}Ra (ANTONIO *et al.*, 2003).

Outros fatores que afetam o poder de emissão são: o estado de fratura das rochas, a temperatura (um aumento da temperatura repercute em uma diminuição do poder de emissão), umidade das rochas (com um aumento da umidade, a emissão diminui) e a pressão do ar (com aumento da pressão, a emissão diminui) (FERRONSKY *et al.*, 1982).

A Tabela 8 exibe valores de coeficientes de emissão do ^{222}Rn para alguns minerais.

Tabela 8: Coeficientes de emanção de radônio para alguns minerais

Minerais	K_{em}^{222Rn}
Minerais primários	
Uraninita	0,21
Zirtolita	12,9
Malaconita	4,2
Tantalita	0,61
Columbita	1,00
Hornblenda	4,2
Molibdenita	6,6
Minerais secundários	
Crisocola	68
Cobre betuminoso	8,6

Fonte: Ferronsky, *et al.* (1982).

O poder de emanção de rochas que contêm minerais primários é usualmente determinado pelo poder de emanção dos minerais. Se minerais secundários estiverem presentes na rocha, o poder de emanção é usualmente determinado pela radiação emitida pelo rádio a partir de minerais e sua absorção por rochas. De fato, segundo os dados da tabela, rochas contendo minerais secundários exibem poder de emanção maior do que as que contêm minerais primários. Em rochas ígneas inalteradas e em rochas sedimentares de elevada densidade o poder de emanção é insignificante (FERRONSKY *et al.*, 1982). Rochas cársticas finas apresentam maior poder emanador que as de granulação mais grossa, já que a razão superfície específica/volume é maior nas primeiras. O mesmo se observa em granitos e rochas cristalinas maciças ou pouco fraturadas (PAULO, 2006).

Uma vez fora do grão mineral, a migração dos isótopos de radônio prossegue por difusão (deslocamento do gás na fração gasosa de um meio poroso) e transporte através da rocha permeável e do solo. Devido as suas curtas meias-vidas, os isótopos ^{219}Rn e ^{220}Rn possuem migração subsequente bastante limitadas, ao passo que o isótopo ^{222}Rn pode migrar a distâncias consideráveis, atingindo aquíferos e camadas mais superficiais do solo, podendo exalar-se para a atmosfera (OLIVEIRA, 2008).

A permeabilidade está entre as características físicas mais importantes condicionantes da migração do radônio no solo, pois, havendo excesso de umidade, os poros podem ficar bloqueados e impedir a migração do radônio. Em solos secos ou com pouca umidade, a migração de radônio ocorre por uma combinação dos processos de difusão molecular e fluxo convectivo (NAZAROFF *et al.*, 1988; GUNDERSEN *et al.*, 1992, *apud* ANTONIO *et al.*, 2003). A difusão molecular é o processo de migração de radônio dominante em solos sílticos a argilosos, de baixa permeabilidade. Por outro lado, o processo de fluxo convectivo é dominante em solos arenosos, muito permeáveis (ANTONIO *et al.*, 2003).

Já a liberação de radônio para as águas naturais é determinada por mecanismos de emanção (FERRONSKY *et al.*, 1982). Sampa (1978) sintetiza alguns fatores que condicionam o teor do gás radônio nas águas subterrâneas, conforme o Quadro 1.

Quadro 1: Fatores que influenciam a atividade do radônio nas águas

Fator	Influência no radônio das águas
Fatores químicos	O pH e o potencial de óxido-redução têm maior influência nos elementos geradores, porém estes fatores tem uma influência reduzida em comparação a outros (pois em elementos com a configuração de gases nobres a influência química é bem menor)
Tempo de transito da água desde o subsolo até o local de afluência	Determina a diminuição da atividade do radônio simplesmente por decaimento radioativo
Fatores físicos	A pressão e a temperatura influem no teor do radônio contido nas águas e estão diretamente relacionados com o coeficiente de solubilidade do radônio na água
Fator geométrico	O teor do radônio é diretamente proporcional à extensão da superfície de contato entre a água e as rochas
Fatores geológicos	A litologia da zona percorrida pela água influencia no teor de radônio e esse é diretamente proporcional à quantidade dos elementos radioativos nas rochas. As rochas graníticas apresentam maior poder de emanção do que as sedimentares.
Estado de intemperismo	o intemperismo que afeta o estado geoquímico do meio afeta consideravelmente o teor de radônio nas águas

Fonte: SAMPA (1978).

As águas subterrâneas são, de forma geral, caracterizadas por um grande desequilíbrio radioativo entre o ^{222}Rn e o ^{226}Ra ; a concentração de atividade de ^{226}Ra em águas subterrâneas é, de forma geral, menor que a concentração de atividade de ^{222}Rn (IVANOVICH & HARMON, 1992). Apesar do desequilíbrio, alguns autores notaram relação direta entre as atividades de ^{226}Ra e ^{222}Rn na fase líquida devido às interações água-rocha, como foi o caso de pesquisa realizada com águas do aquífero Guarani (BONOTTO, 2004a), cuja concentração da atividade do ^{222}Rn foi cerca de 200 vezes maior que a do ^{226}Ra , mas uma correlação significativa foi encontrada entre estas concentrações ($r=0,42$).

4. ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO

A região de Santa Bárbara d'Oeste insere-se na porção nordeste da Bacia do Paraná, no compartimento geológico denominado Depressão Periférica Paulista (IPT, 1981), em área onde ocorre o Sistema Aquífero Tubarão e também os aquíferos Diabásio e Cenozóico (WATERLOO, 1999).

A Bacia Sedimentar do Paraná, que ocupa toda a porção centro-oeste do Estado de São Paulo, constitui uma sequência de sedimentos variados depositados sobre o Embasamento Cristalino, que agrupa um conjunto de rochas mais antigas, de origem ígnea e metamórfica, mais velhas que 650 milhões de anos (IRITANI & ESAKI, 2008). A Figura 10 ilustra um mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná, mostrando a extensa distribuição da Província Magmática do Paraná.



Figura 10: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná. Fonte: NARDY *et al.* (2001), apud MACHADO *et al.* (2005).

Conforme a proposta apresentada por Milani *et al.* (1997; 2007), a estratigrafia da Bacia do Paraná (Figura 11) é composta por seis supersequências: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neo-jurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo). A área de estudo está contida na Supersequência Gondwana I, de idade Carbonífero-Eotriássica, envolvendo o Grupo Itararé e Formação Tatuí, listadas na Figura 12 (PERINOTTO & ZAINÉ, 2008).

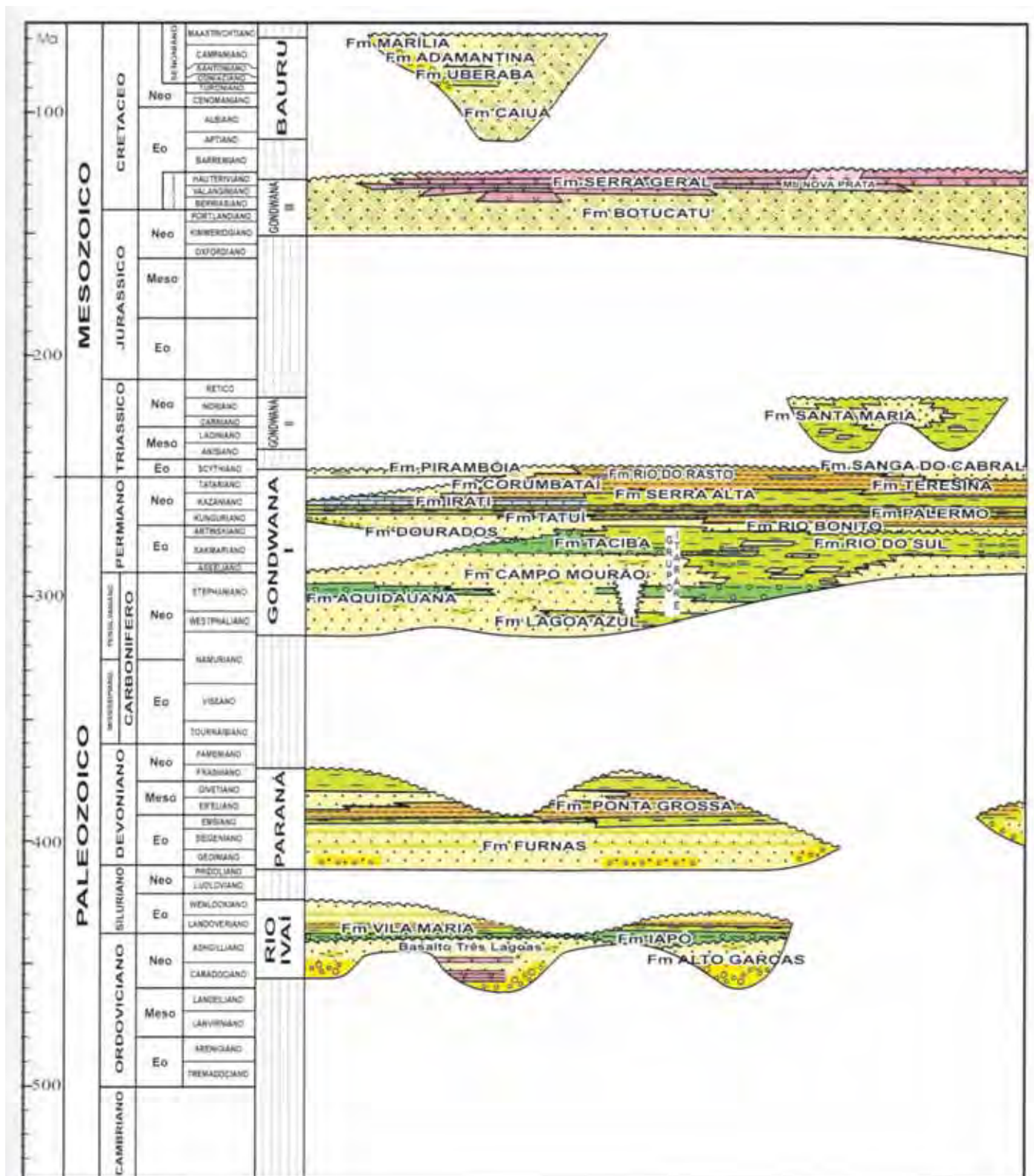


Figura 11: Carta estratigráfica da Bacia do Paraná. Fonte: MILANI (1997).

COLUNA ESTRATIGRÁFICA DA BACIA DO PARANÁ NA REGIÃO DE RIO CLARO/LIMEIRA/PIRACICABA (SP)							
ERA	PERÍODOS	GRUPO	FORMAÇÃO	LITOLOGIA	Espes. Aprox. (metros)	DESCRIÇÃO SUCINTA	AMBIENTE DE DEPOSIÇÃO
CENOZOICA	QUATERNÁRIO		RIO CLARO		30	ARENITOS POUCO CONSOLIDADOS COM LENTES DE ARGILAS E NÍVEIS CONGLOMERÁTICOS NA BASE <i>(Arenitos = reservatório de água subterrânea em poços rasos da região de Rio Claro)</i>	CONTINENTAL: PLANÍCIE ALUVIAL E LACUSTRE. COLUVIÕES
	TERCIÁRIO		ITAQUERI		100	ARENITOS CONGLOMERÁTICOS E ARENITOS SILICIFICADOS / FERRICRETES	CONTINENTAL: LEQUES ALUVIAIS, FLUVIAL E LACUSTRE
MESOZOICA	CRETÁCEO	SÃO BENTO	SERRA GERAL		100	DERRAMES DE BASALTOS COM LENTES DE ARENITO NA BASE. DIQUES E SOLEIRAS DE DIABÁSIO (<i>Basalto e diabásio = matéria-prima para brita</i>)	MAGMATISMO FISSURAL
	JURÁSSICO		BOTUCATU		100	ARENITOS SEM SELECIONADOS COM GRÃOS SEM ARREDONDADOS E SEM ESFÉRICOS. POUCA ARGILA. <i>Aqüífero Guarani</i>	CONTINENTAL: DESÉRTICO
	TRIASSICO		PIRAMBOIA		150	ARENITOS COM GRÃOS ARREDONDADOS E ESFÉRICOS. DIVERSOS NÍVEIS DE LAMITOS	CONTINENTAL: FLUVIAL E DESÉRTICO
			CORUMBATAÍ		100	SILTITOS CONTENDO LENTES DE ARENITOS FINOS ARGILITOS, SILTITOS, ARENITOS FINOS, NÍVEIS DE CALCÁRIOS DOLOMÍTICOS E COQUINAS <i>(Argilitos = matéria-prima para a indústria cerâmica da região de Rio Claro)</i>	CONTINENTAL: LACUSTRE TRANSICIONAL: PLANÍCIE DE MARÉ
PALEOZOICA	PERMIANO	PASSA DOIS	IRATI		40	FOLHELHOS, SILTITOS, FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS, CALCÁRIOS DOLOMÍTICOS <i>(Folhelhos de calcário na região de Assistência, Irati e Piracicaba/Itararé)</i>	TRANSICIONAL: LAGUNA MARINHO RASO: PLATAFORMA
			TATUI		50	SILTITOS E SILTITOS ARENOSOS	TRANSICIONAL: PLANÍCIE COSTEIRA MARINHO RASO: PLATAFORMA
		ITARARÉ	Grupo ITARARÉ (incluindo no Estado de São Paulo)		900	ARENITOS, SILTITOS, VARVITOS E DIAMICTITOS (ALGUNS VERDADEIROS SILTITOS) <i>(Arenitos = reservatório de água subterrânea em poços profundos da região)</i>	CONTINENTAL (GLACIAL): ALUVIAL - LEQUES E FLUVIAL; LACUSTRE TRANSICIONAL: DELTAS MARINHO (GLACIO-MARINHO): PLATAFORMAL
			CARBONIFERO				
Pré-Cambriano			EMBASAMENTO			GRANITOS, MIGMATITOS, GNAISSES, XISTOS, QUARTZITOS	

Figura 12: Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná nas regiões de Rio Claro, Piracicaba e Limeira. Fonte: Perinotto & Zaine (2008).

Conforme a Figura 13, no município de Santa Bárbara d'Oeste afloram as rochas do Grupo Itararé e da Formação Tatuí.

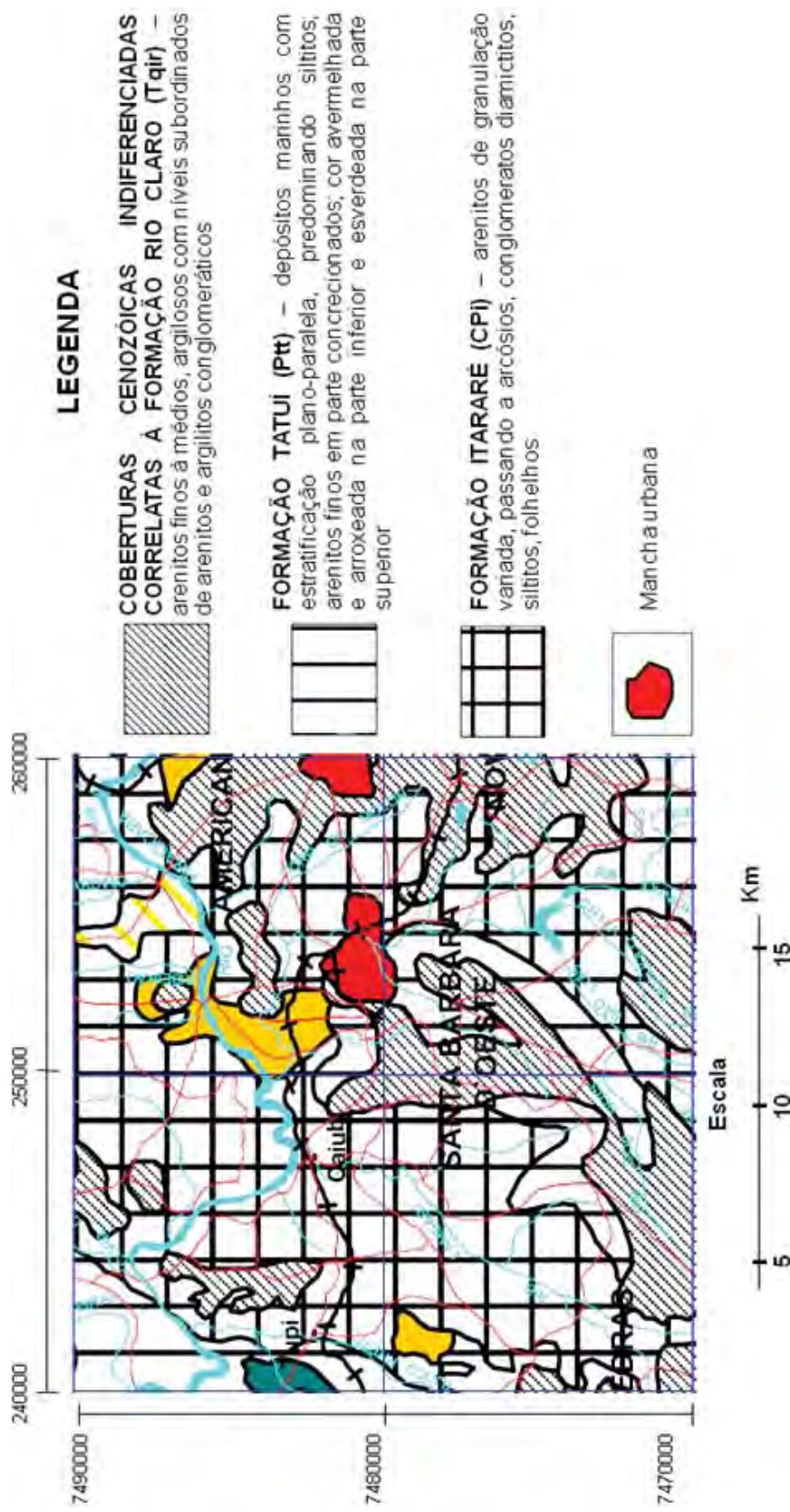


Figura 13: Mapa geológico da região de Santa Bárbara d'Oeste. Escala 1:250.000. Fonte: Adaptado de Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá, 1999.

O Grupo Itararé compreende uma complexa associação de diamictitos cinza, de matriz argilosa, com seixos e matacões de natureza variada, folhelhos pretos e verde-oliva, siltitos amarelo esverdeados e arenitos brancos, róseos e amarelos (VIEIRA, 1973). Distinguem-se nesta unidade várias fácies sedimentares, todas clásticas. Segundo Soares (1972), os arenitos do grupo Itararé são característicos feldspáticos ou arcoseanos, que exibem estruturas sedimentares singenéticas como marcas onduladas, marcas de sola e estratificação cruzada e gradacional.

As camadas destes sedimentos podem alcançar dezenas de metros de espessura e associam-se a diversos subambientes do ambiente glacial, isto é, fluvial, marinho, lacustre, praiano, deltáico (SÃO PAULO, 2005). Soares & Landim (1973) sugerem para o grupo Itararé um modelo glacial continental, com ingressões marinhas ao sul, devido à evidência como a presença de tilitos, existência de corpos alongados por influência glacial (“*drumlin*” e “*esker*”), cores avermelhadas indicando oxidação subaérea, evidências de erosão e bom arredondamento dos grãos de quartzo.

A Formação Tatuí, com espessuras médias de 30 a 50 m (na porção aflorante), podendo ultrapassar os 70 m, é constituída predominantemente de siltitos e subordinadamente de arenitos, calcários, folhelhos e sílex (SÃO PAULO, 2005). Os siltitos são característicos de cor marrom-arroxeadada, avermelhada, amarelo-esverdeadas, cinza-esverdeadas e verdes, freqüentemente intercalados com corpos de arenitos finos maciços, com pequenas concreções (IPT, 1981). Stevaux *et al.* (1986) sugerem ambientes deposicionais para a Formação Tatuí que variam de leque aluvial do tipo *fan* delta até depósitos plataformais que constituem litologia típica dessa formação.

Na região em estudo afloram, em grandes extensões, depósitos cenozóicos, que recobrem o Grupo Itararé e diabásios, aflorando em diques e soleiras (WATERLOO, 1999), a partir dos quais se armazenou a água coletada para o estudo.

4.1 Pontos de amostragem

As amostras foram coletadas em poços de monitoramento instalados nas dependências de postos de combustíveis em área urbana do município de Santa Bárbara d’Oeste. A distribuição dos Postos pode ser visualizada na Figura 14.



Figura 14: Localização dos postos de combustíveis.

As amostras SBO-01 a SBO-06 foram coletadas em poços de monitoramentos instalados no Posto 1; a amostra SBO-07 no Posto 2 e as amostras SBO-09 a SBO-11 foram coletadas no Posto 3. A Amostra SBO-08 (Posto 2) foi descartada devido à elevada quantidade de impurezas presentes em decorrência de má preservação e infiltração de água de escoamento superficial.

No Posto 1, no ano de 1994 foi constatado vazamento de querosene no tanque de armazenamento. Os perfis de seis sondagens realizadas na época, cujas águas foram coletadas para amostragem na pesquisa, estão descritos nas figuras 15 a 20, modificadas de Água Marinha (2005).

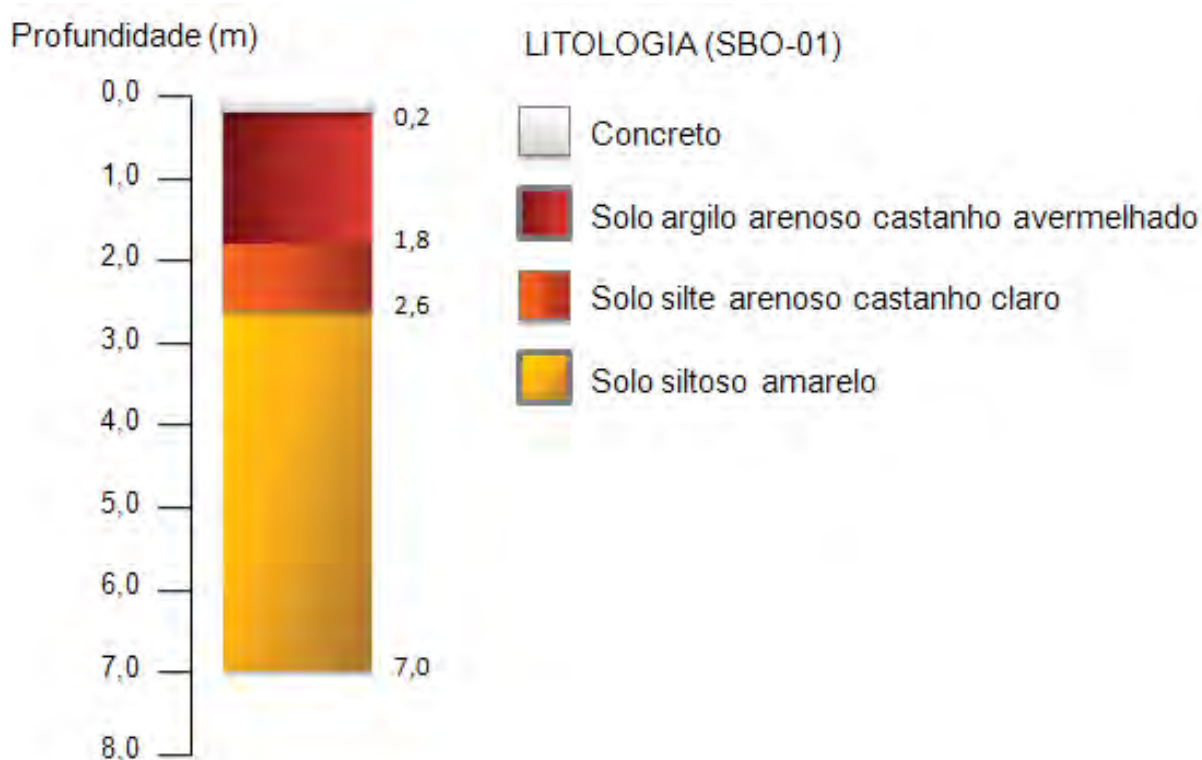


Figura 15: Perfil relativo ao ponto SBO-01 na área de estudo. Fonte: Adaptado de Água Marinha (2005).



Figura 16: Perfil relativo ao ponto SBO-02 na área de estudo. Fonte: Adaptado de Água Marinha (2005).

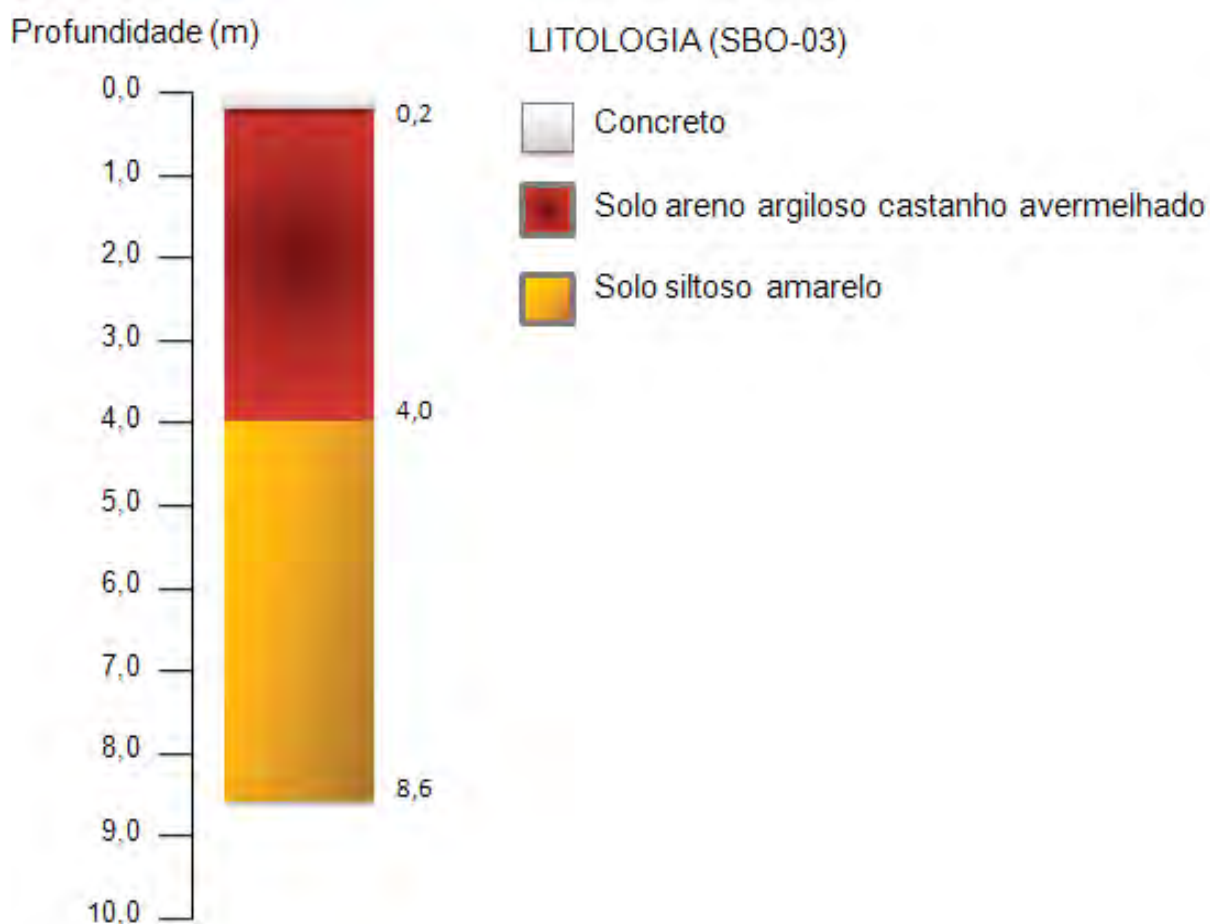


Figura 17: Perfil relativo ao ponto SBO-03 na área de estudo. Fonte: Adaptado de Água Marinha (2005).

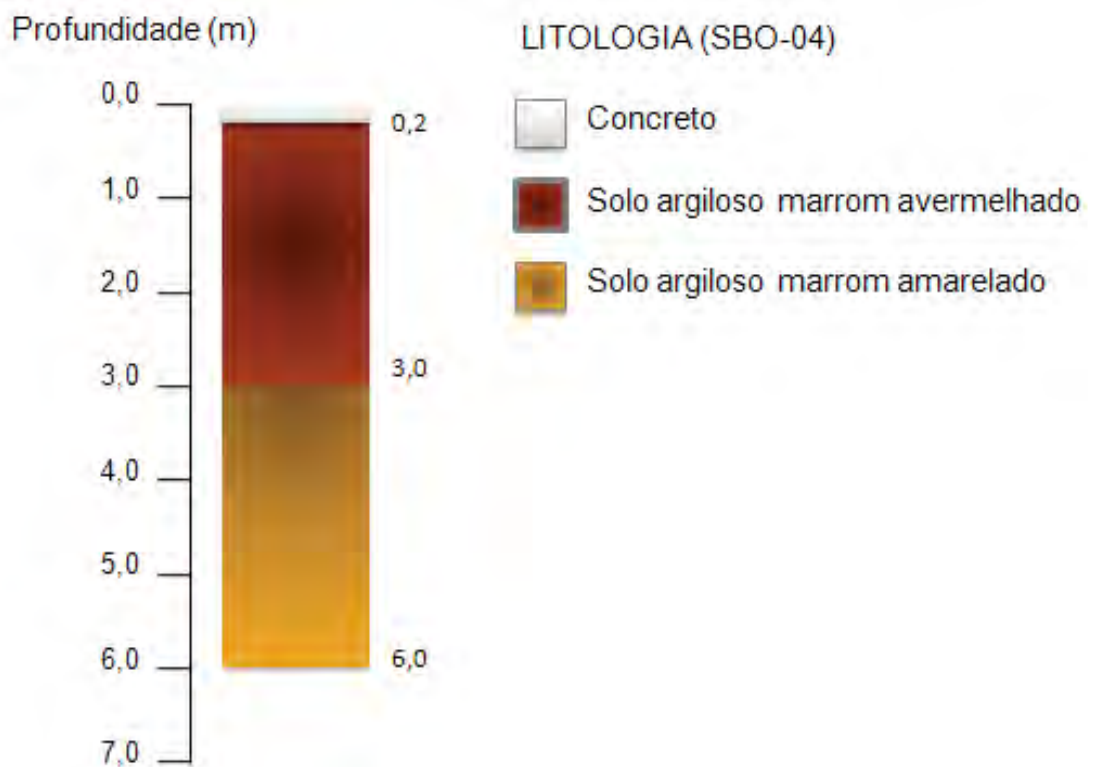


Figura 18: Perfil relativo ao ponto SBO-04 na área de estudo. Fonte: Adaptado de Água Marinha (2005).

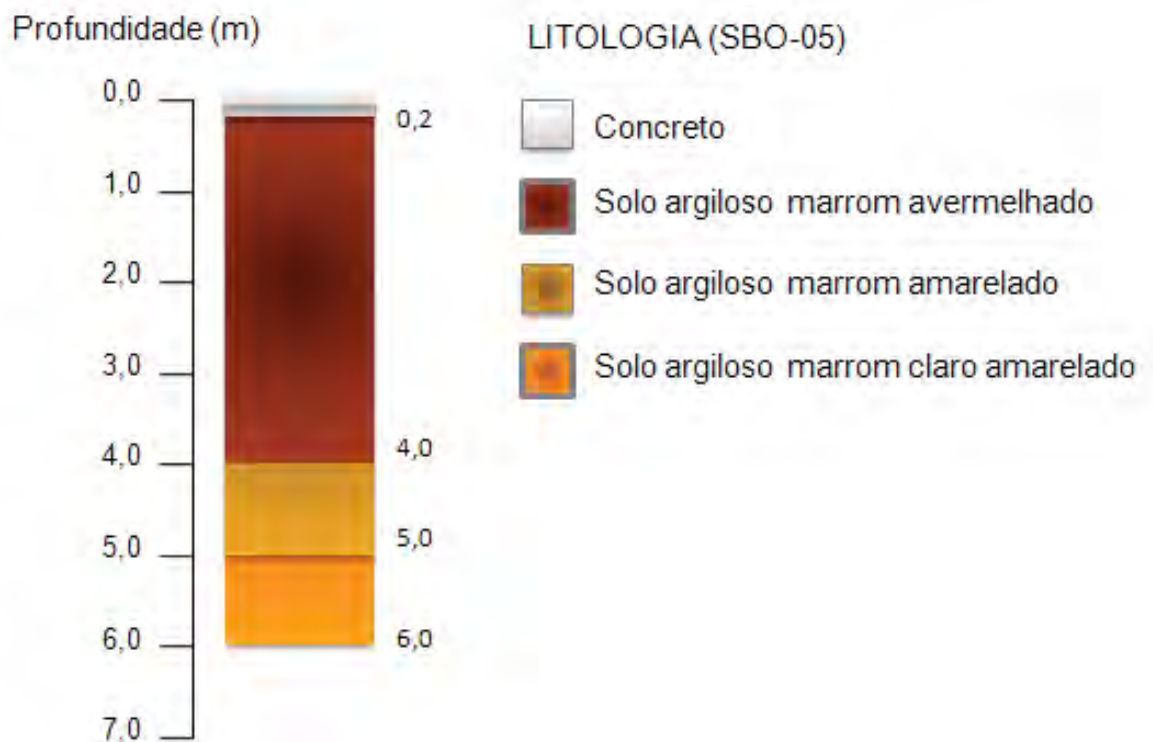


Figura 19: Perfil relativo ao ponto SBO-05 na área de estudo. Fonte: Adaptado de Água Marinha (2005).

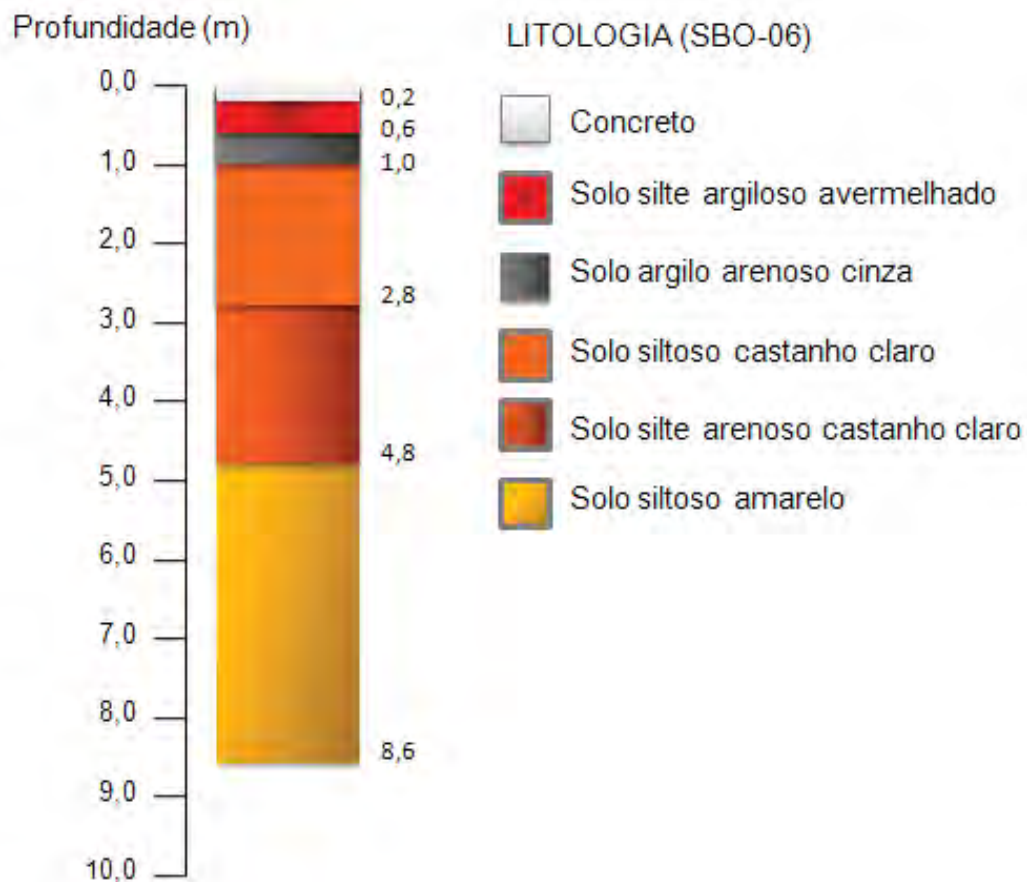


Figura 20: Perfil relativo ao ponto SBO-06 na área de estudo. Fonte: Adaptado de Água Marinha (2005).

No Posto 2, no ano de 1994, foi constatado vazamento em um tanque de armazenamento subterrâneo de combustível com óleo diesel. Em 1999 começaram os trabalhos de avaliação de impacto ambiental na área, com a perfuração de 12 sondagens de solo, seguidas da instalação de 4 poços de monitoramento, sendo que o ponto SBO-07 usado nesta pesquisa corresponde a um desses quatro poços de monitoramento perfurado na época, cujo perfil está ilustrado na Figura 21.

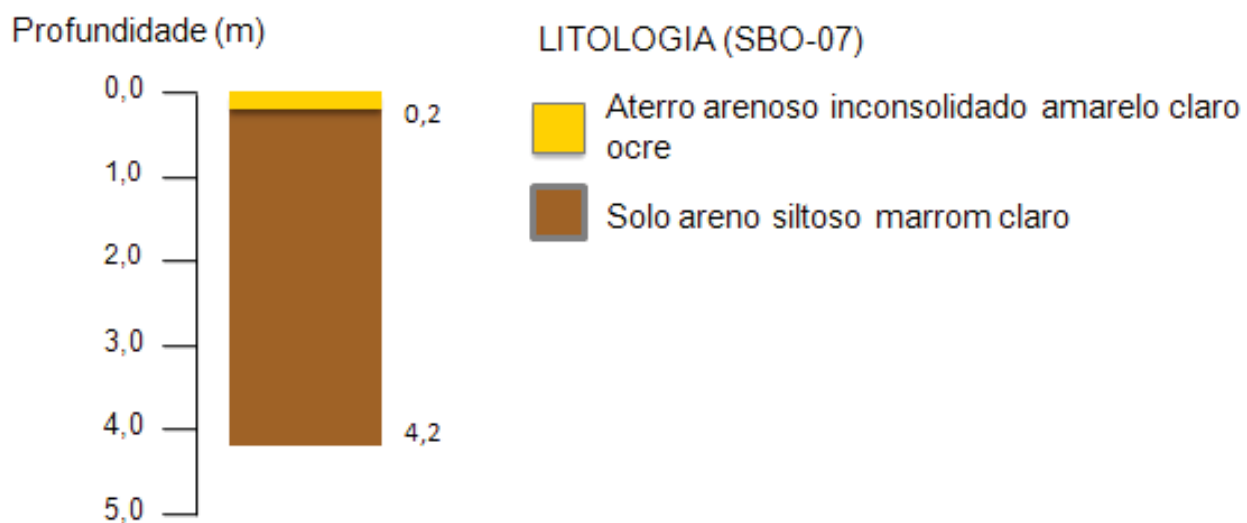


Figura 21: Perfil relativo ao ponto SBO-07 na área de estudo. Fonte: Adaptado de Waterloo (1999).

Nas áreas dos Postos 1 e 2 foram identificados, até a profundidade investigada, aquíferos de caráter livre, anisotrópico e heterogêneo, associado aos tipos litológicos descritos anteriormente. Não foi possível obter dados referentes a contaminação e a investigação ambiental do Posto 3.

5. MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento da pesquisa contemplou estudo teórico e empírico, envolvendo a coleta e análise dos parâmetros, uso de estatística descritiva para interpretação dos dados e descrição das variações espaciais e temporais na concentração dos elementos. Foram confeccionados mapas de isolinhas utilizando-se como método o mínimo quadrado das distâncias e o *software* Surfer 8.0, para representar a distribuição dos BTEX e dos parâmetros químicos e 1 radiométricos na área amostrada. O programa *Excel*, da *Microsoft*, junto da plataforma XLSTAT, foi utilizado para o estudo estatístico.

5.1 Amostragem e análises em campo

Foram realizadas coletas mensalmente, de agosto de 2010 a janeiro de 2011, de água subterrânea em 10 poços de monitoramento instalados nas dependências de três postos de combustíveis na cidade de Santa Bárbara d'Oeste, Estado de São Paulo.

As amostras foram coletadas diretamente dos poços de monitoramento por meio de bomba manual acoplada aos frascos de vidro com capacidade de 1 litro cada, conforme procedimento descrito por Lima & Bonotto (1996), para que fosse evitada a perda do gás radônio no ato da coleta das águas subterrâneas (Figura 22).

Os frascos foram totalmente preenchidos pelas amostras e vedados com rolha de borracha contendo dois tubos de nylon de 5 mm de diâmetro, um mais longo vedado na extremidade e perfurado por orifícios de 1 mm de diâmetro. Os tubos foram usados para a retirada de alíquota de 100 mL da amostra para a análise do radônio. Para isso utilizou-se seringas acopladas diretamente na extremidade do tubo de borracha, para que a perda de radônio fosse minimizada. Após isto, os frascos foram novamente vedados, para preservar novamente a amostra para a análise do ^{226}Ra após este entrar em equilíbrio com o radônio (cerca de 25 dias).

Amostras em frascos de polietileno de 2L foram coletadas em seguida, com uso de *bailer*, para análise de ânions e cátions. O material de coleta foi lavado com detergente e água destilada após cada coleta, para evitar contaminação de uma amostra para outra.



Figura 22: Procedimento de coleta de água subterrânea para análise de ^{222}Rn .

Assim que coletadas, as amostras foram encaminhadas ao laboratório para que a medida do radônio fosse procedida, com o tempo entre a coleta e a análise anotado para possibilitar a correção da atividade do isótopo devido seu decaimento.

Em campo foram realizadas medidas de oxigênio dissolvido (por meio do aparelho HANNA modelo HI 9146), pH (por meio do aparelho Digimed modelo DM-2P) e temperatura. As demais análises foram procedidas no LABIDRO (Laboratório de Isótopos e Hidroquímica) do Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, Campus de Rio Claro, exceto as de sódio e de BTEX. Nesse último caso, para a coleta de amostras para análise dos hidrocarbonetos, no mês de janeiro de 2011, utilizaram-se frascos de vidro fornecidos pelo laboratório contratado para realizar as análises.

5.2 Procedimentos laboratoriais

5.2.1 Determinação dos parâmetros químicos

No laboratório, as concentrações dos íons alumínio, potássio, ferro total, cálcio, magnésio, bário, sílica, nitrato, cloreto, sulfato e fosfato total foram determinadas

com o espectrofotômetro Hach (DR 2000), após filtração em membrana Millipore de 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro.

A alcalinidade total foi determinada através da técnica de titulação conforme Hach (1992) usando uma solução padrão de ácido sulfúrico (0,020 N). Os valores obtidos correspondem a concentrações de bicarbonato, já que carbonatos e hidróxidos não foram verificados. Os métodos para cada parâmetro encontram-se na Tabela 9, conforme manual do fabricante (HACH, 1992).

Tabela 9: Métodos de análise e limites de detecção para ânions e cátions segundo Hach (1992)

Parâmetro	Método	Limite de detecção (mgL⁻¹)
Alcalinidade	8221	-
Fosfato total	8190	-
Potássio	8049	0,13
Ferro total	8008	0,006
Magnésio	8030	0,006
Cálcio	8030	0,02
Bário	8014	1,0
Sílica	8185	0,45
Nitrato	8171	0,10
Cloreto	8113	0,3
Sulfato	8051	0,9

A determinação de sódio no último mês de coleta foi efetuada por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma de argônio indutivo (ICP-OES) no laboratório do Centro de Estudos Ambientais da Unesp campus de Rio Claro. Para a análise de BTEX, realizada no laboratório ASL, em Rio Claro, empregou-se a cromatografia gasosa, conforme o método POPDAM046/USEPA 8015 c modificado (APHA, 2005), cujos limites de detecção encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10: Limites de detecção para os hidrocarbonetos

Parâmetro	Limite de detecção ($\mu\text{g/L-1}$)
Benzeno	0,703
Tolueno	0,866
m,p-xileno	1,951
o-xileno	0,791
Etilbenzeno	0,988

5.2.2 Determinação de ^{222}Rn e ^{226}Ra

A técnica usada para quantificar ^{222}Rn e o ^{226}Ra foi a espectrometria alfa. O aparelho utilizado foi o *Alpha Guard PQ2000PRO Alpha (Genitron GmbH)* equipado com uma unidade apropriada (Aquakit), seguindo um protocolo proposto pelo fabricante (GENITRON, 2000), que consiste em uma câmara de ionização que mede radônio após este ser desgaseficado da amostra em sistema consistindo em dois recipientes de vidro (Figura 23).



Figura 23: Sistema *Alpha Guard PQ 2000 PRO*.

Em recinto fechado, as amostras foram monitoradas pelo *Alpha Guard* em ciclos de 5 min, efetuando-se leituras simultâneas da temperatura do ar.

A determinação da concentração de radônio nas amostras de água pelas unidades Aquakit-Alpha Guard foi feita pela Equação 5:

$$1000 c_w = c_a [k + (V_{sy} - V_{sa})/V_{sa}] - c_0 \text{ (Eq. 5)}$$

Em que: c_w = concentração de radônio na amostra de água (BqL^{-1}); c_a = valor medido (em Bq/m^3) indicado pelo Alpha Guard; c_0 = concentração de radônio (Bq/m^3) indicado como nível zero, ou seja, 0 Bq/m^3 ; V_{sy} = volume do sistema (1122 ml); V_{sa} = volume da amostra de água (100 ml); k = coeficiente de distribuição de radônio entre a fase líquida e o ar (0,16 para temperaturas entre 40 e 45°C).

A Equação 6 foi empregada para a correção devido ao decaimento que o radônio sofreu no período entre a coleta e a análise.

$$C_w' = C_w \times e^{K_c t} \text{ (Eq. 6)}$$

Em que: C_w' = concentração de Rn na amostra de água com a correção (Bq L^{-1}); C_w = concentração de Rn medida na amostra de água (Bq L^{-1}); K_c é a constante de decaimento do radônio; t = tempo entre amostragem e análise.

Após a análise do radônio, um tempo de 25 dias foi aguardado para que ocorresse o equilíbrio com seu progenitor, o ^{226}Ra , sendo possível a quantificação do último por meio da contagem da radiação alfa emitida a partir da mesma amostra.

Após cada amostra ser processada, o sistema do *AlphaGUARD* foi acoplado a um filtro de carvão ativado, para que o radônio fosse removido por completo evitando-se a contaminação das demais amostras.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Anexo A encontram-se os resultados obtidos a partir das análises efetuadas nas dez amostras durante os seis meses de coleta de águas subterrâneas no município de Santa Bárbara d'Oeste, no Anexo B as tabelas com estatísticas descritivas para cada ponto de coleta, no Anexo C as tabelas com os coeficientes de correlação de Pearson por ponto de amostragem e no Anexo D a matriz de correlação de Pearson relacionando os hidrocarbonetos com os radionuclídeos analisados para as amostras coletadas em janeiro de 2011.

6.1 Variáveis físicas

6.1.1 Precipitação

O período de maiores precipitações foi entre dezembro de 2010 e janeiro de 2011, ao passo que o período de estiagem foi entre agosto e novembro de 2010 (Figura 24).

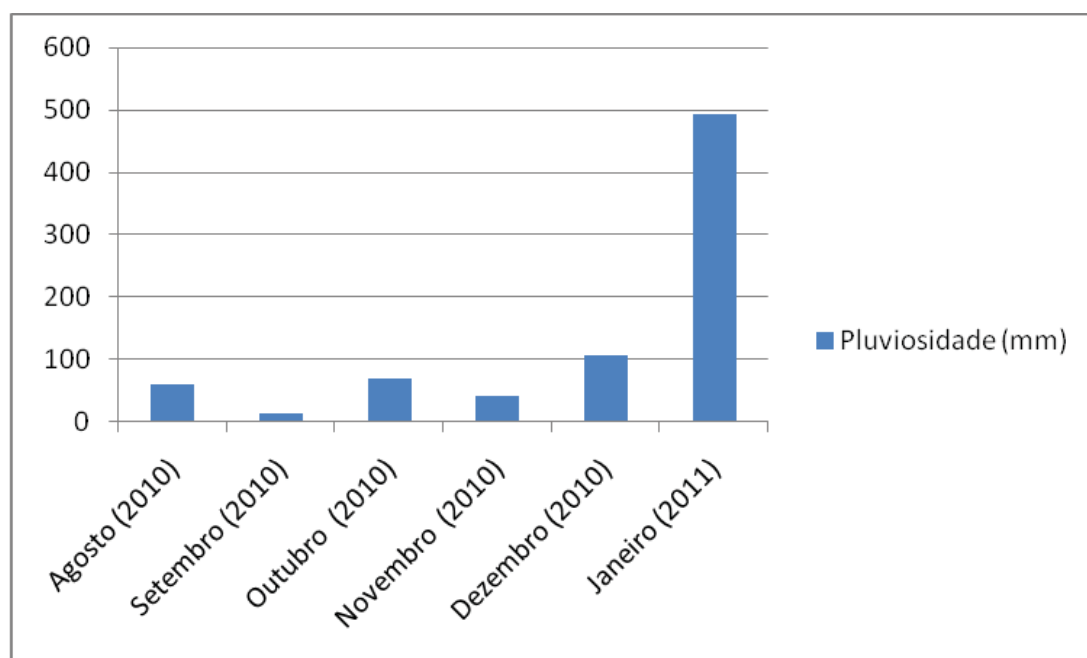


Figura 24: Pluviometria nos meses de coleta (agosto/2010 a janeiro/2011). Dados cedidos pelo Departamento de Água e Esgotos de Santa Bárbara d'Oeste (DAE, 2011).

6.1.2 Carga hidráulica

Foi possível o cálculo da carga hidráulica - cota do terreno subtraída da profundidade do nível d'água, segundo Feitosa (2008) e conforme descrito na Tabela 11 - para os sete primeiros pontos de amostragem no mês de janeiro de 2011 com uso de dados publicados pela Água Marinha (2009) e Waterloo (1999), empresas que monitoraram a área dos Postos 1 e 2, respectivamente, em episódios de contaminação por derrame de combustível em um dos tanques de armazenamento dos estabelecimentos comerciais. Não foi possível o acesso aos dados de cota do terreno no Posto 3.

Tabela 11: Cota, nível d'água e carga hidráulica no mês de janeiro de 2011

Ponto	Cota topográfica (m)	Profundidade do nível d'água (m)	Cota da profundidade do nível d'água (m)
SBO-01	100,48	3,75	96,73
SBO-02	100,27	2,84	97,43
SBO-03	99,32	5,30	94,02
SBO 04	99,24	4,83	94,41
SBO-05	99,23	4,78	94,45
SBO 06	98,87	4,40	94,47
SBO-07	94,22	2,90	91,32

A carga hidráulica não sofreu grandes oscilações ao longo dos meses de coleta, como pode ser verificado na Figura 25.

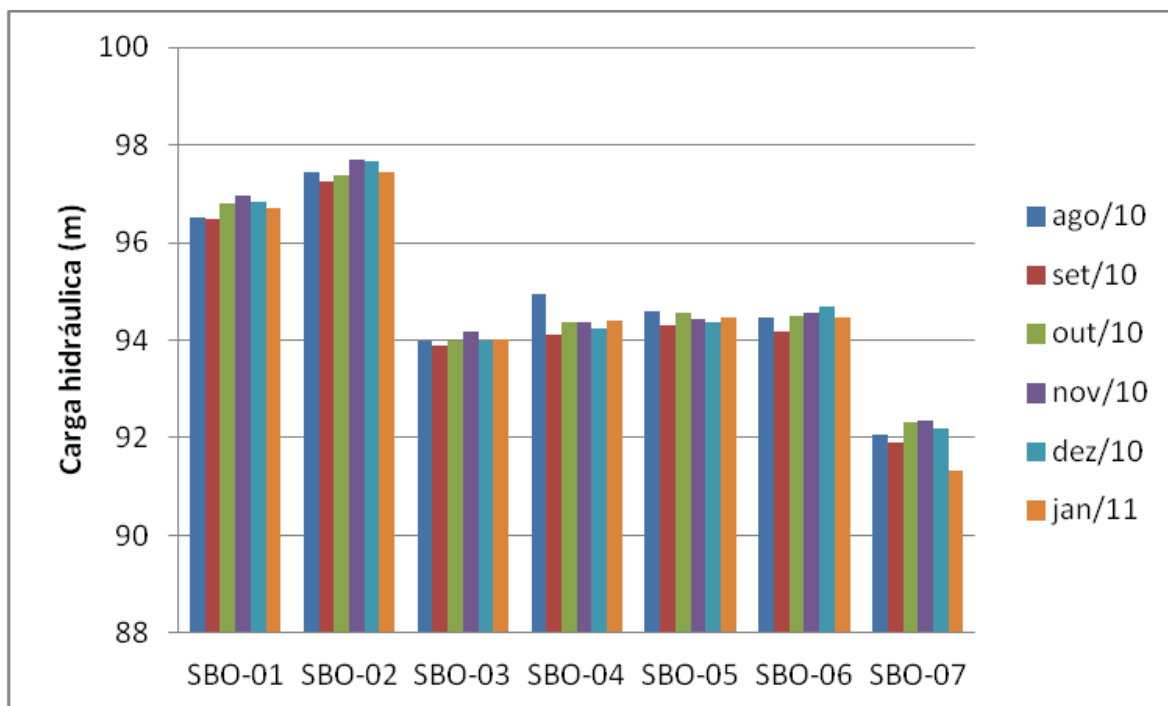


Figura 25: Carga hidráulica (m) nos pontos SOB-01 a SOB-07 entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

Para o ponto SBO-01, o valor da carga hidráulica oscilou entre 96,48 m (mês de setembro de 2010) e 96,95 m (mês de janeiro de 2011). Os valores para o ponto SBO-02 variaram de 97,25 m (setembro de 2010) a 97,71 m (novembro de 2010). Para o ponto SBO-03, os valores sofreram variação de 93,88 m (mês de setembro de 2010) a 94,17 m (mês de novembro de 2010). O ponto SBO-04 apresentou variações de 94,10 m (mês de setembro de 2010) a 94,94 m (mês de agosto de 2010). O ponto SBO-05 apresentou valores de carga hidráulica que variaram de 94,29 m (mês de setembro de 2010) a 94,60 m (mês de agosto de 2010). Para o ponto SBO-06, o valor da carga hidráulica oscilou entre 94,18 m (mês de setembro de 2010) e 94,67 m (mês de dezembro de 2010). Para o ponto SBO-07, a carga hidráulica variou de 92,05 m (mês de agosto de 2010) a 92,34 m (mês de novembro de 2010). A partir dos dados disponíveis foi possível a construção do mapa potenciométrico para o Posto 1 (Figura 26).

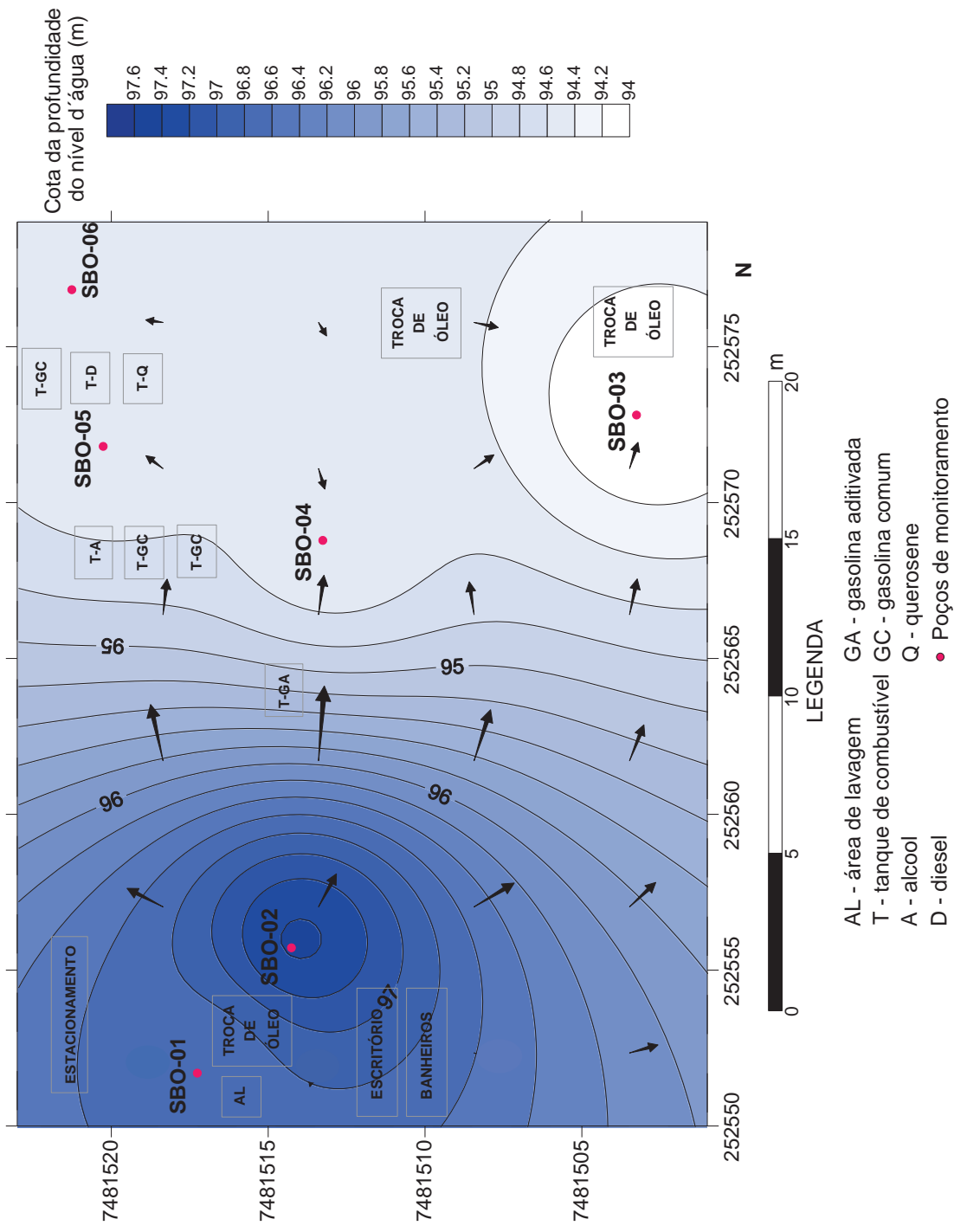


Figura 26: Mapa potenciométrico do Posto 1 (janeiro de 2011).

6.1.3 Temperatura

A temperatura das águas apresentou uma tendência de elevação no mês de dezembro (Figura 27), onde os menores valores, de forma geral, foram verificados no mês de agosto.

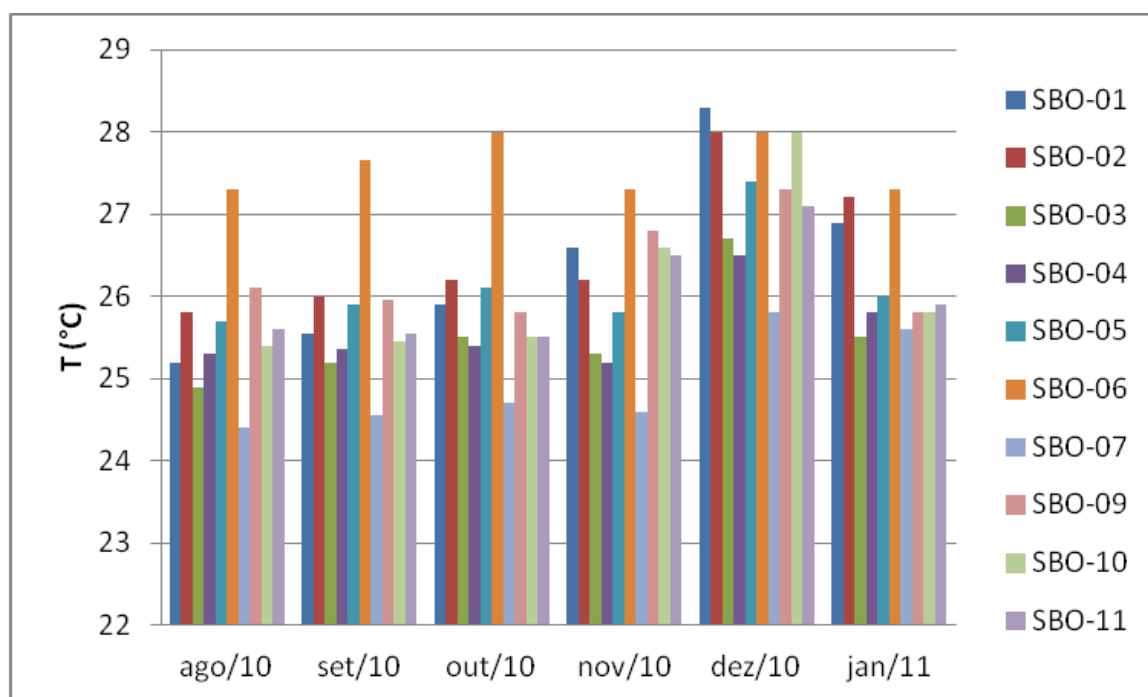


Figura 27: Variação da temperatura (°C) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

6.2 Variáveis químicas e físico-químicas

6.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico (pH) mede a concentração de íons H^+ na água, ou sua atividade. Nada mais é do que uma relação numérica que expressa o equilíbrio entre os íons H^+ e OH^- . O pH recomendado pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde, para a água, no sistema de distribuição, deve ser mantido na faixa de 6,0 a 9,5 (BRASIL, 2011). Apenas alguns valores de pH das amostras coletadas encontraram-se na faixa permitida para consumo humano segundo a legislação vigente: agosto (pontos SBO-06 e SBO-07), setembro (ponto SBO-07), novembro (pontos SBO-01, SBO-04, SBO-05, SBO-06, SBO-07, SBO-08, SBO-09, SBO-10 e SBO-11), dezembro (ponto SBO-07) e janeiro (pontos SBO-04, SBO-06, SBO-07 e

SBO-11).

Todas as águas são classificadas como ácidas, cujo maior valor de pH foi encontrado no mês de novembro (6,93, no ponto SBO-09) e o menor no mês de setembro (4,63 no ponto SBO-01).

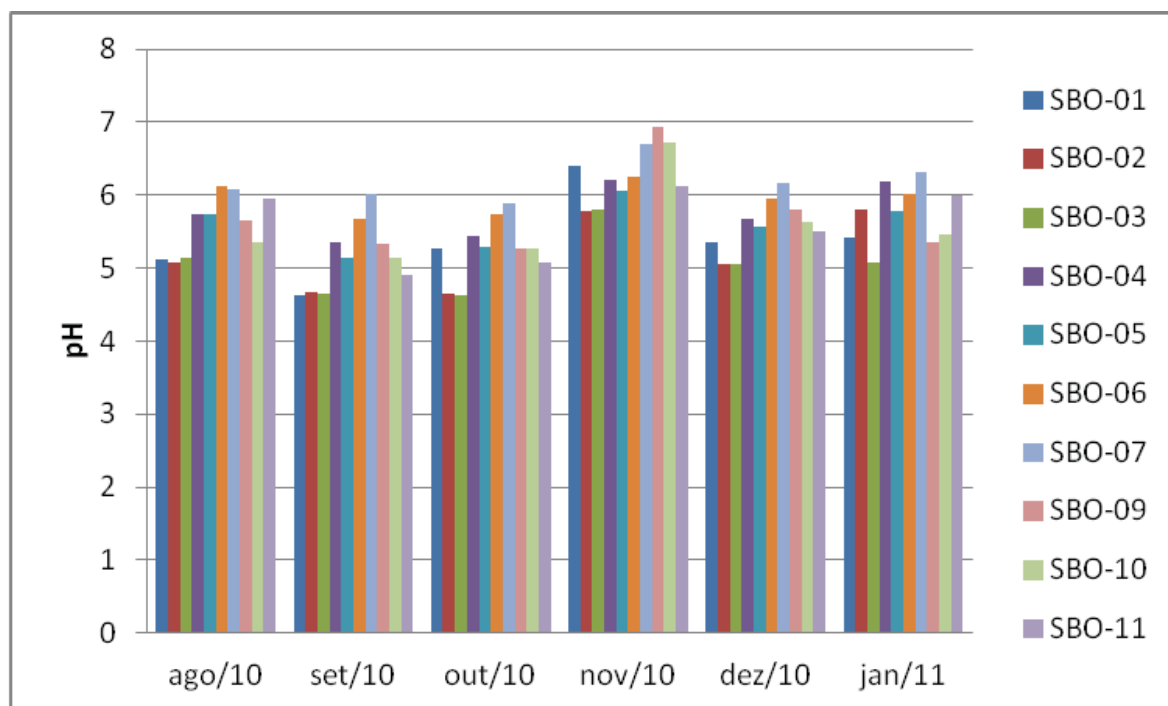


Figura 28: Variação do pH nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

A Figura 28 ilustra a variação do pH com o período de coleta, onde se nota uma tendência de acréscimo de pH nas águas no período de novembro. A média do pH das amostras variou de 5,04 (ponto SOB-02) a 6,2 (ponto SOB-07). Considerando-se os valores médios obtidos e respectivo desvio padrão (Anexo B), verifica-se um pH mais elevado no ponto SOB-07 em relação aos demais.

6.2.2 Oxigênio Dissolvido (OD)

O oxigênio proveniente da atmosfera dissolve-se nas águas naturais, devido à diferença de pressão parcial. É essencial aos organismos aquáticos: durante a degradação da matéria orgânica (e de hidrocarbonetos após um vazamento em postos de combustíveis e áreas industriais), as bactérias fazem uso do oxigênio como agente oxidante nos processos respiratórios, podendo ocasionar uma redução de sua concentração no meio (CETESB, 2009).

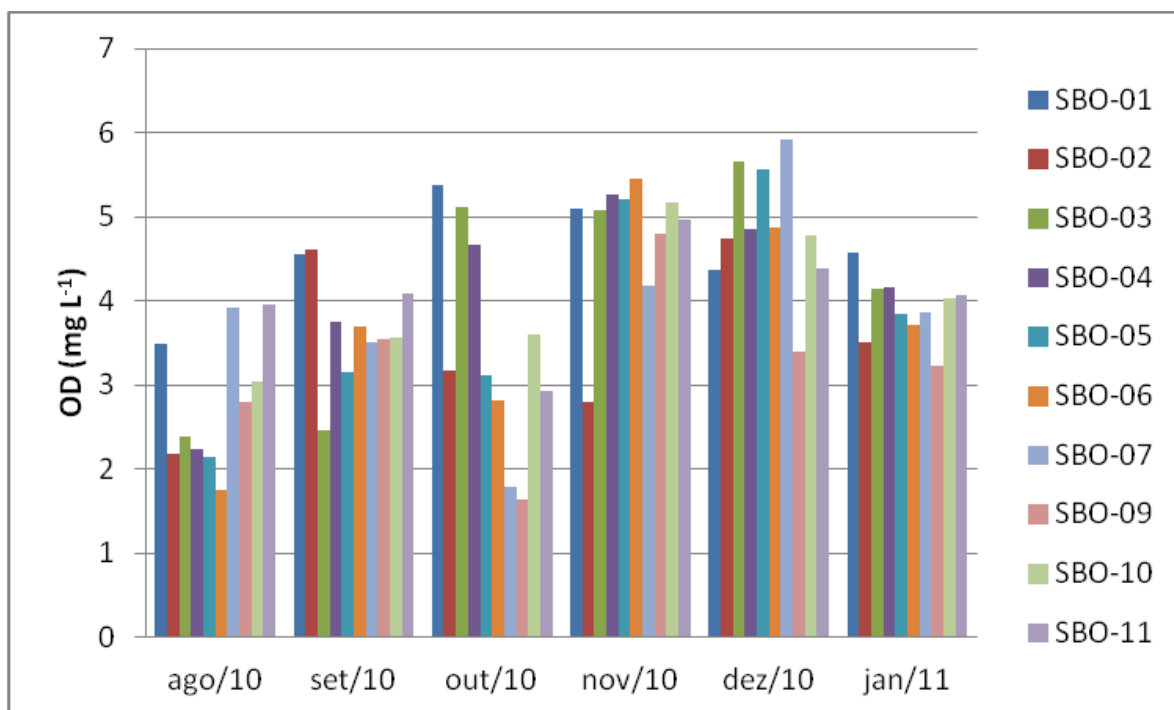


Figura 29: Variação do oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

Verifica-se uma tendência de aumento dos valores de OD no mês de setembro relativamente ao mês de agosto, seguida de uma tendência de diminuição no mês de outubro, com exceção do ponto SBO-01, cuja concentração de OD elevou-se (Figura 29). Nota-se uma tendência de aumento da concentração de OD para todos os pontos no mês de novembro. Nos pontos SBO-02, SBO-03, SBO-07 e SBO-10 para o mês de dezembro verificou-se elevação na concentração de OD, ao passo que nos demais a concentração do elemento diminuiu. Em janeiro, apenas o ponto SBO-01 exibiu concentração de OD maior em comparação com a do mês anterior, enquanto as demais sofreram diminuição. Não é possível notar relação do OD com a pluviosidade na área.

6.2.3 Potássio

O potássio é encontrado em baixas concentrações nas águas naturais, já que rochas que contêm potássio são relativamente resistentes às ações intempéricas (CETESB, 2009). O potássio é usualmente encontrado na forma iônica e os sais são altamente solúveis. Ele é prontamente incorporado em estruturas minerais e acumulado pela biota aquática. As concentrações em águas naturais são

usualmente menores que 10 mg L^{-1} (CETESB, 2009), porém isto não aconteceu para os valores médios encontrados nos postos de monitoramento do Posto 1 (Anexo B). O potássio apresenta comportamento diferente do cálcio em processos de solubilização, ocorrendo, principalmente, nos feldspatos potássicos, micas e leucitas.

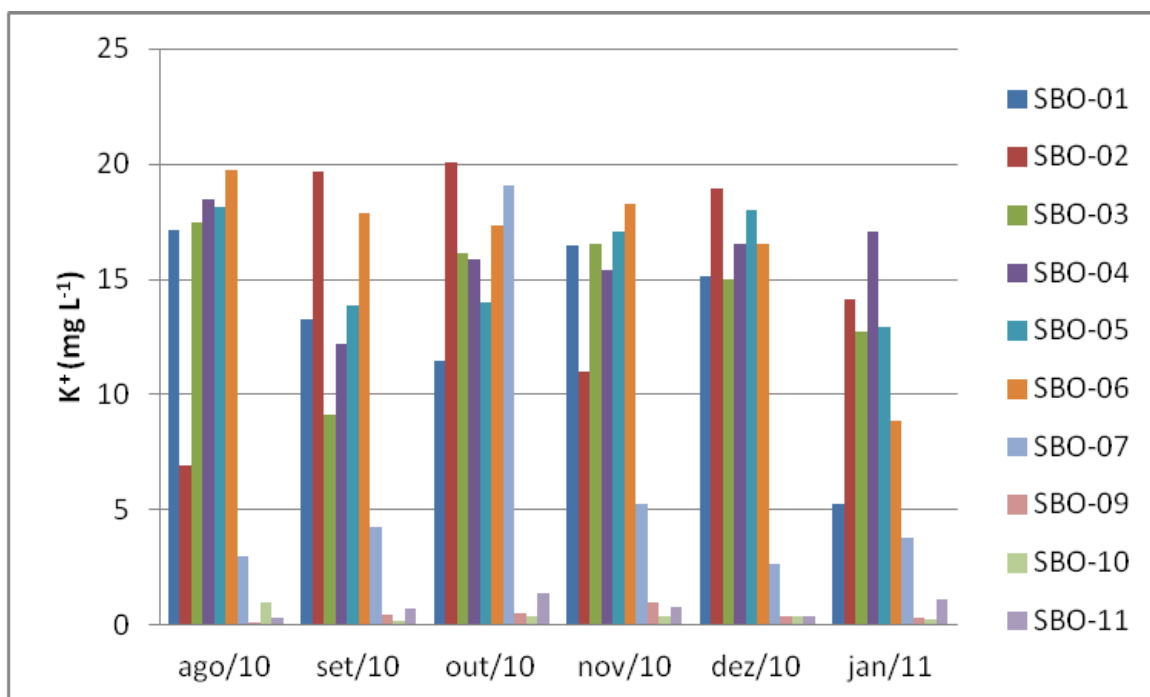


Figura 30: Variação da concentração de potássio (mg L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

A Figura 30 exibe a variação do potássio no período amostrado. Na área amostrada, o potássio exibiu maiores concentrações nos poços de monitoramento do Posto 1, variando nos meses de coleta de $6,93 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto SBO-02 no mês de agosto de 2010) a $19,72 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto SBO-06 no mês de agosto de 2010). Nos poços do Posto 3, foram encontradas as menores concentrações do elemento, que variaram entre $0,14 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto SBO-10 no mês de agosto de 2010) a $1,42 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto SBO-11 no mês de outubro de 2010).

6.2.4 Sílica

A sílica apresentou concentrações que variaram de 4 mg L^{-1} (ponto SBO-06 no mês de novembro de 2010) a $17,6 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto SBO-11 no mês de dezembro de 2010). Os valores de sílica no mês de outubro, em comparação com o mês de setembro, com exceção dos pontos SBO-06, SBO-09 e SBO-11 (Figura 31),

sofreram um decréscimo.

O ponto SBO-11 no Posto 3 apresentou maior valor médio de sílica quando em comparação com os demais locais amostrados (Anexo B).

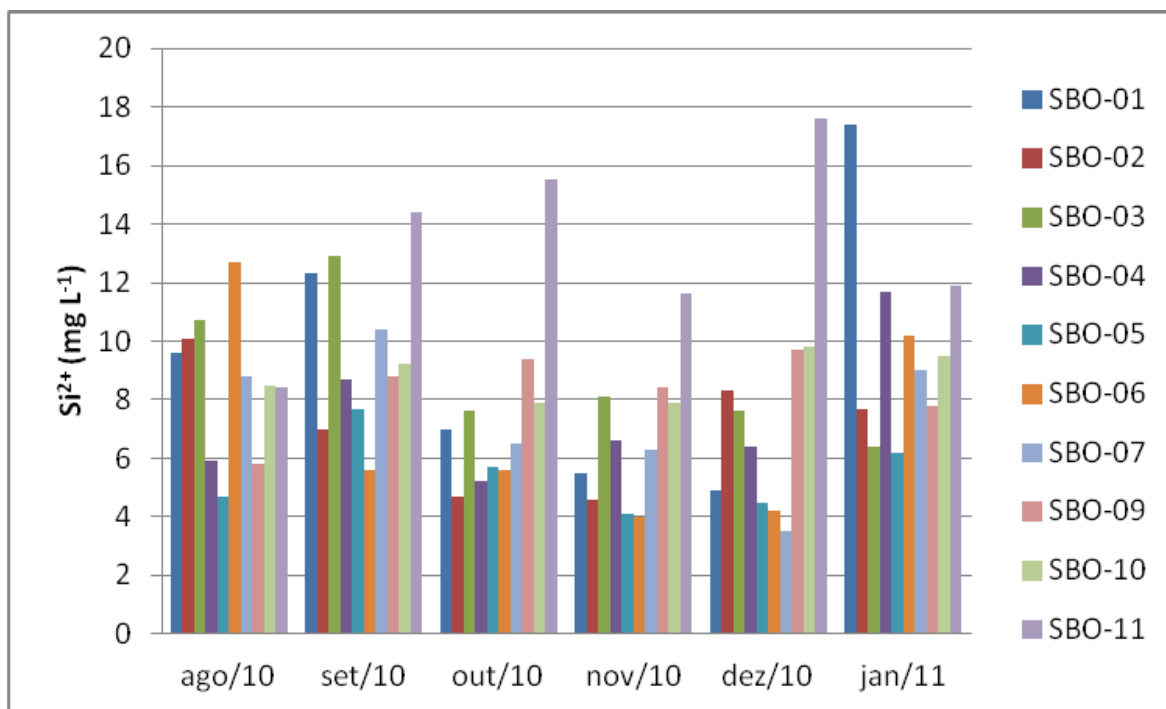


Figura 31: Variação da concentração de sílica (mg L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

Correlação significativa foi encontrada entre a sílica e o magnésio na amostra SBO-03 (0,82), indicando possível incremento destes elementos com processos de lixiviação.

6.2.5 Alumínio

Na água, o alumínio pode ocorrer em diferentes formas e é influenciado pelo pH, temperatura e presença de fluoretos, sulfatos, matéria orgânica e outros ligantes. A solubilidade é baixa em pH entre 5,5 e 6,0 (CETESB, 2009). Na água potável, os níveis do metal variam de acordo com a fonte de água, e a concentração máxima permitida pelo Ministério da Saúde é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2004b).

O alumínio esteve presente nas águas amostradas em pequenas concentrações, que variaram de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto SBO-06 no mês de agosto de 2010) a $0,49 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto SBO-03 no mês de janeiro de 2011). Em 35% das análises realizadas não foi possível obter as concentrações do elemento, que

encontraram-se abaixo do limite de leitura do equipamento ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$).

6.2.6 Bário

Ocorre naturalmente na água, na forma de carbonatos em algumas fontes minerais, geralmente em concentrações entre $0,7$ e $900 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. O valor máximo permitido de bário na água potável é de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2004b), o qual foi excedido em todas as amostras analisadas.

A menor concentração de bário nas águas do Posto 3 ocorreu em dezembro, enquanto as águas do Posto 1 (SBO-01, SBO-04 e SBO-05) exibiram menor concentração entre os meses de agosto a outubro (Figura 32).

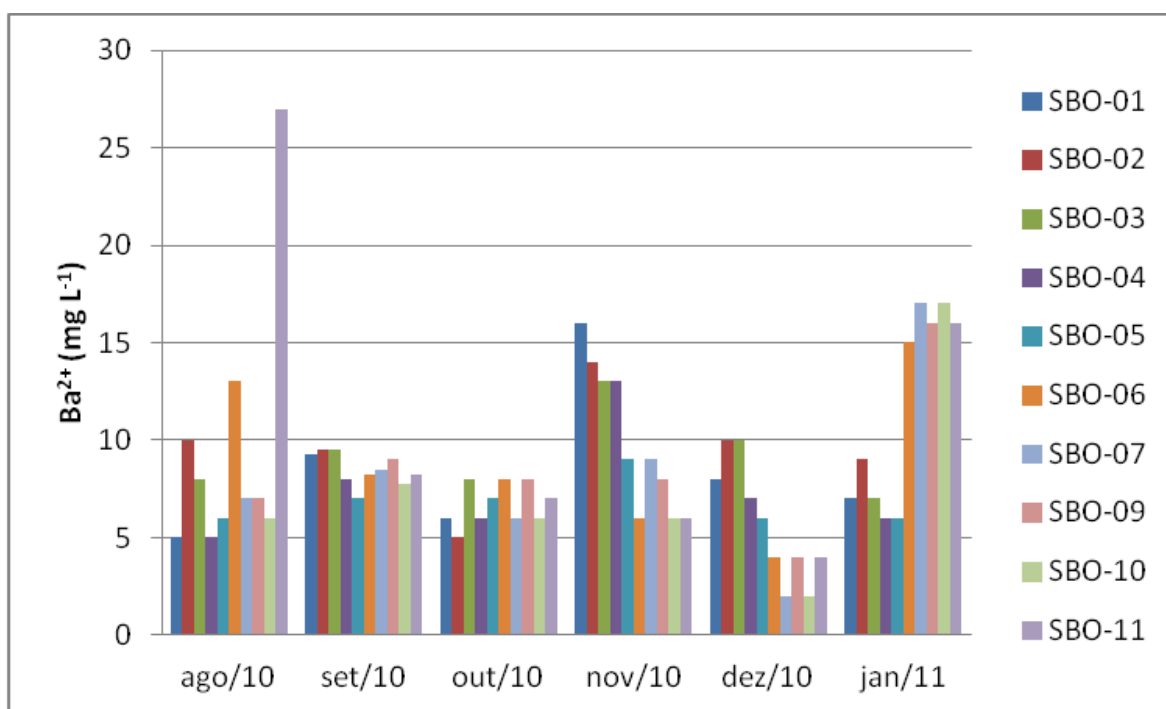


Figura 32: Variação da concentração de bário (mg L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

6.2.7 Sódio

Todas as águas naturais contêm algum sódio. Seus sais são altamente solúveis em água, encontrando-se na forma iônica (Na^+). O aumento das concentrações de sódio na água pode provir de lançamentos de esgotos domésticos e de efluentes industriais.

As concentrações de sódio nas águas superficiais variam consideravelmente, dependendo das condições geológicas do local, descargas de efluentes e uso

sazonal de sais em rodovias. As concentrações nas águas subterrâneas frequentemente excedem 50 mg L^{-1} (CETESB, 2009).

O sódio é um metal alcalino que está presente em todas as águas, especialmente pela baixa estabilidade química dos minerais que o contém e pela elevada solubilidade e difícil precipitação da maioria de seus compostos químicos em solução. Os minerais que o originam, em rochas ígneas, são principalmente os feldspatos plagioclásios, feldspatóides (nafelina e sodalita), anfibólios e piroxênios (CETESB, 2009)

A Figura 33 ilustra a concentração de sódio nas amostras coletadas em janeiro de 2011, quando se realizou sua determinação. Nota-se que as amostras do Posto 2 e 3 são menos sódicas que as do Posto 1.

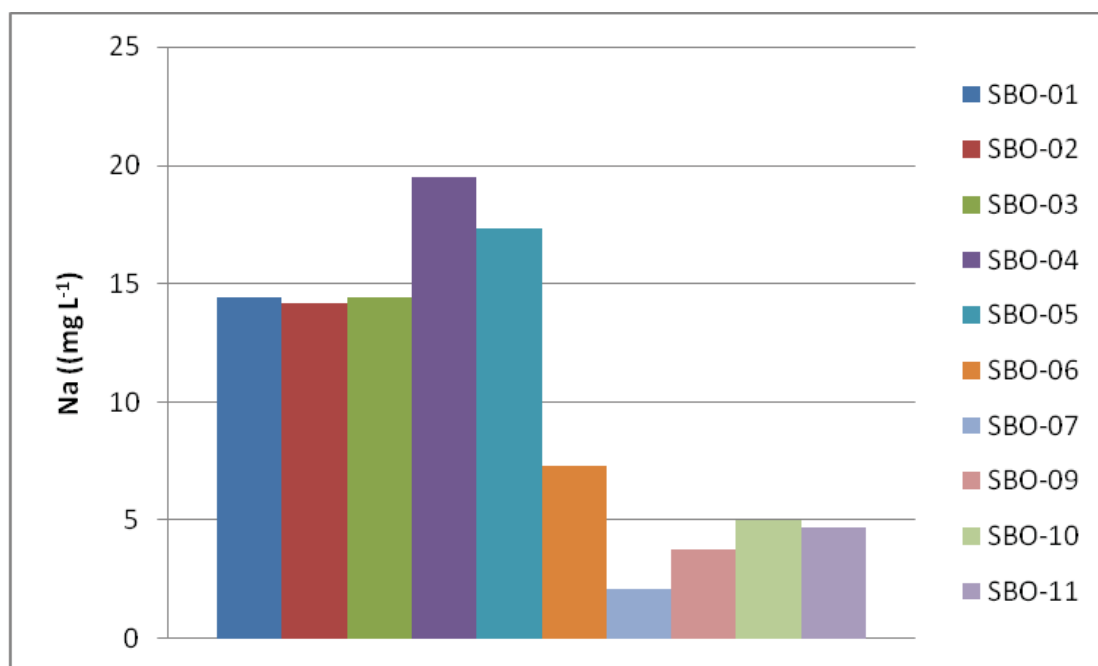


Figura 33: Variação da concentração de sódio (mg L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento no mês de janeiro.

6.2.8 Cálcio

O cálcio é um dos elementos mais abundantes na maioria das águas e rochas da Terra. Está presente, principalmente, nos minerais calcita, aragonita e dolomita, em rochas calcárias (CETESB, 2009). O magnésio também encontra-se presente em minerais carbonatados. Dessa forma, a maior parte do cálcio e do magnésio entra na água na forma de carbonato, por meio de lixiviação de minerais ou rochas.

As variações nas concentrações do cálcio foram pequenas ao longo dos meses

de coleta, como pode ser observado na Figura 34. Considerando-se os valores médios obtidos e respectivo desvio padrão (Anexo B), apenas é possível verificar uma concentração de cálcio mais elevada no ponto SOB-07 em relação as demais. Isto poderia justificar os maiores valores médios encontrados para o pH neste ponto.

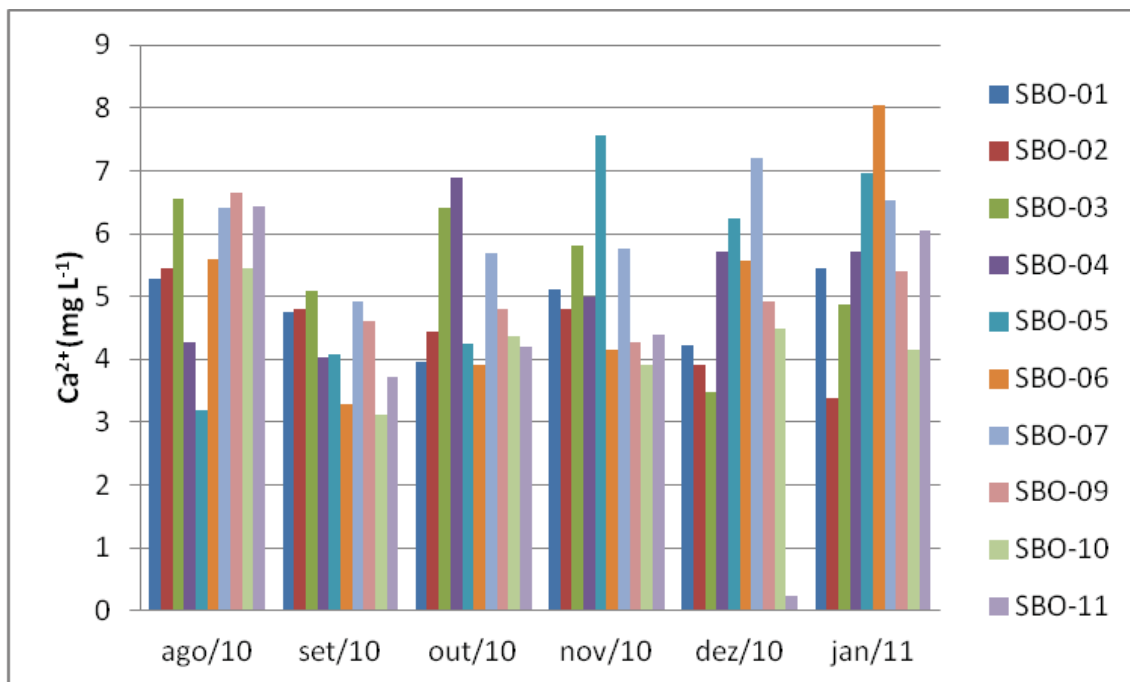


Figura 34: Variação da concentração de cálcio (mg L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

O cálcio se correlacionou positivamente com o magnésio na amostra SBO-02 (0,79) e com o bicarbonato na amostra SBO-10 (0,66), indicando possíveis incrementos destes elementos com os processos de dissolução e lixiviação nos solos, rochas e sedimentos.

6.2.9 Magnésio

De forma geral, as amostras SBO-09, SBO-10 e SBO-11, coletadas no Posto 3, exibiram concentração de magnésio menor do que as demais (Figura 35).

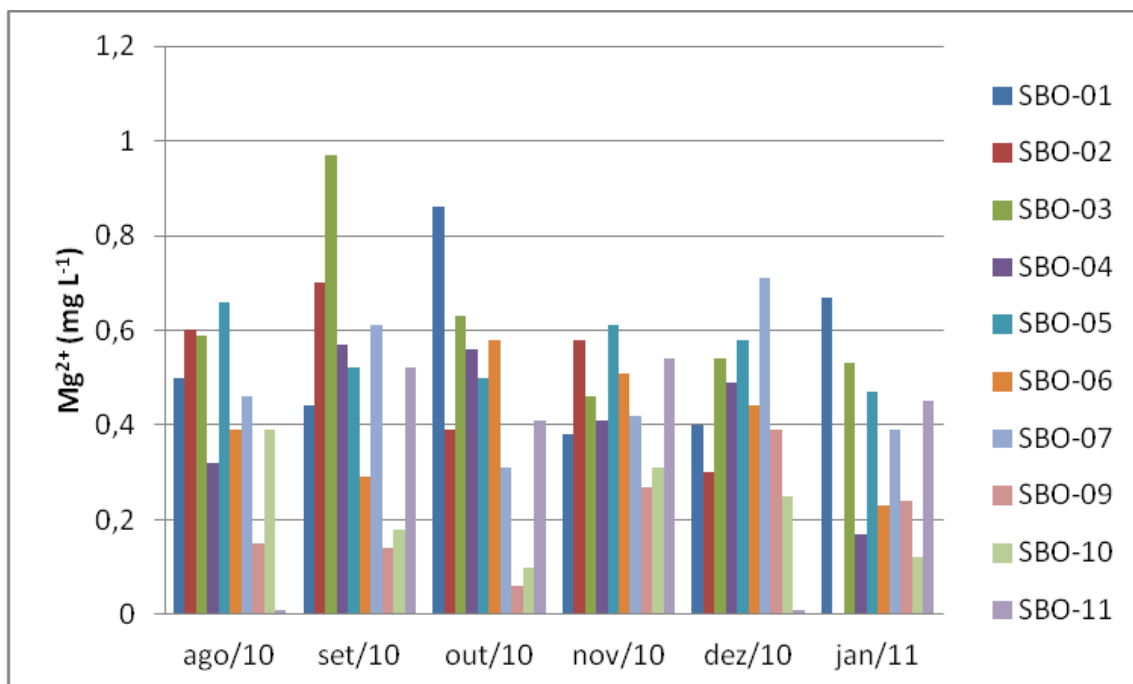


Figura 35: Variação da concentração de magnésio (mg L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

Não obstante as grandes variações ao longo dos meses, para algumas amostras é possível notar algumas tendências. Por exemplo, no ponto SBO-02, a concentração do cálcio tende a decrescer com o aumento da pluviosidade, ao passo que nos pontos SBO-06, SBO-07 e SBO-09 tende a ocorrer o oposto, sugerindo possível dissolução. Porém, a mesma tendência não é verificada para o magnésio.

6.2.10 Ferro

O ferro aparece principalmente em águas subterrâneas devido à dissolução de minerais contendo este elemento pela água saturada em gás. Confere cor e sabor à água e traz o problema do desenvolvimento de depósitos em canalizações e de ferro-bactérias, provocando a contaminação biológica da água na própria rede de distribuição (CETESB, 2009). A concentração limite de ferro na água aceitável para consumo humano é de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2004b), a qual foi excedido em alguns casos.

Foram verificadas anomalias na concentração de ferro para algumas amostras coletadas nos pontos SBO-06 e SBO-11 (Figura 36).

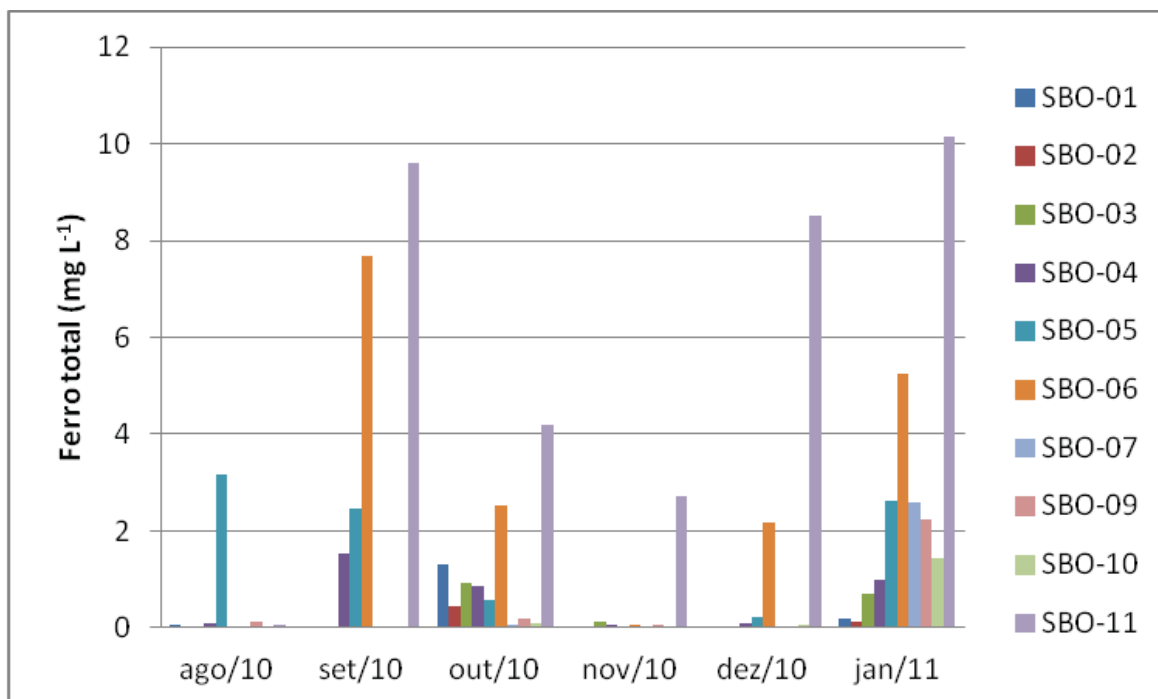


Figura 36: Variação da concentração de ferro (mg L^{-1}) na água dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

6.2.11 Cloreto

A Portaria nº 518 do Ministério da Saúde estabelece o valor máximo de 250 mg L^{-1} de cloreto na água potável como padrão de aceitação de consumo (BRASIL, 2004b), o qual não foi excedido para nenhuma amostra.

Diversos são os efluentes que apresentam concentrações de cloreto elevadas como os da indústria do petróleo, algumas indústrias farmacêuticas, curtumes, esgotos e aterros sanitários. Para as águas de abastecimento público, o cloreto de sódio é restritivo por provocar sabor salgado em concentrações da ordem de 250 mg L^{-1} , enquanto que no caso do cloreto de cálcio, o sabor só é perceptível em concentrações superiores a 1000 mg L^{-1} . O cloreto apresenta também influência nas características dos ecossistemas aquáticos naturais, por provocar alterações na pressão osmótica em células de microrganismos.

Na área amostrada, conforme a Figura 37, o cloreto exibiu maiores concentrações nas amostras do Posto 1, variando nos meses de coleta de $2,2 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto SBO-02 no mês de novembro de 2010) a $23,9 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto SBO-02 no mês de outubro de 2010). Nas amostras do Posto 3, as concentrações do elemento variaram entre $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto SBO-10 no mês de agosto de 2010) a $1,42 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto SBO-11 no mês de janeiro de 2011). No Posto 2 (ponto SBO-07), os valores

de cloreto estiveram entre 0,4 mg L⁻¹ (no mês de agosto de 2010) e 3,4 mg L⁻¹ (no mês de novembro).

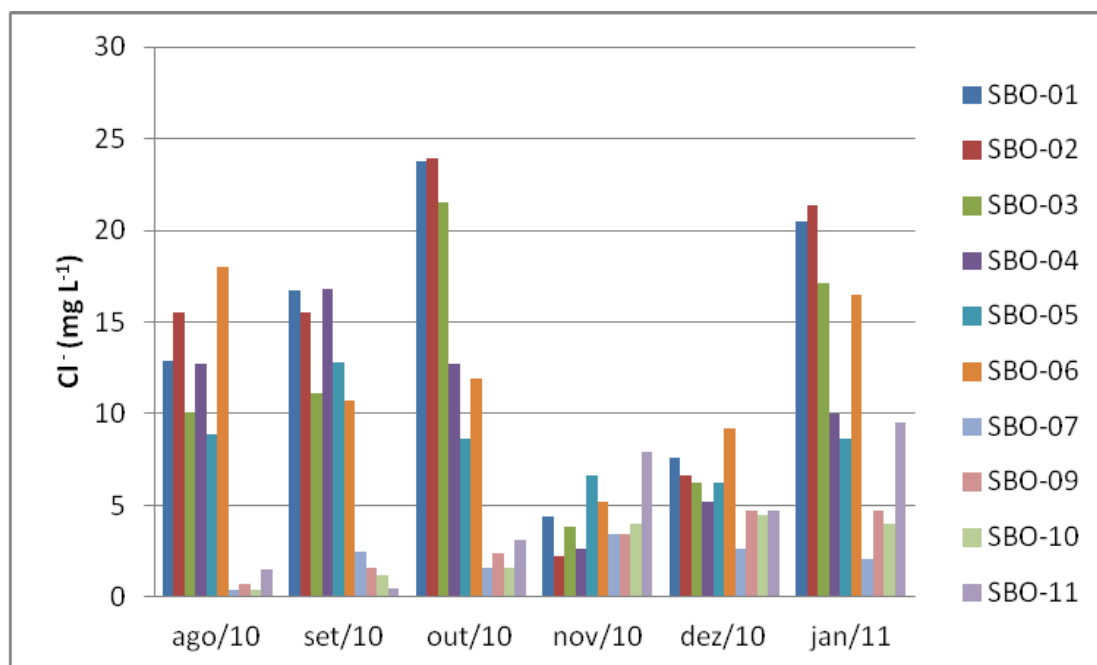


Figura 37: Variação da concentração de cloreto (mg L⁻¹) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

6.2.12 Alcalinidade

A alcalinidade é uma medida da capacidade de uma amostra em se comportar como uma base nas reações com prótons, ou então a capacidade da amostra de resistir à acidificação quando receber carga ácida (BAIRD, 2002). Em geral, a alcalinidade é o número de moles de prótons requeridos para titular-se um litro de amostra de água até o atingimento do ponto final.

É causada principalmente pela presença de hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, boratos, silicatos, fosfatos e ácidos orgânicos e, como parâmetro, pode ser usado para a medida da capacidade da água de manter a vida das plantas aquáticas (BAIRD, 2002).

A origem natural da alcalinidade está relacionada com dissolução de rochas e com a reação do gás carbônico na água. A unidade é expressa em mg L⁻¹ de CaCO₃. A alcalinidade, o pH e o teor de gás carbônico estão relacionados, segundo Braga *et al.* (2005):

1. pH < 9,4: presença de hidróxidos e carbonatos;
2. pH entre 8,3 e 9,4: presença de carbonatos e bicarbonatos;

3. pH entre 4,4 e 8,3: presença de bicarbonato.

O bicarbonato é um íon que não se oxida nem se reduz em águas naturais, podendo se precipitar facilmente na forma de bicarbonato de cálcio (CaCO_3).

Na faixa usual de pH, próxima à neutralidade, a maior contribuição para a alcalinidade é dos bicarbonatos. Nos pontos amostrados, não foi verificada presença de carbonato, apenas de bicarbonato, em concentrações, quando presente, que variaram de 4 mg L^{-1} (ponto SBO-11) a 79 mg L^{-1} (ponto SBO-04 no mês de agosto). Nos meses de setembro e outubro não foi possível detectar bicarbonato no ponto SBO-11 (Figura 38).

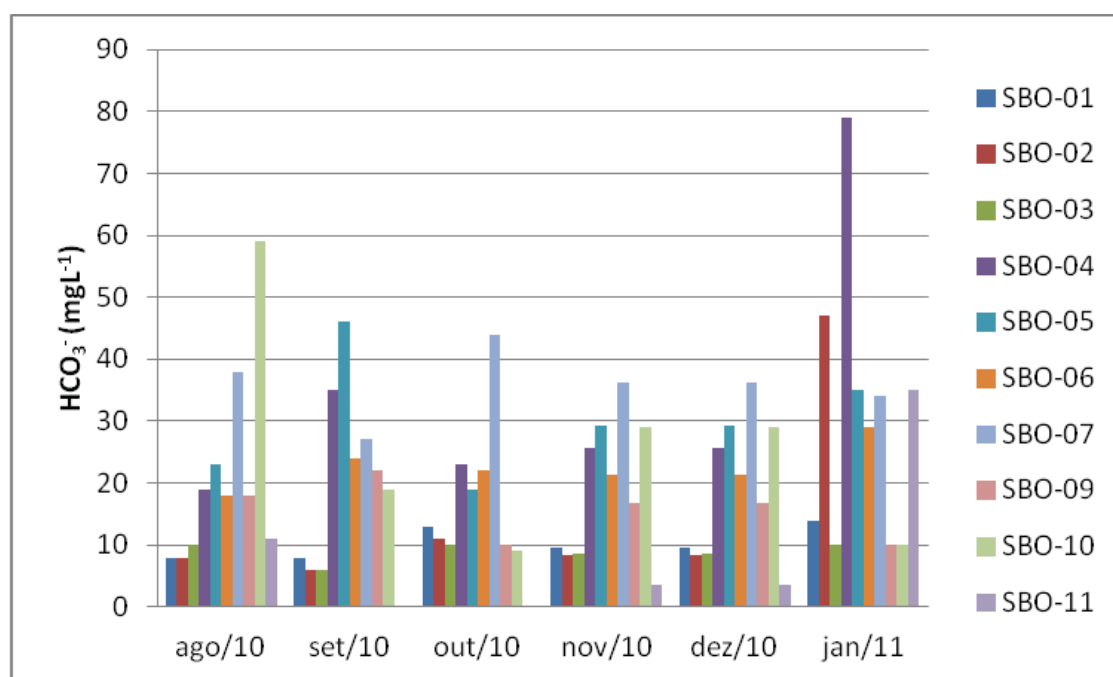


Figura 38: Variação da concentração de bicarbonato (mg L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

6.2.13 Fosfato

O fósforo pode se apresentar nas águas sob três formas diferentes. Os fosfatos orgânicos são a forma em que o fósforo compõe moléculas orgânicas, como a de um detergente, por exemplo. Os ortofosfatos são representados pelos radicais, que se combinam com cátions formando sais inorgânicos nas águas e os polifosfatos, ou fosfatos condensados, polímeros de ortofosfatos. Esta terceira forma não é muito importante nos estudos de controle de qualidade das águas, porque sofre hidrólise, convertendo-se rapidamente em ortofosfatos nas águas naturais (CETESB, 2009).

As concentrações de fosfato nas amostras geralmente variaram de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$

(ponto SBO-11) a $1,61 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto SBO-10). Verificam-se os menores valores do composto no mês de agosto, com exceção do ponto SBO-10, cujo valor ultrapassou a unidade, como pode ser visualizado na Figura 39.

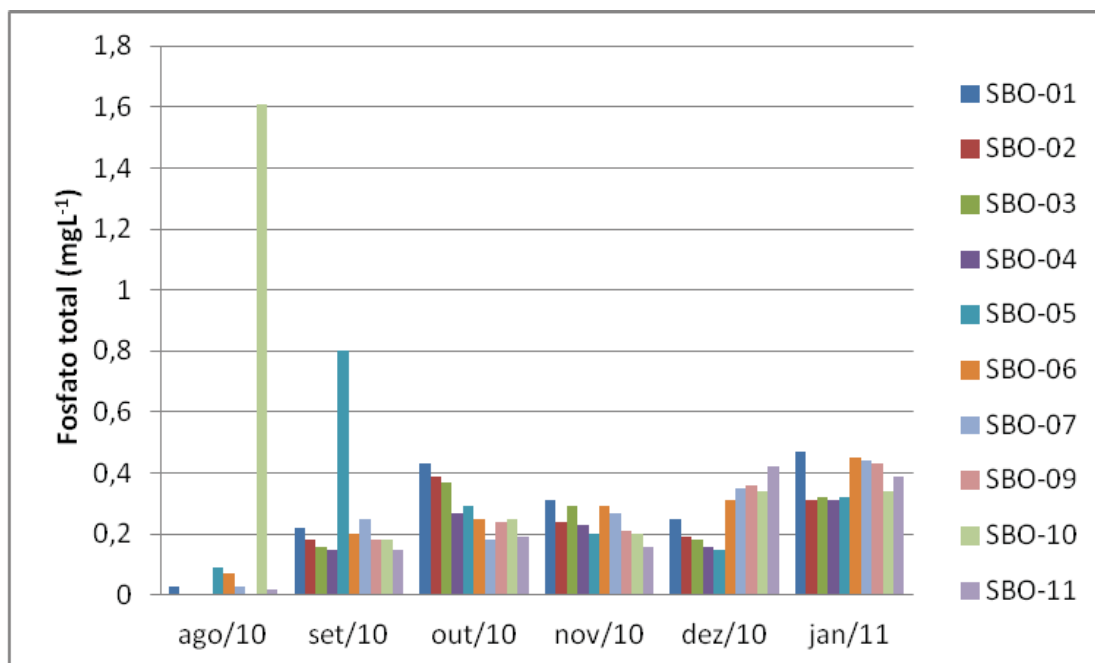


Figura 39: Variação da concentração de fosfato (mg L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

6.2.14 Sulfato

O sulfato é um dos íons mais abundantes na natureza. Em águas naturais, a fonte de sulfato ocorre através da dissolução de solos e rochas e pela oxidação de sulfeto (CETESB, 2009). Os sulfatos são sais geralmente solúveis e originam-se da oxidação do enxofre presente nas rochas e da lixiviação de compostos sulfatados como gipsita e anidrita. Nas águas subterrâneas os teores de sulfato são, geralmente, inferiores a 100 mg L^{-1} .

Para sulfato, baixos valores foram encontrados para o ponto SBO-04, enquanto que os pontos SBO-02 e SBO-07 exibiram os maiores valores médios desse ânion em comparação com os demais (Figura 40).

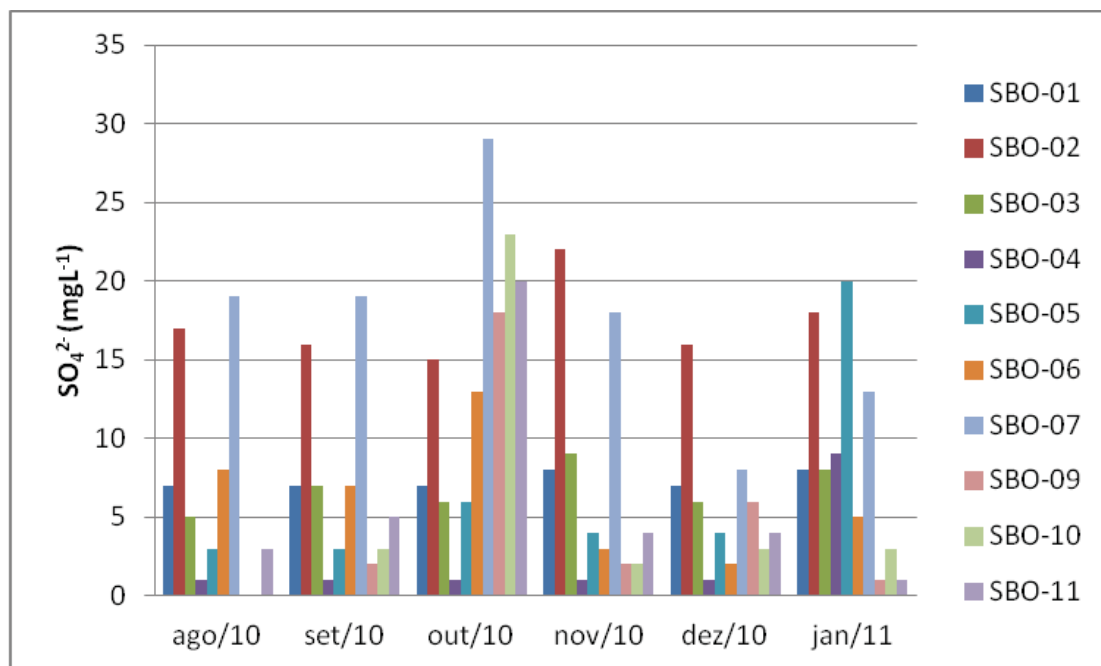


Figura 40: Variação da concentração de sulfato (mg L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

No mês de outubro, as concentrações de sulfato em vários pontos amostrados apresentaram acréscimo, exceto para os pontos SBO-01, SBO-02, SBO-03 e SBO-04. O ponto SBO-04 não sofreu variação na concentração do sulfato entre os meses de agosto a dezembro de 2010.

6.2.15 Nitrato

Os nitratos são tóxicos, causando uma doença chamada metahemoglobinemia (cianose) infantil, que é letal para crianças. Foram relatadas algumas correlações entre câncer gástrico e populações que ingeriam águas com altas concentrações de nitrato. O valor máximo permitido para o nitrato nas águas é de 10 mg L^{-1} . Em geral ocorre em baixos teores, representando o estágio final de oxidação da matéria orgânica e pode ser proveniente da atividade humana (esgotos, fossas sanitárias, depósitos de lixo, cemitérios etc) (CETESB, 2009). É prejudicial à saúde humana, entretanto, é um composto benéfico em atividades agrícolas. As águas subterrâneas apresentam teores da ordem de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ a 10 mg L^{-1} , podendo atingir 1.000 mg L^{-1} em águas poluídas.

As concentrações de nitrato nos pontos amostrados variaram de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ a $1,8 \text{ mg L}^{-1}$. Os pontos SBO-01, SBO-02, SBO-03, SBO-07, SBO-09 e SBO-10 apresentaram tendência de aumento da concentração de nitrato com o incremento

da pluviosidade (Figura 41). Os menores valores para nitrato foram encontrados para os pontos SBO-04 e SBO-05 (Anexo B).

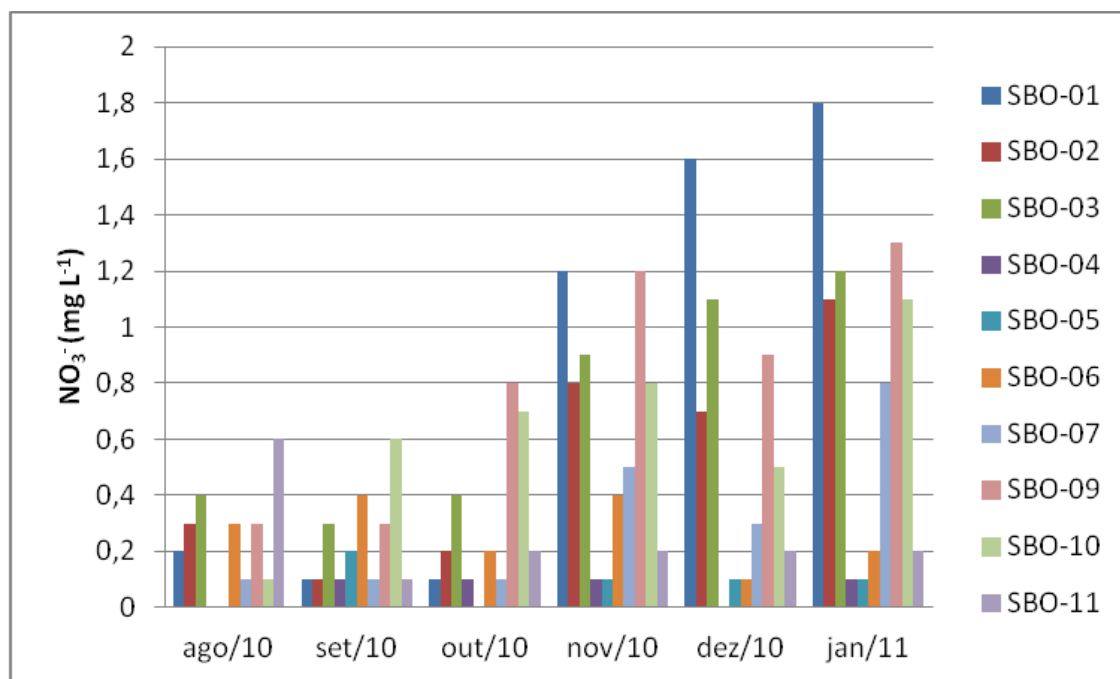


Figura 41: Variação da concentração de nitrato (mg L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

6.3 Características e classificação das águas de acordo com os cátions e ânions dissolvidos

No Posto 1, em todos os meses de amostragem, os valores dos cátions apresentaram concentrações que seguiram a ordem de $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, enquanto que os ânions apresentaram a ordem $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ nos meses de agosto, setembro, novembro, dezembro e janeiro e a ordem $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ no mês de outubro. No Posto 2, os valores dos cátions apresentaram concentrações que seguiram a ordem $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ no mês de outubro e a ordem de $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ nos demais meses. Os ânions exibiram a ordem $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ em todos os meses amostrados. No Posto 3, os valores dos cátions apresentaram concentrações de $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ em todos os meses de amostragem. Os ânions exibiram a ordem $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ nos meses de agosto e setembro, a ordem de $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ no mês de outubro e a ordem de $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ nos meses de novembro, dezembro e janeiro.

No Posto 1 as águas se apresentam potássicas, ao passo que no Posto 2 e no Posto 3 se apresentam mais cálcicas. Em todos os pontos as águas têm proporção de bicarbonato maior, variando no mês de outubro no Posto 2 e 3, quando se apresentaram mais cloretada e sulfatada, respectivamente.

A Tabela 12 sintetiza os valores das médias dos parâmetros em cada posto de combustível. Conforme indicam os dados, no geral, os parâmetros em cada posto não sofreram oscilações grandes ao longo dos seis meses de coleta.

A Figura 42 ilustra o diagrama de Piper construído com as concentrações obtidas no mês de janeiro de 2011, por meio do qual se verifica, de uma forma geral, que as águas tendem a ser mistas quanto aos cátions e ânions dissolvidos ou ligeiramente cálcicas em três pontos.

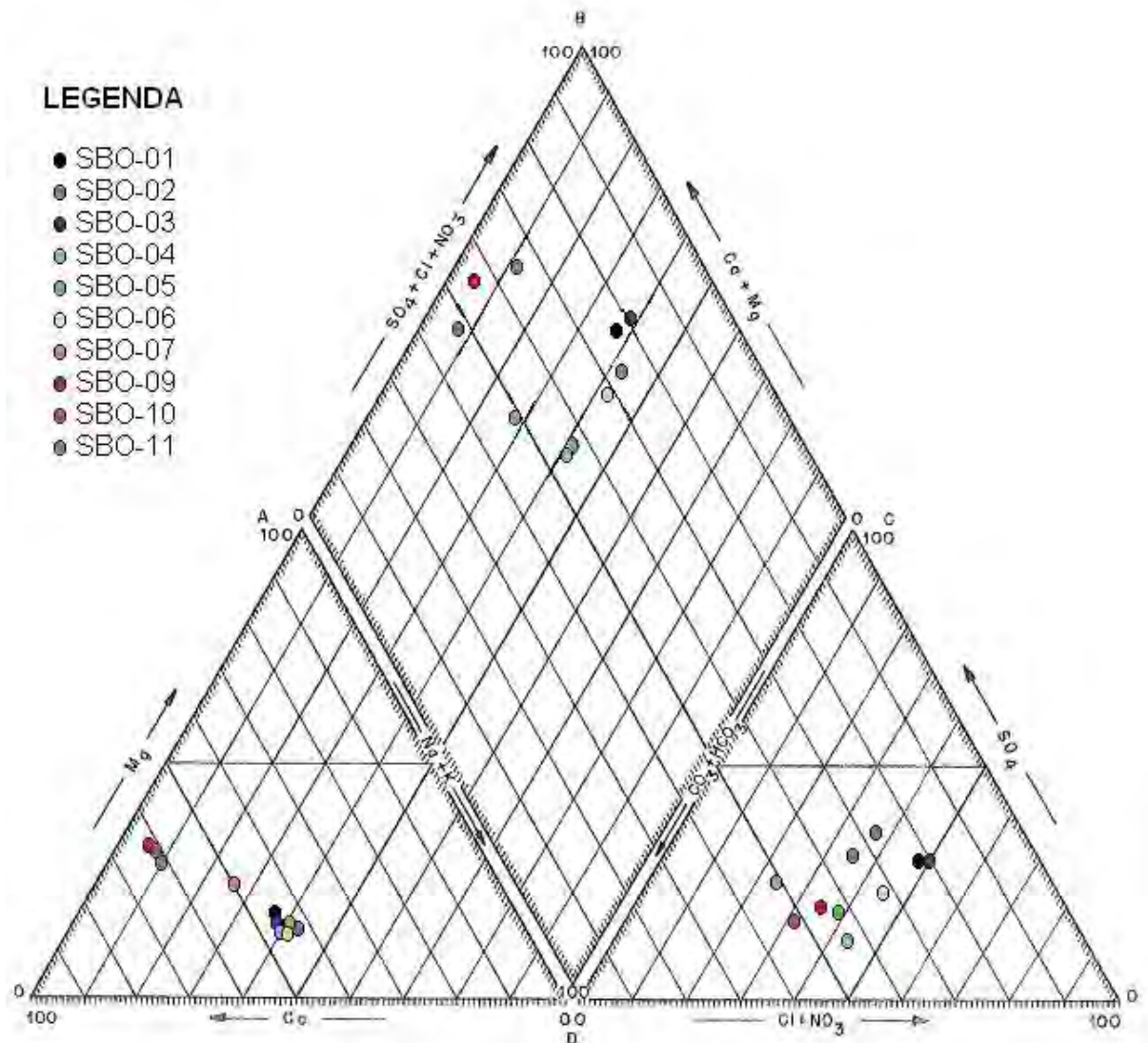


Figura 42: Diagrama de Piper (janeiro de 2011).

As médias da temperatura e OD obtidos sugerem homogeneidade de suas proporções na área de estudo, no contexto dos desvios padrões obtidos (Anexo B). Ainda considerando os desvios padrões, os pontos SBO-09 e SBO-10 exibem concentrações similares de magnésio, potássio, cloreto e nitrato. Já o sulfato nos pontos SBO-02 e SBO-07 exibiu média maior que nos demais, considerando o desvio padrão. O bicarbonato exibiu maiores valores médios nos pontos SBO-04, SBO-05, SBO-06 e SBO-07. Tais variações indicam que a hidroquímica não é a mesma nos poços de monitoramento.

Tabela 12: Médias dos parâmetros por ponto de amostragem nos três postos de combustíveis no período de coleta (agosto/2010 a janeiro/2011).

	Unidade	Posto 1										Posto 2			Posto 3		
		SBO-01	SBO-02	SBO-03	SBO-04	SBO-05	SBO-06	SBO-07	SBO-09	SBO-10	SBO-11						
T	°C	26,41	26,57	25,52	25,59	26,15	27,59	24,94	26,29	26,13	26,03						
pH	-	5,36	5,17	5,06	5,76	5,60	5,96	6,20	5,72	5,60	5,59						
OD	mgL ⁻¹	4,58	3,50	4,14	4,15	3,84	3,71	3,86	3,23	4,04	4,06						
Ca²⁺	mgL ⁻¹	4,80	4,46	5,36	5,28	5,38	5,10	6,08	5,11	4,25	4,18						
Mg²⁺	mgL ⁻¹	0,54	0,43	0,62	0,42	0,56	0,41	0,48	0,21	0,23	0,32						
Fe_{total}	mgL ⁻¹	0,27	0,13	0,44	0,60	1,51	3,53	0,46	0,44	0,33	5,87						
K⁺	mgL ⁻¹	13,12	15,11	14,51	15,92	15,66	16,42	6,34	0,48	0,44	0,80						
Ba²⁺	mgL ⁻¹	8,54	9,58	9,25	7,50	6,83	9,04	8,25	8,67	7,46	11,38						
SiO₂	mgL ⁻¹	9,45	7,07	8,88	7,42	5,48	7,05	7,42	8,32	8,80	13,23						
Cl⁻	mgL ⁻¹	14,32	14,18	11,63	10,00	8,62	11,92	2,10	2,92	2,62	4,53						
NO₃⁻	mgL ⁻¹	0,83	0,53	0,72	0,07	0,08	0,27	0,32	0,80	0,63	0,25						
SO₄²⁻	mgL ⁻¹	7,33	17,33	6,83	2,33	6,67	6,33	17,67	4,83	5,67	6,17						
HCO₃⁻	mgL ⁻¹	10,39	14,78	8,89	34,56	30,28	22,61	35,94	15,56	25,83	8,89						
PO₄³⁻	mgL ⁻¹	0,29	0,22	0,22	0,19	0,31	0,26	0,25	0,24	0,49	0,22						
²²²Rn	BqL ⁻¹	5,67	6,47	7,24	7,09	7,40	9,05	1,11	9,27	9,06	5,02						
²²⁶Ra	BqL ⁻¹	0,19	0,14	0,15	0,14	0,13	0,15	0,11	0,10	0,12	0,14						

6.4 BTEX

Os valores de BTEX analisados no mês de janeiro de 2011 encontram-se na Tabela 13. Os valores encontrados no Posto 3 (SBO-10 e SBO-11) são superiores aos determinados no Posto 1 (SBO-01 a SBO-06) e Posto 2 (SBO-07).

Tabela 13: Concentração de BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$) para as amostras coletadas em janeiro de 2011.

Amostra	Benzeno	Tolueno	m,p-xileno	O-xileno	xileno total ¹	etilbenzeno	BTEX Total ²
SBO-01	1,25	<LD	3,26	2,25	5,51	1,01	7,78
SBO-02	2,32	11,20	3,25	1,25	4,50	<LD	18,03
SBO-03	1,25	3,33	10,25	2,85	13,10	3,28	20,97
SBO-04	3,25	13,91	2,90	10,79	13,69	7,53	38,39
SBO-05	3,05	4,29	2,43	2,32	4,75	1,18	13,28
SBO-06	<LD	4,17	1,59	3,48	5,06	1,80	11,04
SBO-07	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
SBO-09	2,02	32,13	6,53	8,53	15,06	5,84	55,06
SBO-10	33,40	144,94	123,10	133,94	257,04	26,35	461,73
SBO-11	22,63	203,81	573,17	380,63	953,80	64,78	1245,03

LD: limite de detecção

1 – Os valores de xileno total para cada amostra equivalem às somas dos valores respectivos de m,p-xileno e o-xileno.

2 – Os valores de BTEX total para cada amostra equivalem às somas dos valores respectivos de benzeno, tolueno, m,p-xileno, o-xileno e etilbenzeno.

Nas Figuras 43 a 49 encontram-se os mapas de isovalores para os orgânicos no Posto 1. O benzeno apresentou maior concentração nos pontos SOB-04 e SOB-05. O tolueno apresentou as concentrações mais elevadas nos pontos SOB-02 e SOB-04. O etilbenzeno esteve mais concentrado no ponto SOB-04. O o-xileno esteve mais concentrado no ponto SOB-04 e o m,p-xileno no ponto SOB-03. Dessa forma, o xileno total esteve presente em maiores concentrações nos pontos SOB-03 e SOB-04. Por fim, o BTEX total esteve presente em maior concentração no ponto SOB-04. Esses dados indicam predominância dos poluentes nos pontos SOB-03 e SOB-04, o que pode ser explicado a partir do fluxo da água subterrânea, ilustrado na Figura 26.

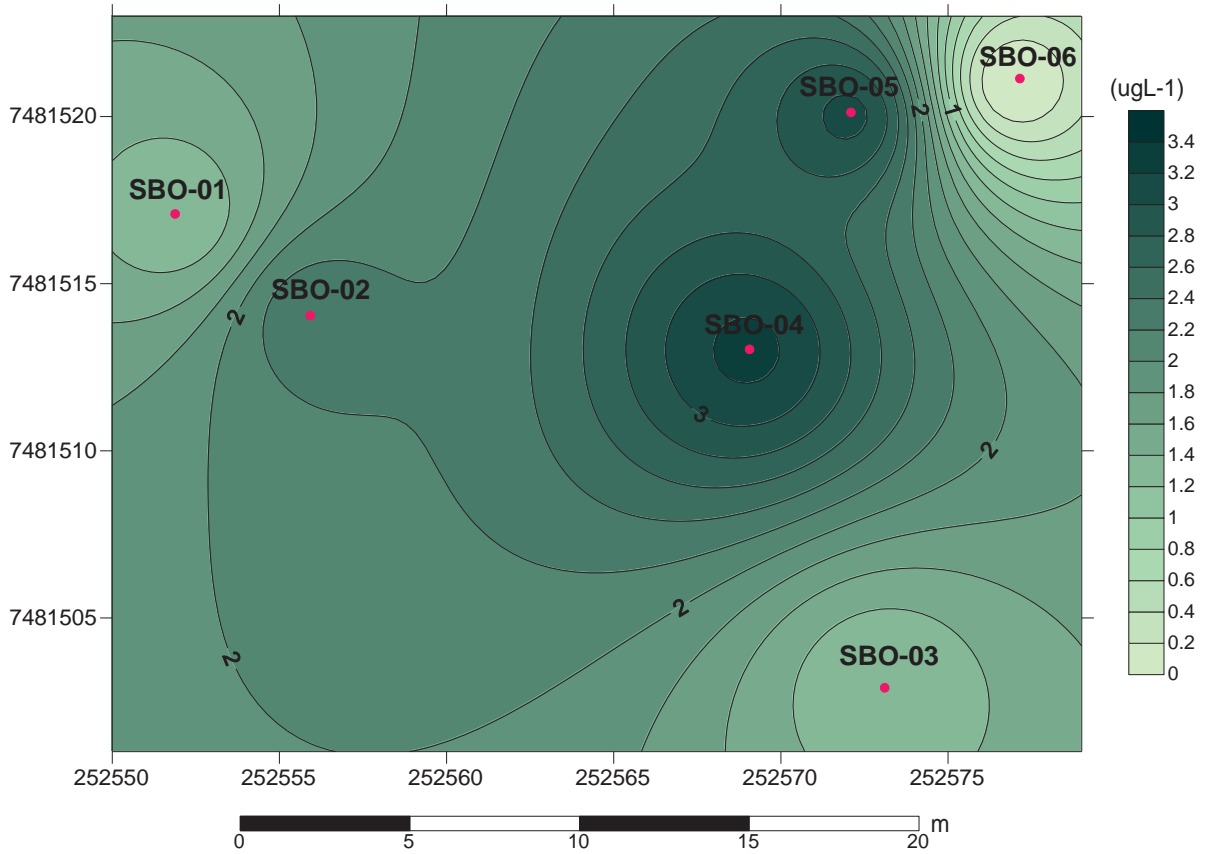


Figura 43: Mapa de isovalores do benzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$) no Posto 1.

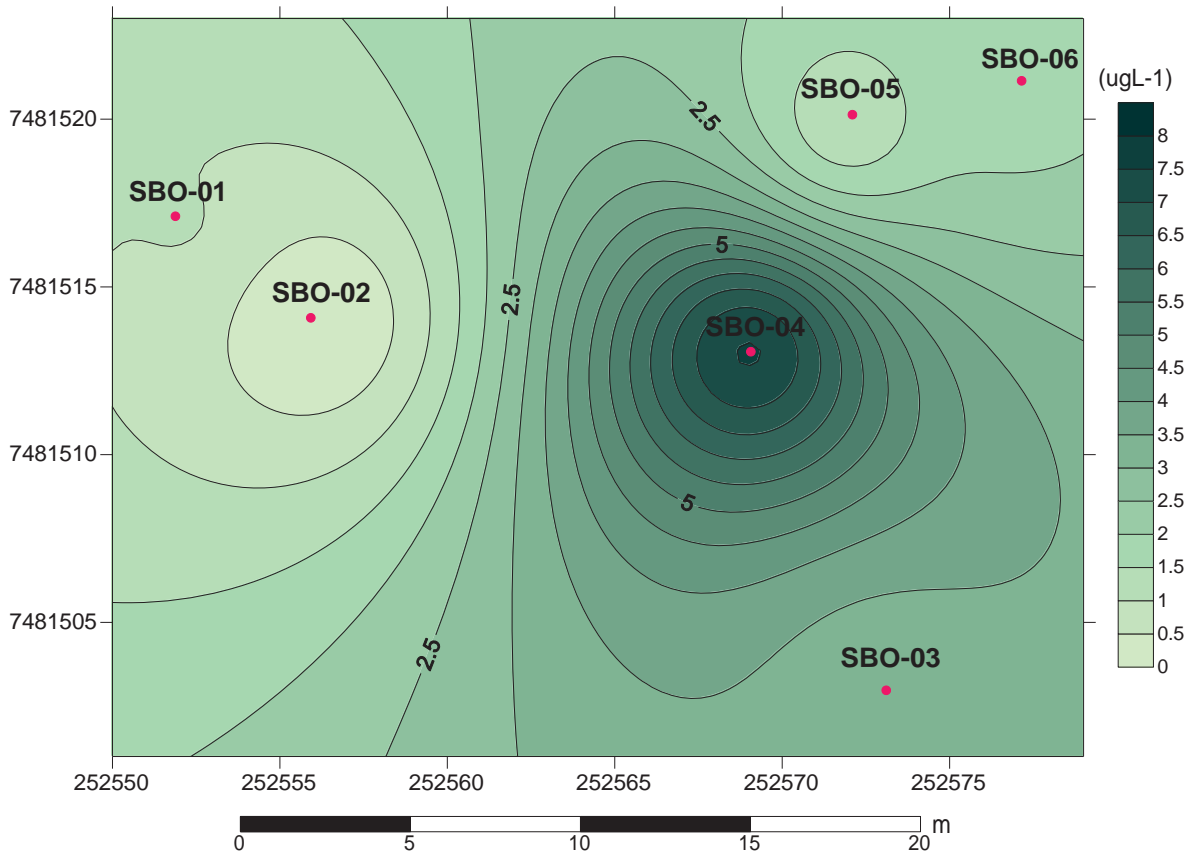


Figura 44: Mapa de isovalores do etilbenzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$) no Posto 1.

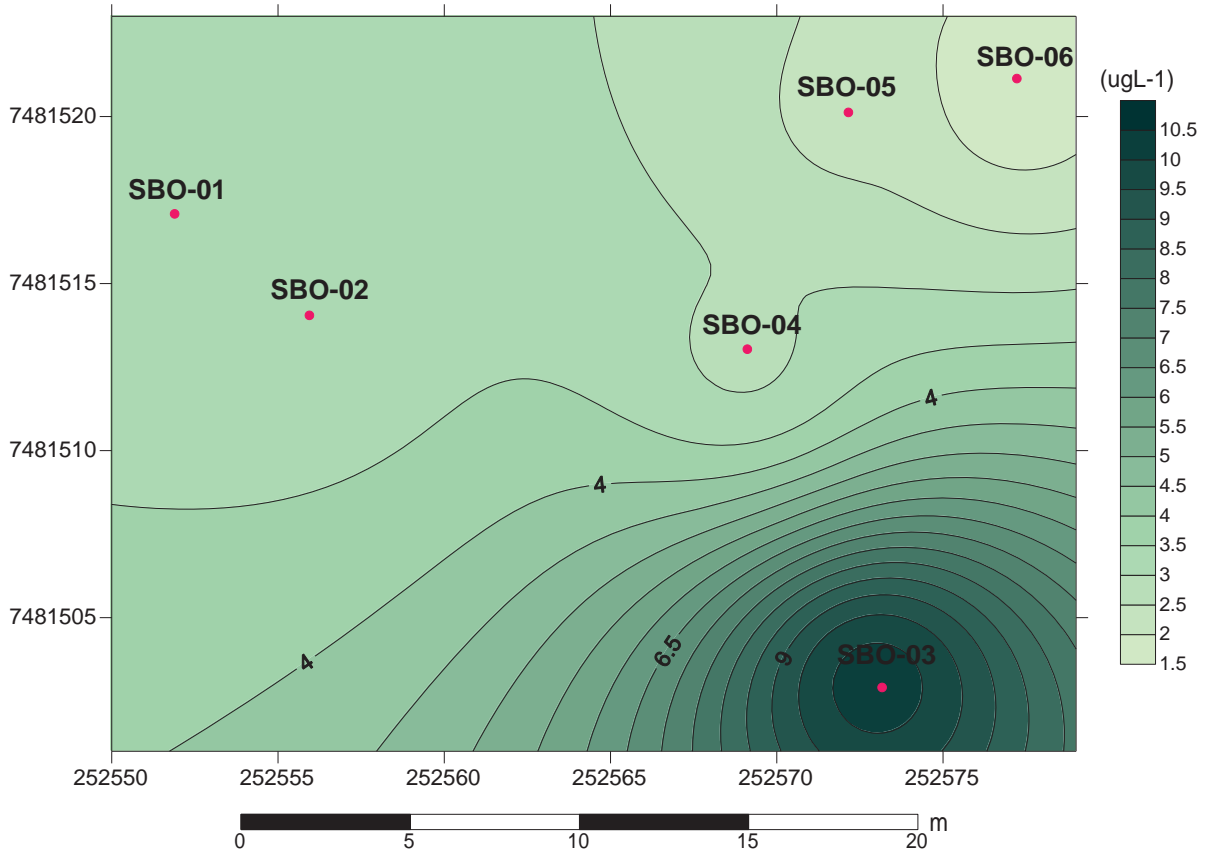


Figura 45: Mapa de isovalores do m,p-xileno ($\mu\text{g L}^{-1}$) no Posto 1.

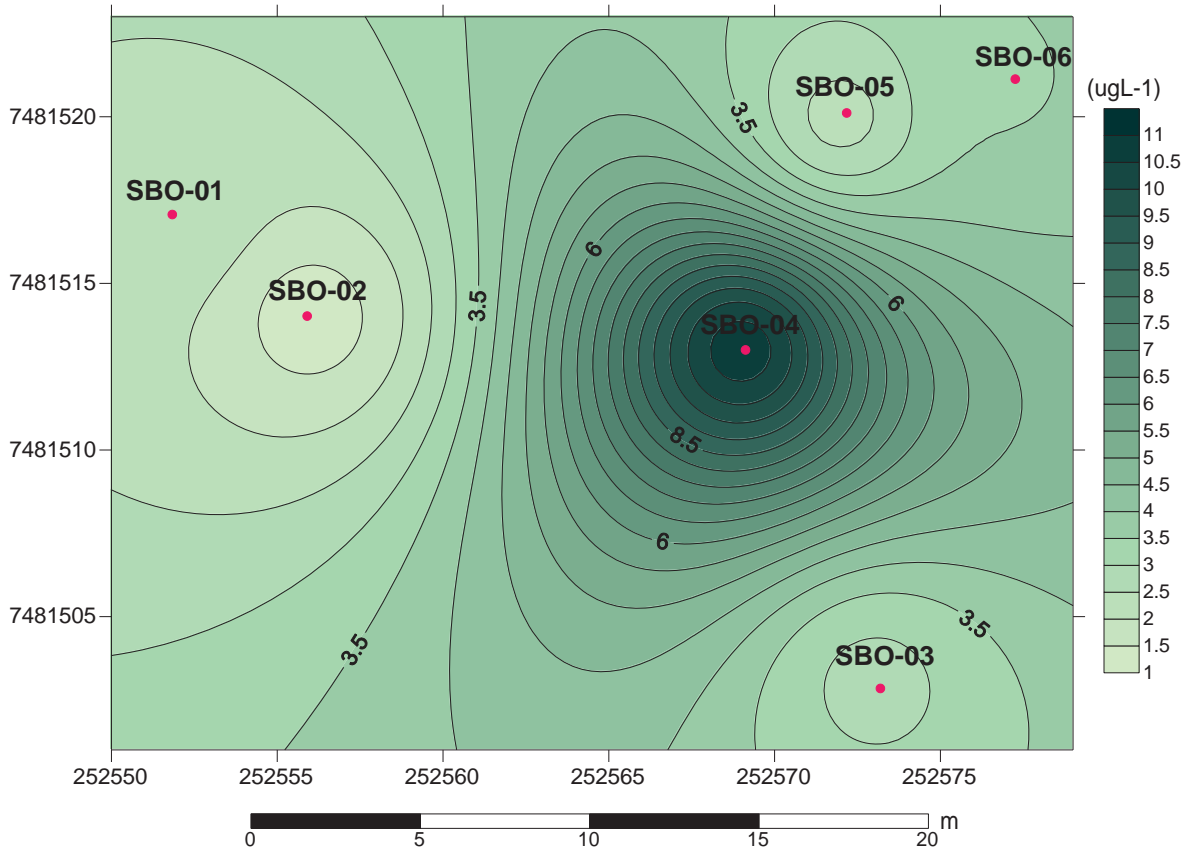


Figura 46: Mapa de isovalores do o-xileno ($\mu\text{g L}^{-1}$) no Posto 1.

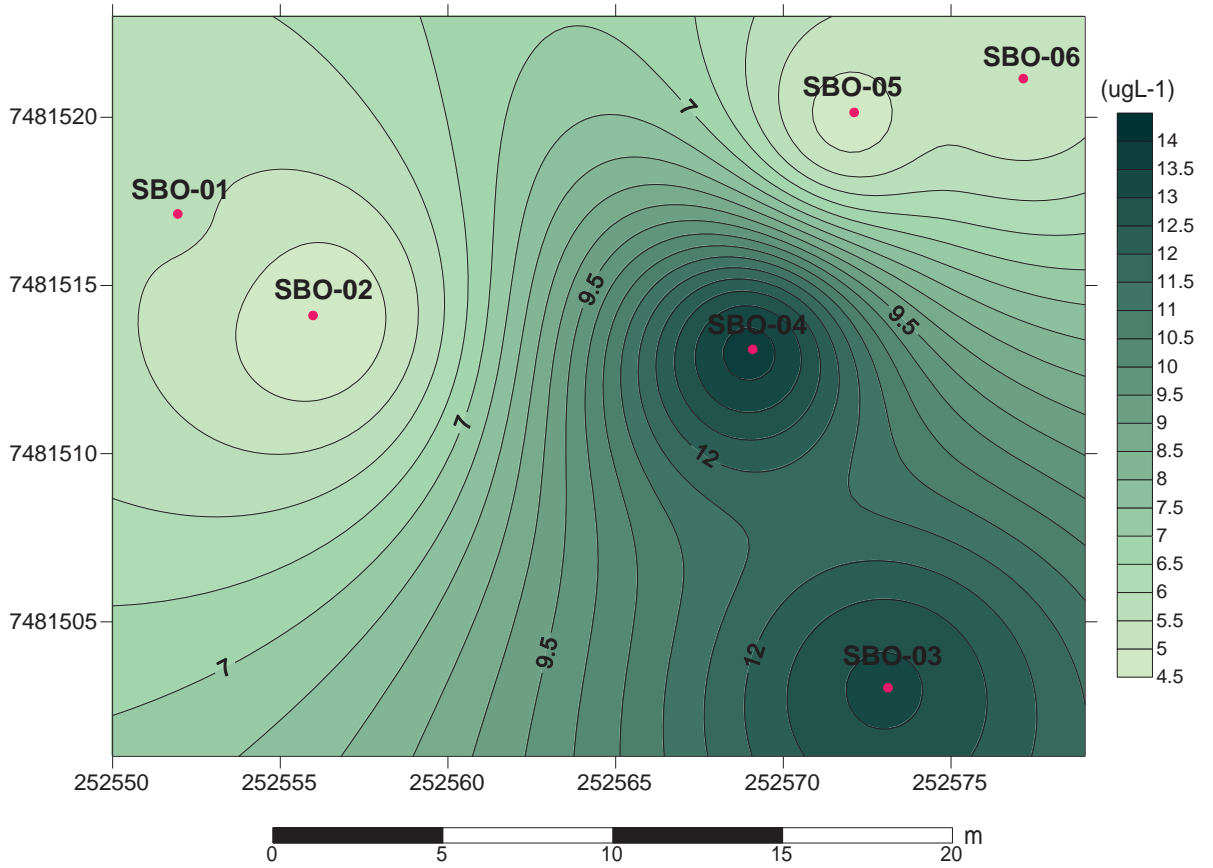


Figura 47: Mapa de isovalores do xileno total ($\mu\text{g L}^{-1}$) no Posto 1.

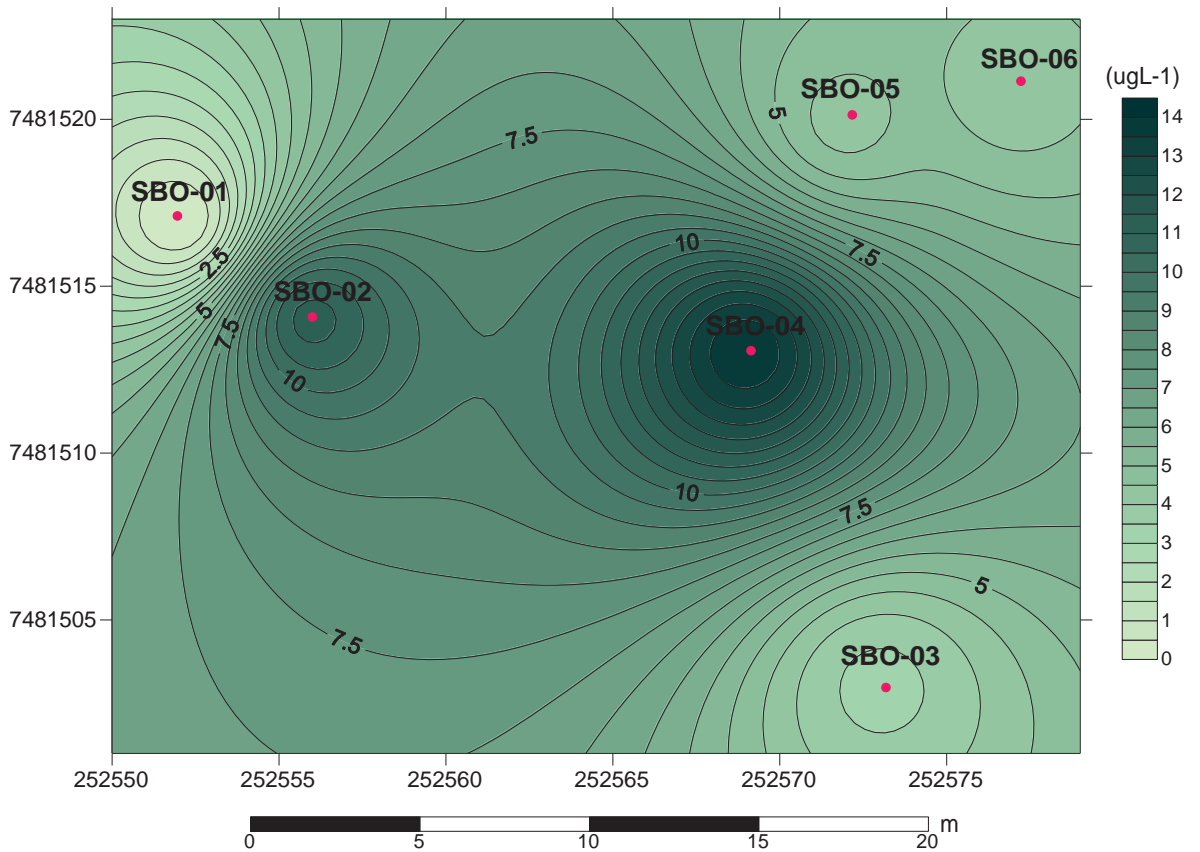


Figura 48: Mapa de isovalores do tolueno ($\mu\text{g L}^{-1}$) no Posto 1.

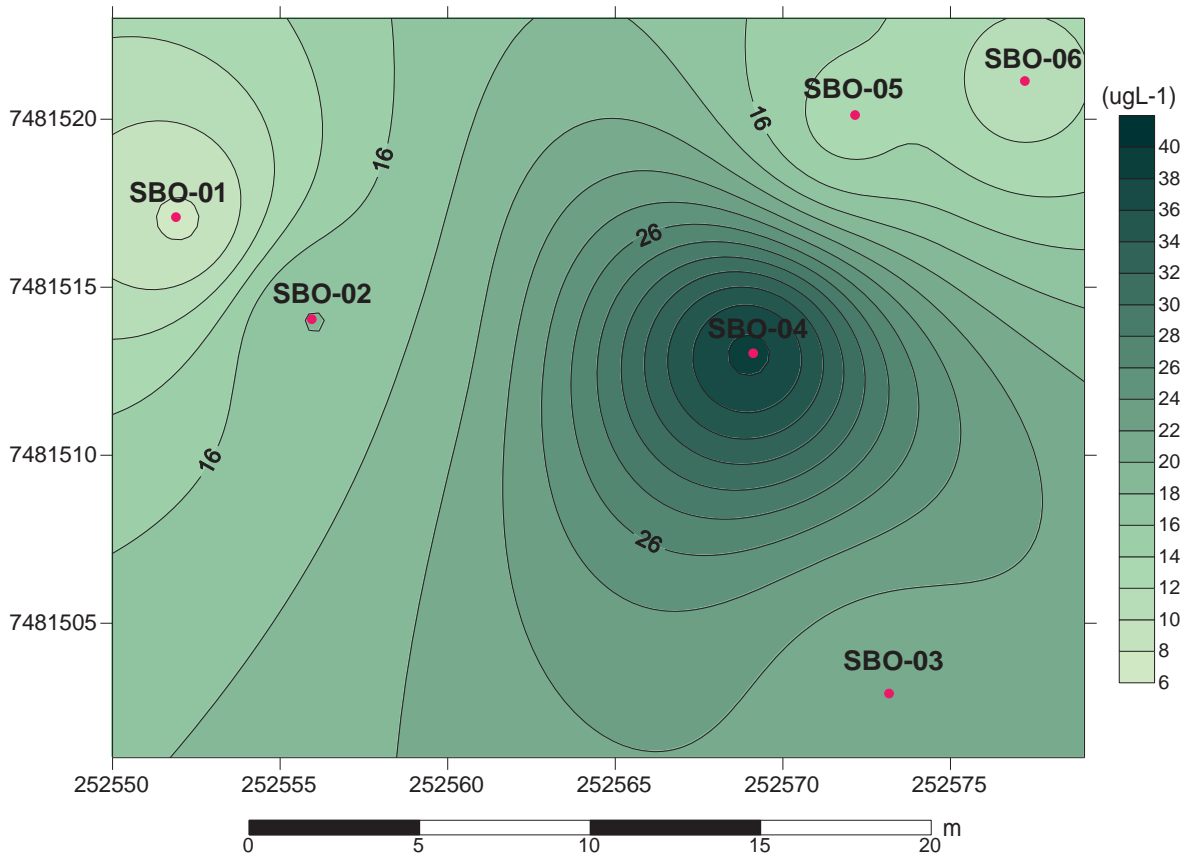


Figura 49: Mapa de isovalores do BTEX total ($\mu\text{g L}^{-1}$) no Posto 1.

No Posto 1, o tanque de querosene responsável pelo vazamento localiza-se entre os pontos SBO-05 e SBO-06. Com base no mapa potenciométrico da Figura 26, o ponto SBO-06 está localizado à jusante da área do vazamento de querosene, o ponto SBO-05 está localizado à montante desta, o ponto SBO-03 está localizado à montante do local de troca de óleo, o ponto SBO-01 está localizado à montante da área de lavagem dos veículos e o ponto SBO-02 está localizado à montante da área de abastecimento de combustíveis.

No mês de janeiro, em que foram analisados e constatadas as presenças de hidrocarbonetos na água subterrânea, as concentrações de BTEX nos pontos SBO-03, SBO-04 e SBO-05 foram maiores que aquelas encontradas no ponto SBO-06, localizado logo à jusante da área do vazamento.

Nota-se também que os BTEX seguiram o fluxo da água subterrânea, com tendência geral de diminuição da concentração dos hidrocarbonetos à montante da área-fonte da contaminação, movendo-se do ponto SBO-05 em direção aos pontos SBO-04 e SBO-03. Essa diminuição da concentração dos BTEX na área fonte do

vazamento pode ser atribuída a processos como advecção, diluição, dispersão, sorção, volatilização e também à biodegradação.

A Figura 49, em que é possível observar a maior concentração de BTEX total no ponto SBO-04, próximo ao tanque de gasolina comum, pode indicar que ocorreu um vazamento naquele ponto além daquele no tanque de querosene localizado entre os pontos SBO-05 e SBO-06.

6.5 Parâmetros radiométricos

6.5.1 ^{226}Ra

As concentrações da atividade do rádio variaram de $0,04 \text{ Bq L}^{-1}$ a $0,28 \text{ Bq L}^{-1}$ nos meses amostrados. As maiores concentrações ocorreram no mês de setembro, havendo exceções como no ponto SBO-03, que apresentou em janeiro de 2011 o valor mais elevado durante todo o período (Figura 50).

No período seco, a média da concentração da atividade é de $0,16 \text{ Bq L}^{-1}$, enquanto que no período chuvoso é de $0,12 \text{ Bq L}^{-1}$. Quando se considera o desvio padrão, não há diferença relacionada com a sazonalidade.

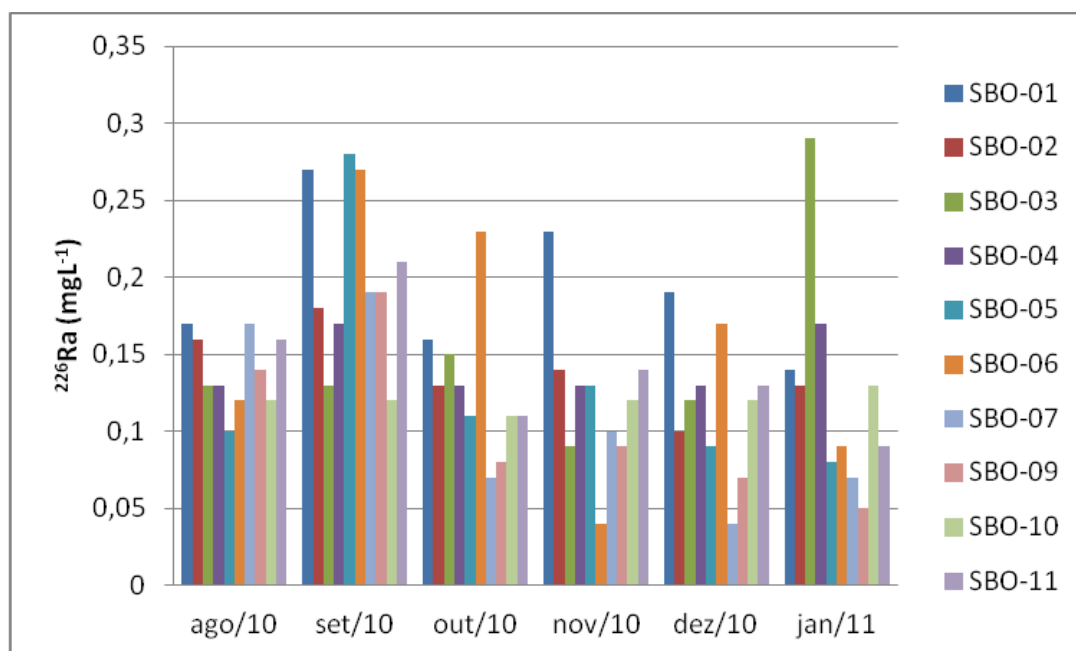


Figura 50: Variação da concentração de rádio (Bq L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

No período de coleta, correlações significativas entre rádio e bário foram

encontradas nos pontos SBO-03 (-0,72) e SBO-10 (0,66). Estes elementos estão normalmente associados, por serem elementos da mesma família da tabela periódica e apresentarem características e comportamentos similares, porém, no ponto SBO-03 isto não se verifica.

Correlação direta entre rádio e cloreto foi encontrada no ponto SBO-05 (0,82), talvez relacionada com a facilidade de complexação entre esses constituintes. Segundo Bonotto (2004b), águas com elevada salinidade, que ocorrem tipicamente em bacias produtoras de óleo e gás, são portadoras de quantidades consideráveis de rádio e radônio.

A média dos valores de rádio analisado nas dez amostras no período de agosto de 2010 a janeiro de 2011 foi maior ($0,20 \text{ BqL}^{-1}$) no mês de setembro, cuja pluviosidade foi a menor do período. A média do radônio foi maior também no mês de setembro ($9,00 \text{ BqL}^{-1}$). Isso pode ser decorrente dos processos de interação entre água e rocha durante a infiltração de água nos meses anteriores, que pode ter solubilizado materiais. Por outro lado, as menores médias do rádio ($0,12 \text{ BqL}^{-1}$) foram verificadas nos meses de maior pluviosidade, dezembro de 2010 e janeiro de 2011. Tal fato pode ser atribuído a possível diluição do rádio por conta de um maior volume de água infiltrada neste período no aquífero.

O mapa de isovalores para o rádio no Posto 1 pode ser visualizado na Figura 51.

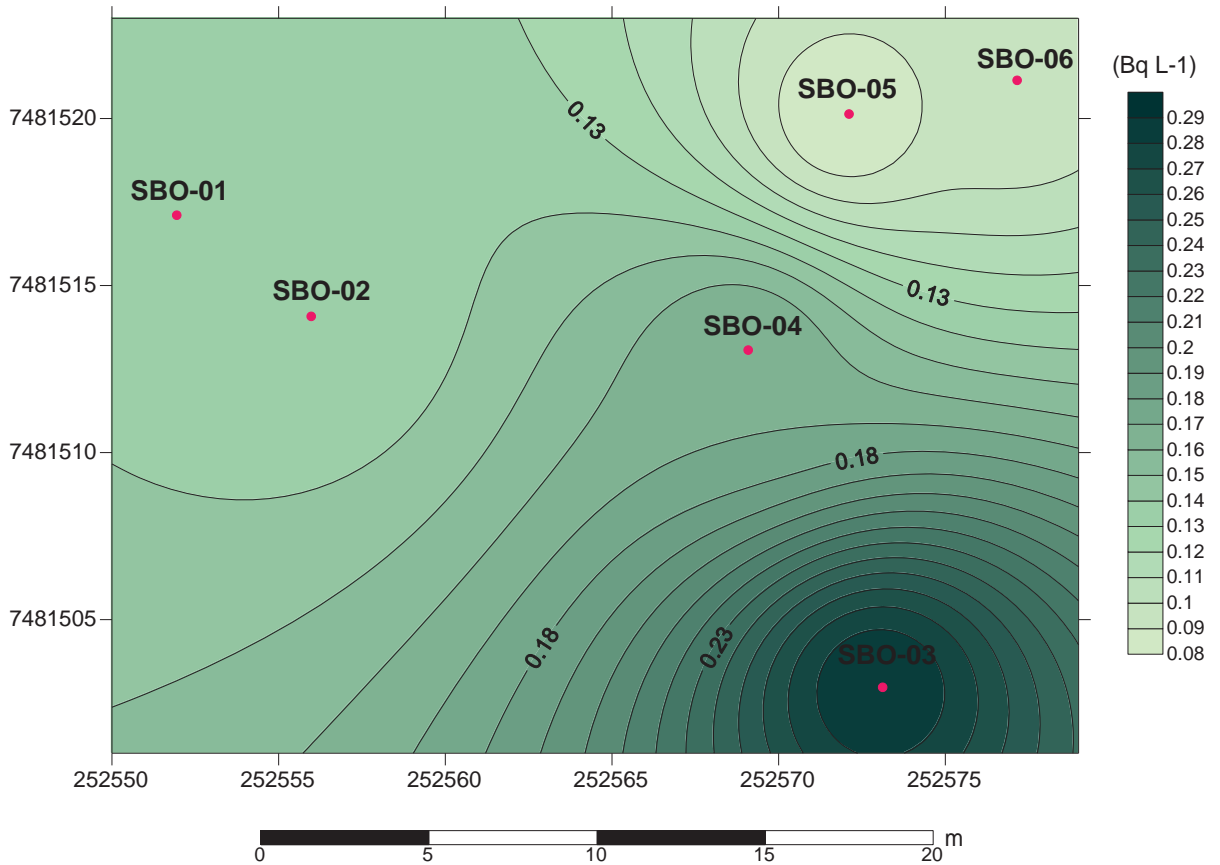


Figura 51: Mapa de isovalores do rádio (Bq L⁻¹) no Posto 1.

6.5.2 ²²²Rn

As concentrações da atividade do radônio nos pontos amostrados variaram de 1,53 Bq L⁻¹ (ponto SBO-03 no mês de dezembro de 2010) a 13,55 Bq L⁻¹ (ponto SBO-03 no mês de agosto).

As menores atividades de radônio ocorreram para o ponto SBO-07 em todo o período de amostragem (Figura 52). A média da concentração da atividade do radônio no período seco é de 7,24 Bq L⁻¹, ao passo que a média no período chuvoso é de 6,23 Bq L⁻¹.

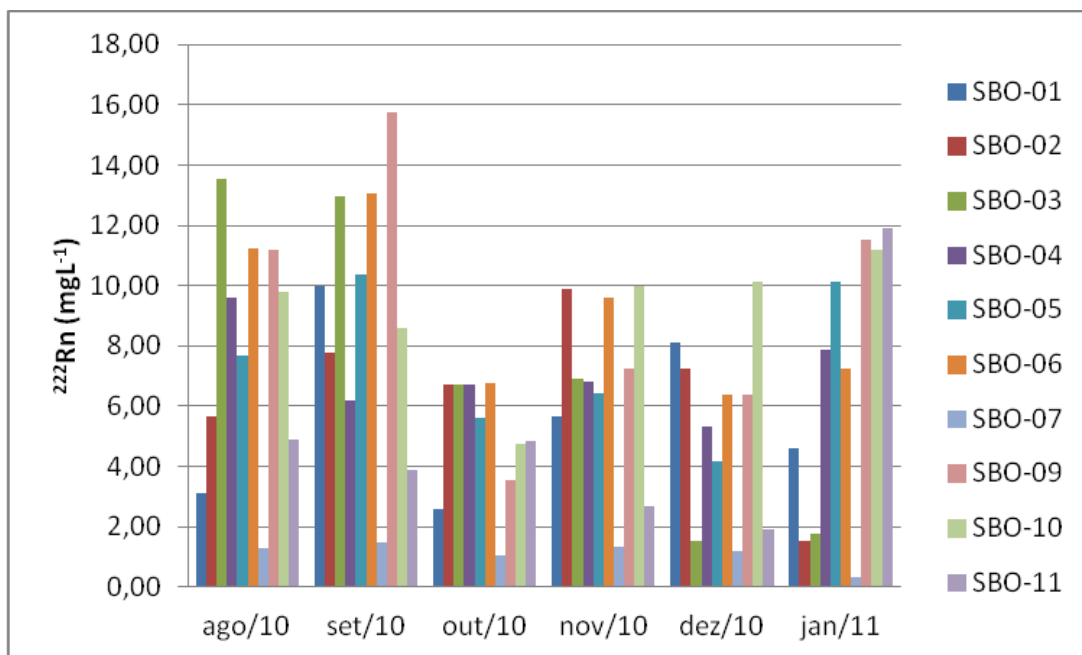


Figura 52: Variação da concentração de radônio (Bq L^{-1}) nas águas dos poços de monitoramento entre os meses de agosto/2010 e janeiro/2011.

O radônio se correlacionou significativamente com o rádio nos pontos SBO-01 (0,77), SBO-09 (0,67) e SBO-10 (0,65), indicando relação direta entre pai e filho.

As Figuras 53 a 55 ilustram a relação entre o rádio e o radônio nos pontos em que a correlação foi significativa.

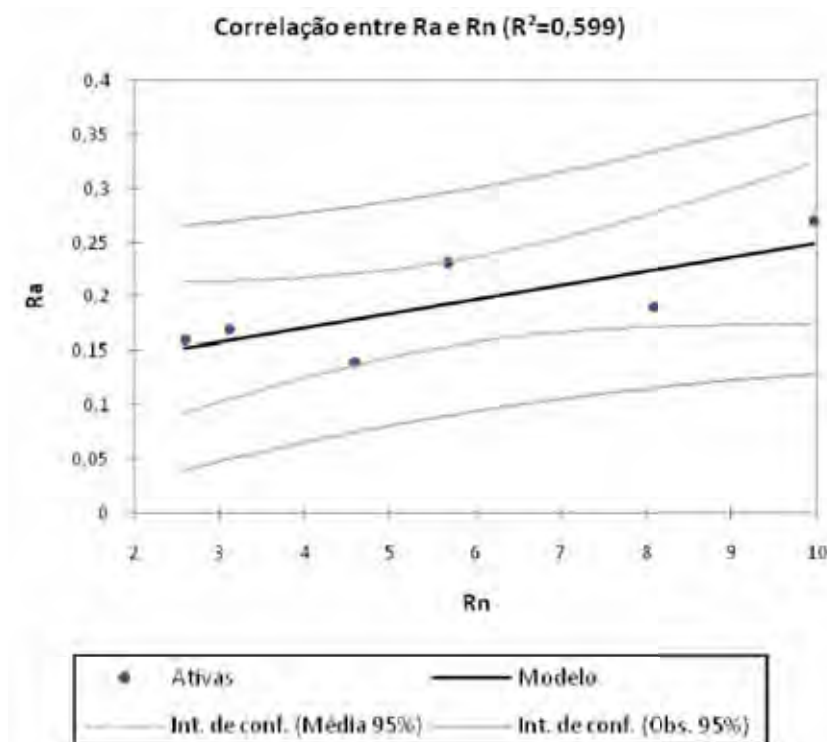


Figura 53: Variação do ^{226}Ra em função do ^{222}Rn (Bq L^{-1}) no ponto SBO-01.

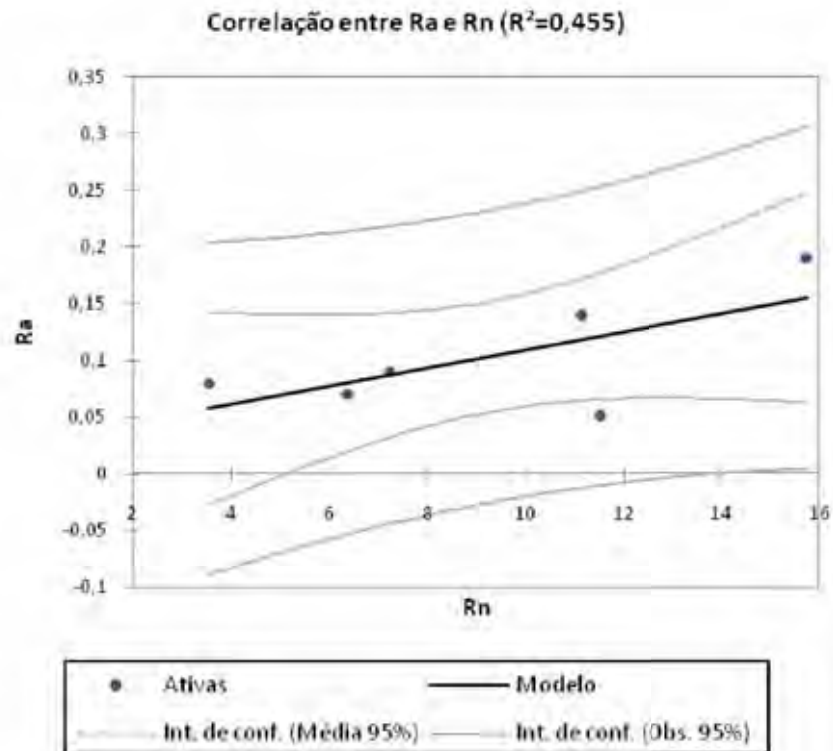


Figura 54: Variação do ^{226}Ra em função do ^{222}Rn (Bq L^{-1}) no ponto SBO-09.

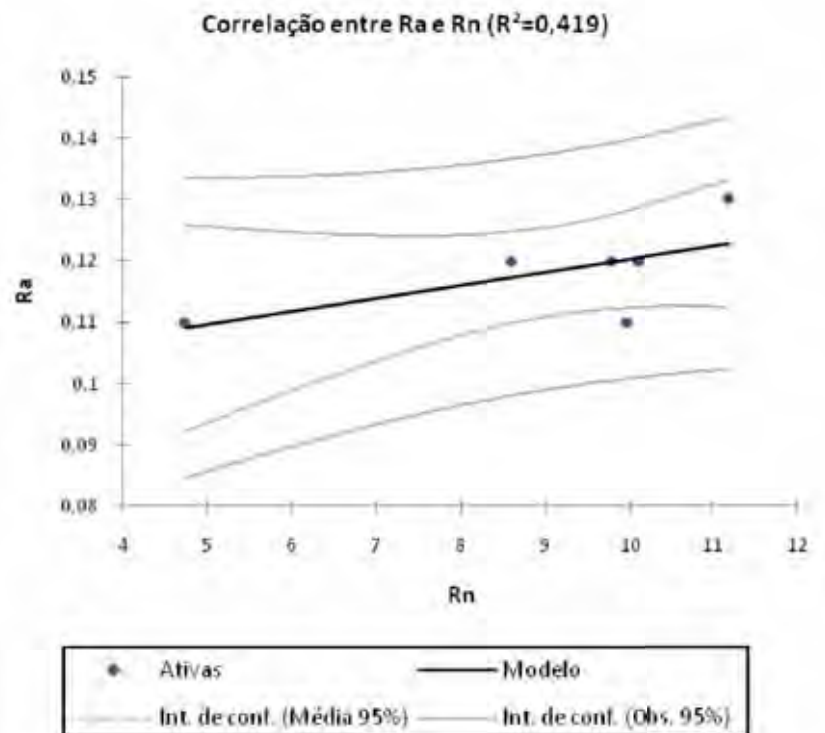


Figura 55: Variação do ^{226}Ra em função do ^{222}Rn (Bq L^{-1}) no ponto SBO-10.

Com a temperatura, o radônio se correlacionou significativamente no ponto SBO-05 (-0,68), indicando menor solubilização do gás na medida em que a temperatura aumenta.

O teor do radônio é diretamente proporcional à extensão da superfície de contato entre a água e os grãos minerais. Ao comparar-se os valores das atividades médias do radônio (Tabela 11) no período de agosto de 2010 a janeiro de 2011 com a granulometria segundo a descrição do perfil de cada ponto (Figuras 15 a 21), é possível observar que as atividades do radônio foram mais elevadas nos pontos SBO-04 (7,09 BqL⁻¹) e SBO-05 (7,40 BqL⁻¹), cujo material que armazena a água é solo argiloso, até a profundidade de 6 metros, e nos pontos SBO-03 (7,24 BqL⁻¹) e SBO-06 (9,05 BqL⁻¹), cujos perfis são constituídos por solo siltoso até a profundidade de 8,6 metros. O menor valor médio de radônio foi verificado no ponto SBO-07 (1,11 BqL⁻¹), cujo perfil é constituído por solo areno siltoso até a profundidade de 4 metros. Nos demais pontos, SBO-01 (5,67 BqL⁻¹) e SBO-02 (6,47 BqL⁻¹), cujas litologias são, respectivamente, solo siltoso até 7 metros e solo siltoso até 5 metros, as atividades do radônio no período de amostragem foram intermediárias. Isto indica que, de forma geral, a atividade do radônio é maior em material cuja granulometria é menor (solo argiloso < solo siltoso < solo arenoso) e cuja profundidade da camada que armazena a água é maior. Exceções foram o ponto SBO-06, com a maior atividade do radônio sendo o solo siltoso, porém com profundidades elevadas, o que pode contribuir para um maior acúmulo de radônio nas águas subterrâneas naquele local, e o ponto SBO-04 que, apesar do solo ser argiloso, apresentou atividade de radônio intermediária, o que pode ser explicado pela profundidade da camada do solo ser pequena, 6 metros.

O mapa de isovalores do radônio no Posto 1 pode ser visualizado na Figura 56.

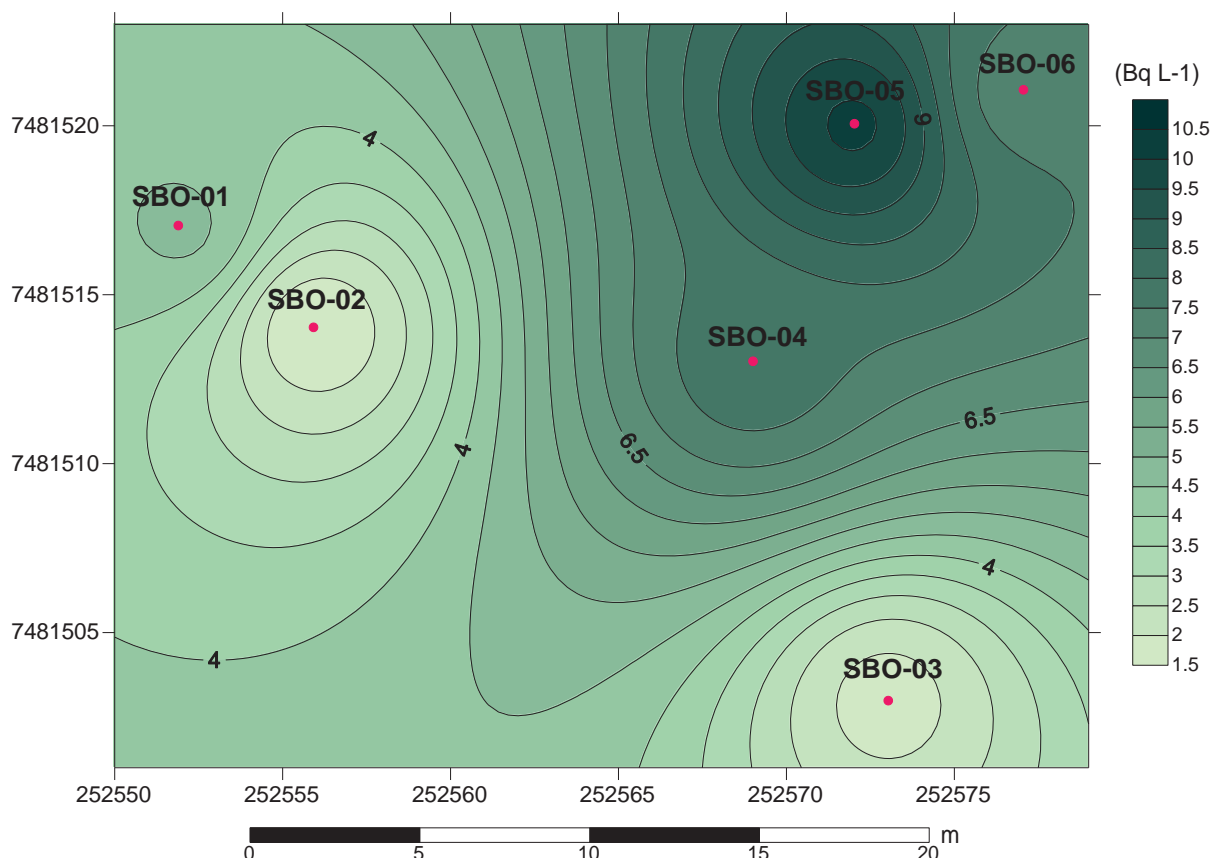


Figura 56: Mapa de isovalores do radônio (Bq L^{-1}) no Posto 1.

É possível notar que as maiores concentrações do radônio foram encontradas próximas ao ponto SBO-05, local em que ocorreu o vazamento de querosene no ano de 1994 e cujas concentrações de BTEX foram também elevadas.

6.6 Alterações antrópicas na química das águas subterrâneas

Apesar dos vazamentos de querosene e óleo diesel terem ocorrido, respectivamente, nos Postos 1 e 2, no ano de 1994, hidrocarbonetos dissolvidos foram detectados nos monitoramentos realizados entre agosto de 2010 e janeiro de 2011. Isto indica que hidrocarbonetos retidos ou adsorvidos no solo representam uma fonte constante de contaminação, uma vez que, nos Postos mencionados, hidrocarbonetos foram detectados nos solos em sondagens realizadas na sequência da contaminação (ÁGUA MARINHA, 2009; WATERLOO, 1999).

As concentrações de BTEX foram excedidas em alguns pontos quanto aos limites máximos publicados na Lista de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2005) e na Resolução Conama nº

420 (BRASIL, 2009), como foi o caso do benzeno nos pontos SBO-10 ($33,40 \mu\text{g L}^{-1}$) e SBO-11 ($22,63 \mu\text{g L}^{-1}$) e do xileno no ponto SBO-11 ($953,80 \mu\text{g L}^{-1}$), cujos valores de intervenção são, respectivamente, $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $500 \mu\text{g L}^{-1}$.

Comparando-se os valores de BTEX com as doses tóxicas estipuladas pela Portaria nº 1469 de 2000, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2000b), as águas nos pontos SBO-10 e SBO-11 apresentam-se fora do padrão para consumo, por conterem benzeno (pontos SBO-10 e SBO-11, com concentrações respectivas de $33,40 \mu\text{g L}^{-1}$ e $22,63 \mu\text{g L}^{-1}$), tolueno (ponto SBO-11, com concentração de $203,81 \mu\text{g L}^{-1}$) e xileno (ponto SBO-11, com concentração de $953,80 \mu\text{g L}^{-1}$) acima dos valores permitidos, que são, respectivamente, $5 \mu\text{g L}^{-1}$ para o benzeno, $170 \mu\text{g L}^{-1}$ para o tolueno, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ para o etilbenzeno e $300 \mu\text{g L}^{-1}$ para o xileno.

Valores acima dos limites máximos permitidos pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) e dos valores de interferência sugeridos pela Resolução Conama nº 420 (BRASIL, 2009) e pela Lista de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas publicados pela CETESB (2005) foram encontrados para o alumínio, bário e ferro.

Ainda que não se faça uso dessas águas para abastecimento público, esses resultados sugerem que a sua qualidade encontra-se imprópria ao consumo humano e que são necessárias medidas de intervenção na área para a remediação da contaminação, além dos processos de remediação natural que ocorrem.

Na coleta do mês de janeiro de 2011, as concentrações de bicarbonato variaram de $10,0 \text{mgL}^{-1}$ a $79,0 \text{mgL}^{-1}$, com média de $30,30 \text{mgL}^{-1}$; as concentrações de sulfato variaram de 1mgL^{-1} a 20mgL^{-1} , com média de $8,6 \text{mgL}^{-1}$; as concentrações de nitrato variaram de $0,10 \text{mgL}^{-1}$ a $1,80 \text{mgL}^{-1}$, com média de $0,79 \text{mgL}^{-1}$; as concentrações de fosfato variaram de $0,31 \text{mgL}^{-1}$ a $0,47 \text{mgL}^{-1}$, com média de $0,38 \text{mgL}^{-1}$ e as concentrações de oxigênio dissolvido variaram de $3,23 \text{mgL}^{-1}$ a $4,58 \text{mgL}^{-1}$.

As Figuras 57 a 61 ilustram a distribuição de sulfato, fosfato, nitrato, bicarbonato e oxigênio dissolvido nas águas subterrâneas do Posto 1 no mês de janeiro de 2011. Embora o nitrato, o fosfato e o OD não apresentaram correlação significativa com os orgânicos dissolvidos, é possível notar que o nitrato e fosfato apresentaram-se em menores concentrações próximo aos pontos SBO-05 e SBO-06, ou seja, nos locais em que a concentração dos contaminantes foi elevada. O

mesmo pode ser observado com o sulfato, cujas menores concentrações podem ser verificadas próximas ao ponto SBO-06, SBO-04 e SBO-03.

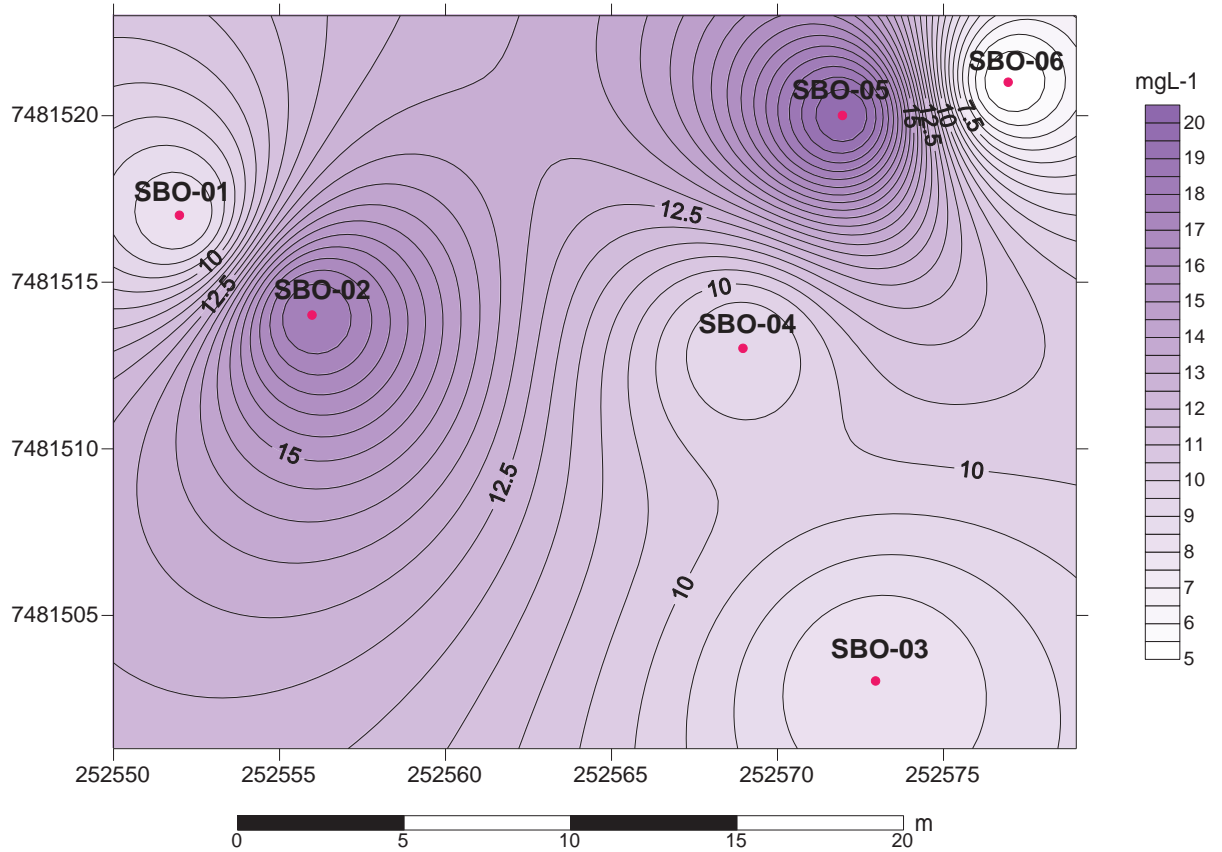


Figura 57: Mapa de isovalores do sulfato (mg L^{-1}) no Posto 1.

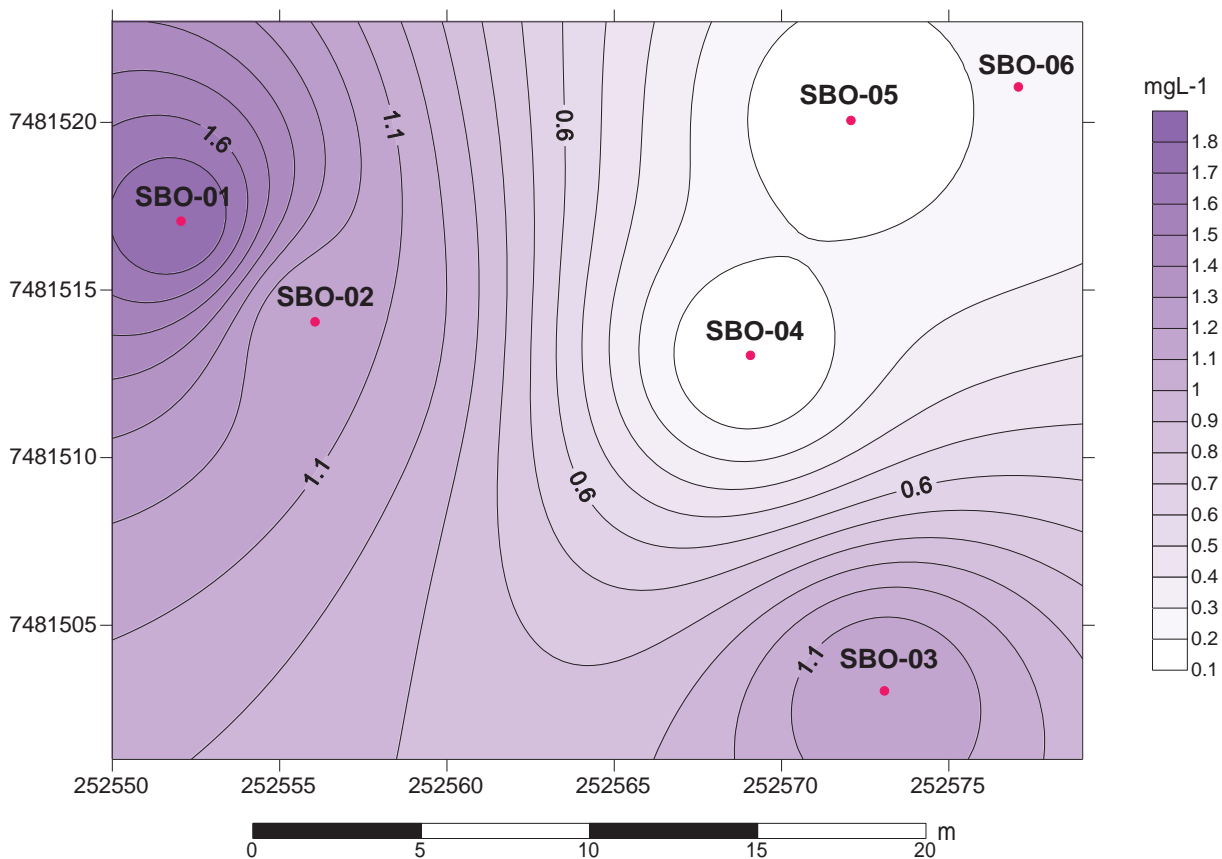


Figura 58: Mapa de isovalores do nitrato (mg L^{-1}) no Posto 1.

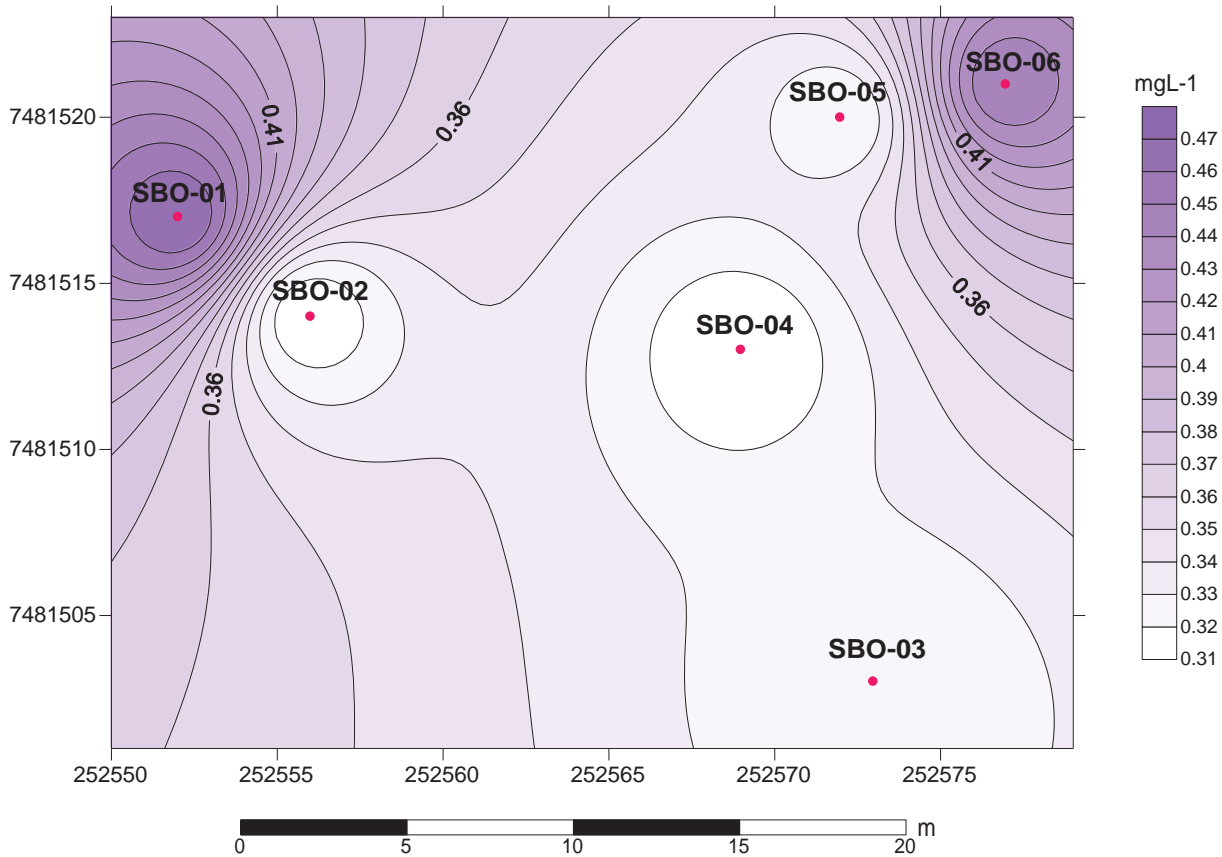


Figura 59: Mapa de isovalores do fosfato (mg L^{-1}) no Posto 1.

O fósforo atua como um fator limitante à biodegradação, pois encontra-se em proporções menores que os demais macronutrientes nas águas subterrâneas. Tal fato pode explicar as baixas concentrações do fósforo numa área maior que as limitadas pelas máximas concentrações dos hidrocarbonetos (Figura 59).

O oxigênio dissolvido, bastante usado pelas bactérias em seu metabolismo, apresentou, curiosamente, mínimas concentrações próximos ao ponto SBO-02. Neste ponto, as concentrações de benzeno e tolueno, especificamente, foram bastante elevadas, o que pode explicar o déficit em oxigênio dissolvido na área.

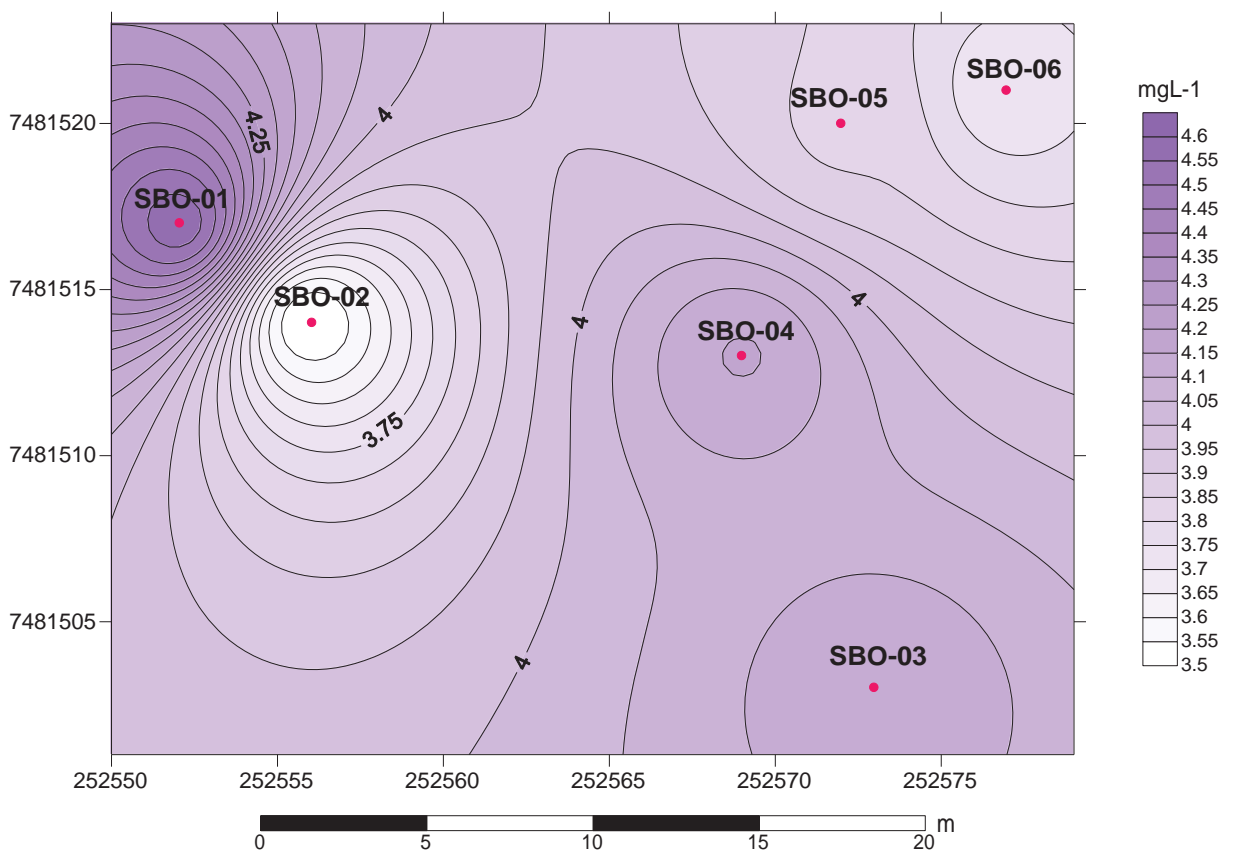


Figura 60: Mapa de isovalores do OD (mg L⁻¹) no Posto 1.

O bicarbonato apresentou comportamento distinto, cujas concentrações apresentaram-se mais elevadas na região do ponto SBO-04. Como nesta área a proporção de BTEX totais é mais elevada, pode estar ocorrendo lá processos mais intensos de biodegradação com a conseqüente liberação de gás carbônico no meio, como produto dos processos aeróbios das bactérias.

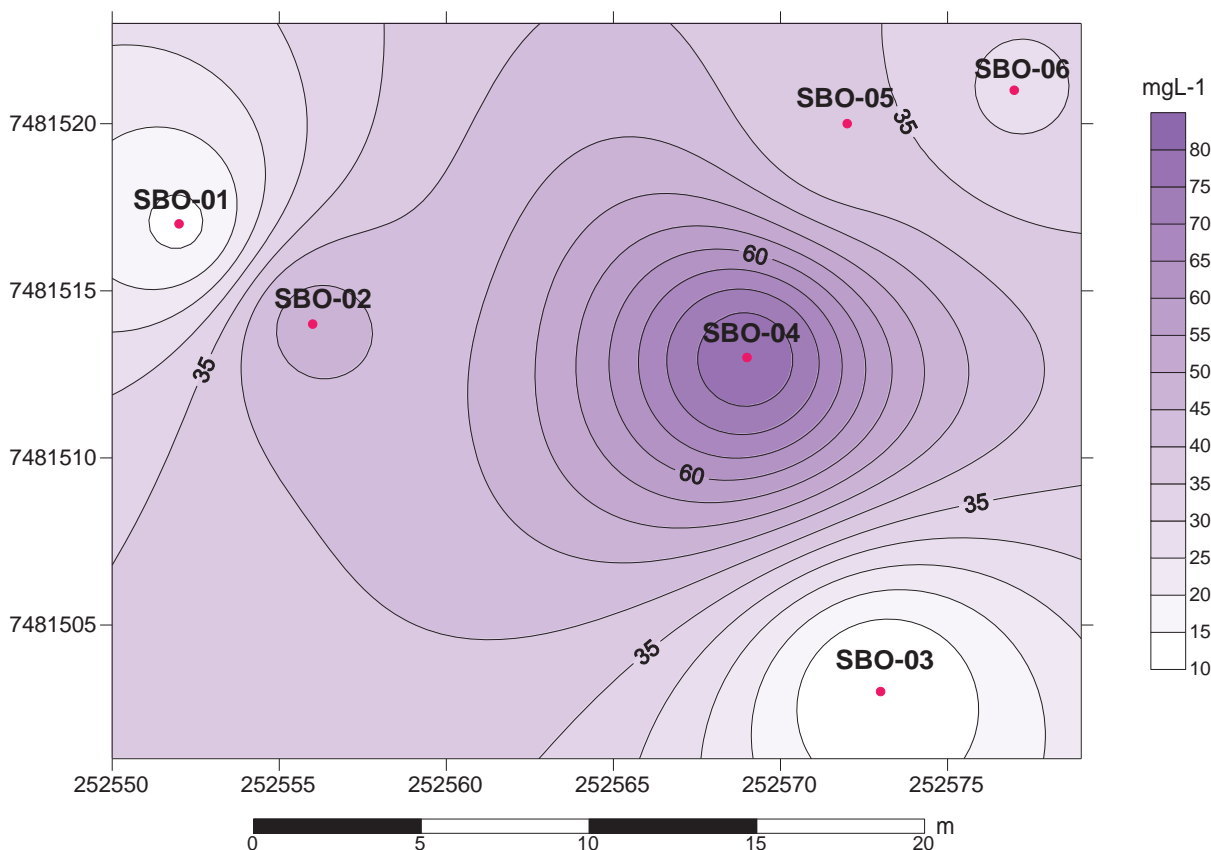


Figura 61: Mapa de isovalores do bicarbonato (mg L^{-1}) no Posto 1.

Mariano (2004), em trabalho realizado na área do Posto 2, detectou colônias de bactérias responsáveis pela biodegradação de diesel e seus componentes, além de parâmetros que indicam condições favoráveis à biodegradação dos contaminantes, como temperatura próxima a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH ligeiramente ácido (ambas condições verificadas na área em estudo) e condições oxidantes (valores positivos de Eh). A partir dos resultados do monitoramento na área no mês de janeiro, foi possível identificar processos de atenuação natural dos hidrocarbonetos no Posto 1, o que repercute na hidroquímica destas águas contaminadas.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O radônio está presente de forma não uniforme nos sistemas. Sua presença nas águas subterrâneas depende de alguns fatores, como a atividade do rádio, o coeficiente de emanção do radônio, a densidade do solo seco e a porosidade da matriz do aquífero e dos solos. Várias pesquisas evidenciam essa distribuição do radônio, no Brasil. Bonotto e Caprioglio (2002) analisaram o radônio em amostras de água subterrânea e sedimentos do aquífero Guarani em cidades do Estado de São Paulo, Mato Grosso do Sul e Paraná, cujas concentrações variaram entre 3 e 3303 pCi L⁻¹ (1,18 BqL⁻¹ e 1.280,77 BqL⁻¹, respectivamente), com valor médio de 330 pCi L⁻¹ (127,96 BqL⁻¹) nas águas subterrâneas.

Em outro estudo, realizado por Bonotto (2004a), amostras de água subterrânea do aquífero Guarani nos Estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul foram analisadas em termos do ²²⁶Ra, ²²⁸Ra e ²²²Rn, sendo que as concentrações destes parâmetros variaram entre 0,03 Bq L⁻¹ e 1,49 Bq L⁻¹, 1,83 Bq L⁻¹ e 7,32 mBq L⁻¹ e entre <0,47 Bq L⁻¹ e 57,34 Bq L⁻¹, respectivamente.

No aquífero Tubarão no Estado de São Paulo, em pesquisa realizada por Bonotto (2004b), amostras de água foram coletadas para análise de ²²²Rn dissolvido nas regiões de Águas de São Pedro (obtendo-se em três pontos as concentrações de 42,79 Bq L⁻¹, 62,77 Bq L⁻¹ e 13,2 Bq L⁻¹) e de Rio Claro (obtendo-se no ponto amostrado o valor de 7,4 Bq L⁻¹), próximas à área de estudo, em Santa Bárbara d'Oeste. Embora essas regiões sejam próximas à área de estudo, os valores de radônio apresentam alguma variação, já que a média da concentração da atividade do radônio no período seco foi de 7,24 Bq L⁻¹, ao passo que no período chuvoso foi de 6,23 Bq L⁻¹. Essas diferenças talvez possam ser explicadas pela composição química diferente das águas analisadas, associadas a distintas litologias.

Como a atividade dos isótopos pode variar significativamente em regiões próximas, uma avaliação mais completa sobre a distribuição do ²²⁶Ra é sugerida (HUNKELER *et al.*, 1997 ; SEMPRINI *et al.*, 2000 ; HÖHENER & SURBECK, 2004; DAVIS *et al.*, 2005; FAN *et al.*, 2007; SCHUBERT *et al.*, 2007) quando o objetivo da pesquisa é realizar uma avaliação sobre a saturação dos poros do aquífero por fase residual mediante a aplicação do modelo proposto pelos autores citados, pois, caso o rádio não esteja presente de forma homogênea, pode haver variações na

concentração do radônio que levem a interpretações equivocadas que relacionam o grau de saturação por hidrocarbonetos com a atividade do radônio no aquífero.

Os valores de rádio para as dez amostras de águas subterrâneas não sofreram variações significativas, porém, a avaliação da distribuição do ^{226}Ra em amostras da matriz do aquífero não foi realizada nesta pesquisa. Este procedimento poderá ser realizado em uma avaliação futura da saturação dos poros por contaminantes.

O monitoramento dos parâmetros químicos na área em estudo permitiu a obtenção de resultados significativos que ilustram a alteração da química das águas subterrâneas por conta de vazamentos de combustíveis, como a presença de processos de atenuação natural dos hidrocarbonetos e a presença de fase residual que atua como fonte a longo prazo de contaminação.

Foi possível avaliar o ^{222}Rn como indicador da presença de plumas de contaminação por hidrocarbonetos dissolvidos, sendo obtidas as seguintes correlações entre este radionuclídeo e os orgânicos (Anexo D): tolueno (0,582), benzeno (0,562), etilbenzeno (0,536), BTEX total (0,528), o-xileno (0,521), xileno total (0,492) e m,p-xileno (0,471), indicando que a presença dos hidrocarbonetos influenciam a concentração do radônio na água, aumentando-a por conta da partição preferencial nesta fase.

O método proposto é promissor, ainda que seu emprego não possibilita a quantificação da saturação dos poros do aquífero por hidrocarbonetos. Ele se torna útil quando usado em conjunto com outros métodos para o estudo de impacto ambiental de áreas contaminadas por combustíveis, pois permite uma avaliação preliminar simples de áreas potencialmente poluídas e da presença de plumas de contaminantes dissolvidos nas águas subterrâneas, fato que a cada dia se torna mais preocupante em decorrência dos prejuízos ambientais e da saúde humana.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ÁGUA MARINHA GEOLOGIA E MEIO AMBIENTE. **Relatório de Investigação ambiental e análise de risco – TIER 2**. Relatório Interno da Água Marinha Geologia e Meio Ambiente. São Paulo, 2005.
- ÁGUA MARINHA GEOLOGIA E MEIO AMBIENTE. **Relatório 068**. Relatório Interno da Água Marinha Geologia e Meio Ambiente. São Paulo, 2009.
- ANTONIO M. A. REBELO, A. M. A.; BITTENCOURT, A. V. L.; MANTOVANI, L. E. Modelos de exalação de radônio em paisagens tropicais úmidas sobre granito. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 52, p. 61-76, 2003.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BONOTTO, D. M.; CAPRIOGLIO, L. Radônio nas águas subterrâneas do Aquífero Guarani, América do Sul: implicações ambientais e de exploração. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 57, p. 931-940, 2002.
- BONOTTO, D. M. Doses from ^{222}Rn , ^{226}Ra , and ^{228}Ra in groundwater from Guarani aquifer, South America. **Journal of Environmental Radioactivity**. v. 76, p. 319–335, 2004a.
- BONOTTO, D. M. **Radioatividade nas águas: da Inglaterra ao Guarani**. São Paulo: Editora Unesp, 2004b. 251 p.
- BONOTTO, D. M; BUENO, B. W.; SILVA, T. A. The natural radioactivity in water by gross alpha and beta measurements. **Radiation Measurements**, v. 44, p. 92-101, 2009.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L. *et al.* **Introdução à Engenharia Ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável**. 2 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 001, de 1986.** Estabelece definições, responsabilidades, critérios básicos e as diretrizes gerais para uso e implementação da Avaliação de Impacto Ambiental como um dos instrumentos da Política Nacional do Meio Ambiente. Diário Oficial da União, Brasília: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 1986. Não paginado. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res0186.html>>. Acesso em: 20 de maio de 2011.

BRASIL. Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Resolução nº 12, de 1988. **Diretrizes Básicas de Radioproteção.** Diário Oficial da União, Brasília: Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1988. 121 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 36, de 19 de Janeiro de 1990.** Aprova normas e o padrão de Potabilidade da Água destinada ao consumo humano. Diário Oficial da União, Brasília: Ministério da Saúde, 1990. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/36_90.pdf>. Acesso em: 20 de maio de 2011.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 273, de 2000.** Estabelece valores de orientação para águas subterrâneas em solo nacional. Diário Oficial da União, Brasília: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2000a. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res27300.html>>. Acesso em: 20 de maio de 2011.

BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. **Portaria nº 1.469, de 29 de dezembro de 2000.** Aprova o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2000b. 32 p. Disponível em: <http://www.funasa.gov.br/web%20Funasa/Legis/pdfs/portarias_m/pm_518_2004.pdf>. Acesso em: 20 de maio de 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria 518, de 25 de março de 2004.** Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília: Ministério da Saúde, 2004. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 20 de maio de 2011.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **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 União, Brasília: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 20 de maio de 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914, de 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. Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 20 de março de 2012.

BOWEN, R. Isotopes in the earth science. New York: **Elsevier Science Publishing**, 1988. 647 p.

COMITÊ DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIRACICABA, CAPIVARI E JUNDIAÍ. **Mapa geológico das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí.** Escala 1:250.000. São Paulo: Comitê das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí, 1999. Disponível em: <<http://www.sigrh.sp.gov.br/sigrh/ARQS/RELATORIO/CRH/CBH-PCJ/281/m2geologico.pdf>>. Acesso em: 21 de agosto de 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Decisão de diretoria nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005.** Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. São Paulo (Estado): CETESB, 2005. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em 15 de agosto de 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Relatório da qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo 2004-2006.** São Paulo (Estado): CETESB, 2007. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: 12 de janeiro de 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo:** Significado

ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. Apêndice A. São Paulo (Estado): CETESB, 2009. 43p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/variaveis.pdf>>. Acesso em 15 de agosto de 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Relatório de qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo: 2007-2009.** São Paulo (Estado): CETESB, 2010b. 258 p. Disponível em: :<<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: 12 de janeiro de 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Águas subterrâneas.** Não paginado. Disponível em: :<<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/Informa??es-B?sicas/2-Hidrogeologia>>. Acesso em: 12 de janeiro de 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Relatório de qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo: 2010-2011.** São Paulo (Estado): CETESB, 2012. 258 p. Disponível em: :<<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: 12 de janeiro de 2011.

CONCEIÇÃO, F. T.; BONOTTO, D. M.; RUEDA, J. R. J.; ROVEDA, J. A. F. Distribution of ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K in soil sand sugar cane crops at Corumbataí riverbasin, São Paulo State, Brazil. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 67, p. 1114–1120, 2009.

DAVIS, B. M., ISTOK, J. D., SEMPRINI, L. Numerical simulations of radon as an in situ partitioning tracer for quantifying NAPL contamination using push–pull tests. **Journal of Contaminant Hydrologic**, v. 78, p. 87–103, 2005.

DEPARTAMENTO DE ÁGUA E ESGOTO DE SANTA BÁRBARA D'OESTE (DAE). Medição pluviométrica e meteorológica do município de Santa Bárbara d'Oeste (2010-2011). **Relatório técnico.** Santa Bárbara d'Oeste: DAE, 2011.

EPA. **Behavior of hydrocarbons in the subsurface**. United States, 2003. 29 p. Disponível em: <http://www.epa.gov/oust/pubs/fpr_c3.pdf> Acesso em 12 de maio de 2011.

EPA. **Radon**. United States, 2010. Não paginado. Disponível em: <<http://www.epa.gov/radon>>. Acesso em 10 de janeiro de 2011.

FAN, K., KUO, T., HAN, C., CHEN, C., LIN, C., LEE, C. Radon distribution in a gasoline-contaminated aquifer. **Radiation Measurements**, v. 42, p. 479 – 485, 2007.

FAURE, G. **Principles of isotope geology**, 2 ed. Nova Yorque: John Wiley & Sons, 1986. 599 p.

FEITOSA, F. A. C., FILHO, J. M., FEITOSA, E. C., DEMETRIO, J. G. **Hidrogeologia**: conceitos e aplicações. 3 ed. Rio de Janeiro: CPRM, 2008. 812p.

FERREIRA, J.; ZUQUETTE, L. V. Considerações sobre as interações entre contaminantes constituídos de hidrocarbonetos e os compostos do meio físico. **Geociências**, v. 17, n. 2, p. 527- 557, 1998.

FERRONSKY, V. I.; POLYAKOV, V. A.; FERRONSKY, S. V. **Environmental isotopes in the hydrosphere**. New York: John Wiley & Sons, 1982. 466 p.

FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. 2.ed. New York: Macmillan, 1999. 500 p.

FINOTTI, A. R.; CAICEDO, N. O. L.; RODRIGUEZ, M. T. R. Contaminações subterrâneas com combustíveis derivados de petróleo: toxicidade e legislação brasileira. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, vol. 6, n. 2, 2001, p. 29 – 46.

FORTE, E. J.; AZEVEDO, M. S.; OLIVEIRA, R. C.; ALMEIDA, R. Contaminação de

aqüífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho – Rondônia. **Quim. Nova**, vol. 30, n. 7, p. 1539-1544, 2007

GARCÍA-GONZÁLEZ, J.E.; ORTEGA, M.F.; CHACÓN, E.; MAZADIEGO, L.F. Field validation of radon monitoring as a screening methodology for NAPL-contaminated sites. **Applied Geochemistry**, n. 23, p. 2753–2758, 2008.

GENITRON. **Alpha Guard PQ2000/MC50** - Multiparameter Radon Monitor. Frankfurt: Genitron Instruments, 2000.

HACH. **Water Analysis Handbook**. Colorado: Ed. Hach Company, 1992.

HÖHENER, P., SURBECK, H. Radon-222 as a tracer for nonaqueous phase liquid in the vadose zone: experiments and analytical model. **Journal of Vadose Zone**, v. 3, p. 1276-1285, 2004.

HUNKELER D., HOEHN E., HÖHENER P., ZEYER J. Radon-222 as a partitioning tracer to detect diesel fuel contamination in aquifers: laboratory study and field observations. **Environmental Science Technology**, v.31, p. 3180–3187, 1997.

INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT). **Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo**. Escala 1:1.000.000. São Paulo, 1981.

IRITANI, M. A., EZAKI, S. **As águas subterrâneas do Estado de São Paulo**. São Paulo: Secretaria do Estado de Meio Ambiente, 2008. 104 p.

IVANOVICH, M.; HARMON, R.S (Ed.). **Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences**. Oxford: Clarendon Press, 1992. 909 p.

JIA, G. & TORRI, G. Estimation of radiation doses to members of the public in Italy from intakes of some important naturally occurring radionuclides (^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra and ^{210}Po) in drinking water. **Applied Radiation and**

Isotopes, vol. 65, p. 849–857, 2007.

JIA, G., TORRI, G., MAGRO, L. Concentrations of ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb and ^{212}Pb in drinking water in Italy: reconciling safety standards based on measurements of gross α and β . **Journal of Environmental Radioactivity**, vol. 100, p. 941-949, 2009.

LIMA, J. L. N. & BONOTTO, D. M. Etapas analíticas para mensuração de radônio-222 e uso na avaliação da radioatividade das águas de Águas de Prata (SP). **Geochim. Brasil.**, vol. 10, n. 2, p. 283-295, 1996.

LEÃO, M.R.C. **Aspectos da circulação da água no aquífero São Sebastião**. 2003. 72 p. Dissertação (Mestrado em Geofísica). Universidade Federal da Bahia, 2003.

LEE, M. H.; CHOI, G. S.; CHO, Y. H.; LEE, C. W.; SHIN, H. S. Concentrations and activity ratios of uranium isotopes in the groundwater of the Okchum Belt in Korea. **Journal of Environmental Radioactivity**, vol. 55, p. 105-116, 2001.

LUO, S.; FERNANDEZ, F.; GOMEZ, J. M. Preparation of alpha spectrometric source by co precipitation in $\text{Fe}(\text{OH})_3$: application to uranium. **Applied Radiation and Isotopes**, vol. 50, p. 475-477, 1999.

MACACINI, J. F. **Desenvolvimento de método para quantificação de taxa de exalação de ^{222}Rn em bacia de rejeitos radioativos e estudo de solo como material mitigador**. 2008. 152 f. Tese (Doutorado em Ciências). Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

MACHADO, B. F.; NARDY, A. J. R.; MELO, R. P.; M. A. F. OLIVEIRA, SQUISATO, E. As rochas intrusivas da Formação Serra Geral na porção leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo: aspectos petrográficos e geoquímicos – resultados preliminares. São Paulo, UNESP, **Geociências**, vol. 24, n. 1, p. 5-17, 2005.

MANCINI, L. H. **Migração de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas águas superficiais e subterrâneas**

no Complexo Alcalino do Barreiro de Araxá (MG). 2002. 167 f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2002.

MANCINI, L. H.; BONOTTO, D. M. A method for evaluating ^{228}Ra in environmental matrices and its use at Poços de Caldas plateau, Brazil. **Applied Radiation and Isotopes**, vol. 57, p. 591–600, 2002.

MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel.** 2006. 147 f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

MARIANO, A. P.; ANGELIZ, D. F.; BONOTTO, D. M. Monitoramento de indicadores geoquímicos e avaliação de biodegradação em área contaminada com óleo diesel. Rio de Janeiro: **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol.12, n. 3, 2007.

MEAULO, F. J. **Vulnerabilidade Natural à Poluição dos Recursos Hídricos Subterrâneo da Área de Araraquara (SP).** 2004. 108 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2004.

MILANI, E. J., MELO, J. H. G., SOUZA, P. A., FERNANDES, L. A., FRANÇA, A. B.. Bacia do Paraná. Rio de Janeiro: **Boletim Geociências da Petrobrás**, vol. 15, n. 2, 2007, p. 265-287.

MILANI, E. J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental.** 1997. 2 vol. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

MUDD, G. M. Radon sources and impacts: a review of mining and non-mining issues. **Rev Environ Sci Biotechnol**, vol. 7, 2008, p. 325–353.

NADIM, F.; HOAG, G. E.; LIU, S.; CARLEY, R. J.; ZACK, P. Detection and

remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, vol. 26, p. 169-178, 2000.

OLIVEIRA, E. **Contaminação de Aquíferos por Hidrocarbonetos Provenientes de Vazamentos de Tanques de Armazenamento Subterrâneo**. 1992. 112 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1992.

OLIVEIRA, I. J. C. **Medida da atividade do ^{222}Rn em águas subterrâneas extraídas de dois poços perfurados em rochas metamórficas do Complexo Amparo, município de Amparo, SP**. 2008. 78 f. Dissertação (Mestrado em Geofísica). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 2008.

PAULO, J. M. **Desenvolvimento de metodologia analítica do ^{222}Rn como traçador de partição na recuperação secundária do petróleo**. 2006. 97 f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais). Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2006.

PEARSON, G.; OUDIJK, G. Investigation and remediation of petroleum product releases from residential storage tanks. **Ground Water Monitoring Review**, v.13, n.3, p. 124-128, 1993.

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

PERINOTTO & ZAINÉ. **Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná nas regiões de Rio Claro, Piracicaba e Limeira**. Material didático. Formato: JPEG. Rio Claro, 2008.

RIHS, S.; CONDOMINES, M. An improved method for Ra isotope (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra) measurements by gamma spectrometry in natural waters: application to CO_2 rich thermal waters from the French Massif Central. **Chemical Geology**, n. 182, p. 409-42, 2002.

- SÃO PAULO. **Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo**: escala 1:1.000.000. Nota explicativa. São Paulo : Departamento de Águas e Energia Elétrica, Instituto Geológico, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Serviço Geológico do Brasil, 2005. 119 p.
- SCHUBERT, M.; PENAB, P.; BALCAZAR, M.; MEISSNER, R.; LOPEZ, A.; FLORES, J. H. Determination of radon distribution patterns in the upper soil as a tool for the localization of subsurface NAPL contamination. **Radiation Measurements**, v. 40, p. 633 – 637, 2005.
- SCHUBERT M., LEHMANN K., PASCHKE, A. Determination of radon partition coefficients between water and organic liquids and their utilization for the assessment of subsurface NAPL contamination. **Science of the Total Environment**. Vol .376, p. 306–316, 2007a.
- SCHUBERT , M.; PASCHKE , A.; LAU, S.; GEYER, W.; KNÖLLER, W. K. Radon as a naturally occurring tracer for the assessment of residual NAPL contamination of aquifers. **Environmental Pollution**, vol. 145, p. 920-927, 2007b.
- SEMPRINI L., HOPKINS O. S., TASKER B. R. Laboratory, Field and Modeling Studies of Radon-222 as a Natural Tracer for Monitoring NAPL Contamination. **Transport in Porous Media**, vol. 38, p. 223–240, 2000.
- SILVA, R. L. B. **Contaminação de poços rasos no Bairro Brisamar, Itaguaí, RJ, por derramamento de gasolina: concentração de BTEX e avaliação da qualidade da água consumida pela população**. 2002. 164 f. Tese (Doutorado). Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Departamento de Saneamento Ambiental. Rio de Janeiro: 2002.
- SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIRO, T. C. N.; BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, vol. 6, n. 18, p. 1599-1607, 2002.
- SILVA L. L., DONNICI C. L., AYALA J. D., FREITAS C. H., MOREIRA R. M., PINTO A. M. F. Traçadores: o uso de agentes químicos para estudos hidrológicos,

ambientais, petroquímicos e biológicos. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p.1576-1585, 2009.

SILVIA, M. F. **Contaminação de águas subterrâneas**. Material didático. Formato JPEG. Rio Claro, 2010.

SOARES, P. C. O Limite pós-glacial do Grupo Tubarão no Estado de São Paulo. **Anais da Acad. Bras.**, n. 44, p. 333 – 341, 1972.

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B. Aspectos da estratigrafia da Bacia do Paraná no seu flanco nordeste. In: **Anais do XXVII Congr. Bras. Geol.**, Porto Alegre, 1973, v. 1, p. 243 -256.

SPILBORGHS, M. C. F. **Biorremediação de aquífero contaminado com hidrocarboneto**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1997.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed. Washington: APHA, 2005. 1368 p.

STEVAUX, J. C.; SOUZA FILHO, E. E.; FÚLFARO, V. J. Trato deposicional da Formação Tatuí (P) na área aflorante do nordeste da Bacia do Paraná, Estado de São Paulo. In: **Anais do XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia**, Goiânia, 1986, v. I, p. 1219 – 1229.

TIBURTIUS, E. R. L., ZAMORA-PERALTA, P., LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quim. Nova**, Vol. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OS ATOMIC RADIOATINS (UNSCEAR). **Sources and effects of ionizing radiations**. V. 1. New York: UNSCEAR, 2010. Disponível em: < http://www.unscear.org/docs/reports/2008/09-86753_Report_2008_Annex_A.pdf >. Acesso em agosto de 2011.

VIEIRA, A. J. Geologia do centro e nordeste do Paraná e centro-sul de São Paulo. In: **Anais do XXVII Congresso Brasileiro de Geologia**, São Paulo, 1973, v. 3, p. 259 – 277.

WATERLOO HYDROGEOLOGIC BRASIL. **Caracterização Geológica, Hidrogeológica e Análise Qualitativa da Contaminação no Solo e na Água Subterrânea**. Relatório Interno da Waterloo Hydrogeologic Brasil. São Paulo: 1999. 40 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality: first addendum to third edition - Recommendations**. Vol. 1. 3 ed. Geneva, 2006. 515 p. Disponível em: <
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf >. Acesso em: 05 de fevereiro de 2009.

YAMADA, D.T. **Caracterização Geológico-Geotécnica Aplicada à Instalação de Postos de Combustíveis em Rio Claro – SP**. 2004. 122 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2004.

ZAINE, J. E. **Mapeamento Geológico-Geotécnico por Meio do Método do Detalhamento Progressivo**: Ensaio de Aplicação na Área Urbana do Município de Rio Claro (SP). 2000. 149 f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2000.

ANEXO A

Tabela A.1: Dados dos parâmetros físicos e dos cátions relativos ao ponto SBO -01.

Mês	T (°C)	pH	OD (mgL ⁻¹)	Ca ²⁺ (mgL ⁻¹)	Mg ²⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺	Fe _{total} (mgL ⁻¹)	K ⁺ (mgL ⁻¹)	Na ⁺	Ba ²⁺ (mgL ⁻¹)	SiO ₂ (mgL ⁻¹)
						(mgL ⁻¹)			(mgL ⁻¹)		
Ago/10	26,70	5,12	3,49	5,28	0,50	0,08	0,06	17,16	-	5,00	9,60
Set/10	25,20	4,63	4,56	4,76	0,44	<LD	0,01	13,28	-	9,25	12,30
Out/10	25,90	5,26	5,38	3,96	0,86	0,33	1,32	11,44	-	6,00	7,00
Nov/10	26,60	6,40	5,10	5,12	0,38	<LD	0,03	16,50	-	16,00	5,50
Dez/10	28,30	5,35	4,37	4,23	0,40	<LD	0,01	15,12	-	8,00	4,90
Jan/11	26,90	5,41	4,58	5,44	0,67	0,44	0,18	5,24	14,4	7,00	17,40

Tabela A.2: Dados dos parâmetros radiométricos e dos ânions relativos ao ponto SBO -01.

Mês	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	²²² Rn	²²⁶ Ra
	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(BqL ⁻¹)	(BqL ⁻¹)
Ago/10	12,90	0,20	7,00	8,00	0,03	3,11	0,17
Set/10	16,70	0,10	7,00	8,00	0,22	9,96	0,27
Out/10	23,80	0,10	7,00	13,00	0,43	2,59	0,16
Nov/10	4,40	1,20	8,00	9,70	0,31	5,67	0,23
Dez/10	7,60	1,60	7,00	10,00	0,25	8,11	0,19
Jan/11	20,50	1,80	8,00	14,00	0,47	4,60	0,14

Tabela A.3: Dados dos parâmetros físicos e dos cátions relativos ao ponto SBO -02.

Mês	T (°C)	pH	OD (mgL ⁻¹)	Ca ²⁺ (mgL ⁻¹)	Mg ²⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺	Fe _{total} (mgL ⁻¹)	K ⁺ (mgL ⁻¹)	Na ⁺	Ba ²⁺ (mgL ⁻¹)	SiO ₂ (mgL ⁻¹)
						(mgL ⁻¹)			(mgL ⁻¹)		
Ago/10	26,7	5,08	2,18	5,44	0,6	<LD	<LD	6,93	-	10	10,1
Set/10	25,8	4,68	4,61	4,8	0,7	0,17	0,02	19,64	-	9,5	7
Out/10	26,2	4,65	3,17	4,44	0,39	1	0,45	20,04	-	5	4,7
Nov/10	26,2	5,78	2,8	4,8	0,58	0,27	0,04	11	-	14	4,6
Dez/10	28	5,05	4,75	3,9	0,3	<LD	0,02	18,95	-	10	8,3
Jan/11	27,2	5,81	3,5	3,39	<LD	0,11	0,12	14,1	14,2	9	7,7

Tabela A.4: Dados dos parâmetros radiométricos e dos ânions relativos ao ponto SBO -02.

Mês	Cl ⁻ (mgL ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mgL ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mgL ⁻¹)	²²² Rn (BqL ⁻¹)	²²⁶ Ra (BqL ⁻¹)
Ago/10	15,5	0,3	17	8	<LD	5,65	0,16
Set/10	15,5	0,1	16	6	0,18	7,78	0,18
Out/10	23,9	0,2	15	11	0,39	6,7	0,13
Nov/10	2,2	0,8	22	8,3	0,24	9,9	0,14
Dez/10	6,6	0,7	16	8	0,19	7,23	0,1
Jan/11	21,4	1,1	18	47	0,31	1,53	0,13

Tabela A.5: Dados dos parâmetros físicos e dos cátions relativos ao ponto SBO -03.

Mês	T (°C)	pH	OD (mgL ⁻¹)	Ca ²⁺ (mgL ⁻¹)	Mg ²⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺ (mgL ⁻¹)	Fe _{total} (mgL ⁻¹)	K ⁺ (mgL ⁻¹)	Na ⁺ (mgL ⁻¹)	Ba ²⁺ (mgL ⁻¹)	SiO ₂ (mgL ⁻¹)
Ago/10	26,10	5,15	2,38	6,56	0,59	0,34	<LD	17,48	-	8,00	10,70
Set/10	24,90	4,65	2,46	5,08	0,97	0,16	<LD	9,12	-	9,50	12,90
Out/10	25,50	4,63	5,11	6,40	0,63	0,74	0,93	16,16	-	8,00	7,60
Nov/10	25,30	5,81	5,07	5,80	0,46	<LD	0,12	16,52	-	13,00	8,10
Dez/10	26,70	5,06	5,66	3,48	0,54	0,07	0,02	15,00	-	10,00	7,60
Jan/11	25,50	5,08	4,13	4,86	0,53	0,49	0,70	12,75	14,4	7,00	6,40

Tabela A.6: Dados dos parâmetros radiométricos e dos ânions relativos ao ponto SBO -03.

Mês	Cl ⁻ (mgL ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mgL ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mgL ⁻¹)	²²² Rn (BqL ⁻¹)	²²⁶ Ra (BqL ⁻¹)
Ago/10	10,10	0,40	5,00	10,00	<LD	13,55	0,13
Set/10	11,10	0,30	7,00	6,00	0,16	12,96	0,13
Out/10	21,50	0,40	6,00	10,00	0,37	6,71	0,15
Nov/10	3,80	0,90	9,00	8,70	0,29	6,92	0,09
Dez/10	6,20	1,10	6,00	9,00	0,18	1,53	0,12
Jan/11	17,10	1,20	8,00	10,00	0,32	1,77	0,29

Tabela A.7: Dados dos parâmetros físicos e dos cátions relativos ao ponto SBO -04.

Mês	T (°C)	pH	OD (mgL ⁻¹)	Ca ²⁺ (mgL ⁻¹)	Mg ²⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺	Fe _{total} (mgL ⁻¹)	K ⁺ (mgL ⁻¹)	Na ⁺	Ba ²⁺ (mgL ⁻¹)	SiO ₂ (mgL ⁻¹)
						(mgL ⁻¹)			(mgL ⁻¹)		
Ago/10	25,60	5,73	2,24	4,28	0,32	<LD	0,08	18,44	-	5,00	5,90
Set/10	25,30	5,36	3,75	4,04	0,57	<LD	1,53	12,20	-	8,00	8,70
Out/10	25,40	5,43	4,66	6,90	0,56	0	0,85	15,84	-	6,00	5,20
Nov/10	25,20	6,20	5,26	5,00	0,41	<LD	0,05	15,40	-	13,00	6,60
Dez/10	26,50	5,68	4,86	5,72	0,49	0,07	0,09	16,52	-	7,00	6,40
Jan/11	25,80	6,18	4,15	5,72	0,17	0	0,99	17,10	19,5	6,00	11,70

Tabela A.8: Dados dos parâmetros radiométricos e dos ânions relativos ao ponto SBO -04.

Mês	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	²²² Rn	²²⁶ Ra
	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(mgL ⁻¹)	(BqL ⁻¹)	(BqL ⁻¹)
Ago/10	12,70	<LD	1,00	19,00	<LD	9,61	0,13
Set/10	16,80	0,10	1,00	35,00	0,15	6,20	0,17
Out/10	12,70	0,10	1,00	23,00	0,27	6,70	0,13
Nov/10	2,60	0,10	1,00	25,70	0,23	6,81	0,13
Dez/10	5,20	<LD	1,00	26,00	0,16	5,34	0,13
Jan/11	10,00	0,10	9,00	79,00	0,31	7,86	0,17

Tabela A.9: Dados dos parâmetros físicos e dos cátions relativos ao ponto SBO -05.

Mês	T (°C)	pH	OD (mgL ⁻¹)	Ca ²⁺ (mgL ⁻¹)	Mg ²⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺	Fe _{total} (mgL ⁻¹)	K ⁺ (mgL ⁻¹)	Na ⁺	Ba ²⁺ (mgL ⁻¹)	SiO ₂ (mgL ⁻¹)
						(mgL ⁻¹)			(mgL ⁻¹)		
Ago/10	26,40	5,75	2,14	3,20	0,66	0,29	3,15	18,12	-	6,00	4,70
Set/10	25,70	5,15	3,16	4,08	0,52	0,18	2,46	13,84	-	7,00	7,70
Out/10	26,10	5,29	3,12	4,24	0,50	<LD	0,58	14,00	-	7,00	5,70
Nov/10	25,80	6,07	5,21	7,55	0,61	0,1	0,02	17,04	-	9,00	4,10
Dez/10	27,40	5,57	5,57	6,25	0,58	<LD	0,21	18,00	-	6,00	4,50
Jan/11	26,00	5,79	3,84	6,95	0,47	0,06	2,61	12,96	17,3	6,00	6,20

Tabela A.10: Dados dos parâmetros radiométricos e dos ânions relativos ao ponto SBO -05.

Mês	Cl ⁻ (mgL ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mgL ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mgL ⁻¹)	²²² Rn (BqL ⁻¹)	²²⁶ Ra (BqL ⁻¹)
Ago/10	8,90	<LD	3,00	23,00	0,09	7,70	0,10
Set/10	12,80	0,20	3,00	46,00	0,80	10,39	0,28
Out/10	8,60	<LD	6,00	19,00	0,29	5,60	0,11
Nov/10	6,60	0,10	4,00	29,30	0,20	6,45	0,13
Dez/10	6,20	0,10	4,00	29,00	0,15	4,16	0,09
Jan/11	8,60	0,10	20,00	35,00	0,32	10,12	0,08

Tabela A.11: Dados dos parâmetros físicos e dos cátions relativos ao ponto SBO - 06.

Mês	T (°C)	pH	OD (mgL ⁻¹)	Ca ²⁺ (mgL ⁻¹)	Mg ²⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺ (mgL ⁻¹)	Fe _{total} (mgL ⁻¹)	K ⁺ (mgL ⁻¹)	Na ⁺ (mgL ⁻¹)	Ba ²⁺ (mgL ⁻¹)	SiO ₂ (mgL ⁻¹)
Ago/10	28,80	6,12	1,75	5,60	0,39	0,01	-	19,72	-	13,00	12,70
Set/10	27,30	5,68	3,69	3,28	0,29	0,22	7,68	17,84	-	8,25	5,60
Out/10	28,00	5,73	2,81	3,92	0,58	<LD	2,54	17,32	-	8,00	5,60
Nov/10	27,30	6,25	5,45	4,16	0,51	0,01	0,05	18,24	-	6,00	4,00
Dez/10	28,00	5,95	4,87	5,56	0,44	<LD	2,16	16,56	-	4,00	4,20
Jan/11	27,30	6,01	3,71	8,05	0,23	0,34	5,24	8,86	7,3	15,00	10,20

Tabela A.12: Dados dos parâmetros radiométricos e dos ânions relativos ao ponto SBO -06.

Mês	Cl ⁻ (mgL ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mgL ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mgL ⁻¹)	²²² Rn (BqL ⁻¹)	²²⁶ Ra (BqL ⁻¹)
Ago/10	18,00	0,30	8,00	18,00	0,07	11,22	0,12
Set/10	10,70	0,40	7,00	24,00	0,20	13,08	0,27
Out/10	11,90	0,20	13,00	22,00	0,25	6,75	0,23
Nov/10	5,20	0,40	3,00	21,30	0,29	9,61	0,04
Dez/10	9,20	0,10	2,00	21,00	0,31	6,37	0,17
Jan/11	16,50	0,20	5,00	29,00	0,45	7,25	0,09

Tabela A.13: Dados dos parâmetros físicos e dos cátions relativos ao ponto SBO - 07.

Mês	T (°C)	pH	OD (mgL ⁻¹)	Ca ²⁺ (mgL ⁻¹)	Mg ²⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺ (mgL ⁻¹)	Fe _{total} (mgL ⁻¹)	K ⁺ (mgL ⁻¹)	Na ⁺ (mgL ⁻¹)	Ba ²⁺ (mgL ⁻¹)	SiO ₂ (mgL ⁻¹)
Ago/10	24,90	6,08	3,92	6,40	0,46	0,34	0,01	2,96	-	7,00	8,80
Set/10	24,40	6,02	3,50	4,92	0,61	0,19	0,03	4,29	-	8,50	10,40
Out/10	24,70	5,88	1,79	5,68	0,31	0,11	0,06	19,08	-	6,00	6,50
Nov/10	24,60	6,71	4,19	5,76	0,42	<LD	0,02	5,28	-	9,00	6,30
Dez/10	25,80	6,17	5,92	7,20	0,71	<LD	0,03	2,63	-	2,00	3,50
Jan/11	25,60	6,31	3,86	6,52	0,39	0,27	2,59	3,80	2,1	17,00	9,00

Tabela A.14: Dados dos parâmetros radiométricos e dos ânions relativos ao ponto SBO -07.

Mês	Cl ⁻ (mgL ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mgL ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mgL ⁻¹)	²²² Rn (BqL ⁻¹)	²²⁶ Ra (BqL ⁻¹)
Ago/10	0,40	0,10	19,00	38,00	0,03	1,29	0,17
Set/10	2,50	0,10	19,00	27,00	0,25	1,46	0,19
Out/10	1,60	0,10	29,00	44,00	0,18	1,05	0,07
Nov/10	3,40	0,50	18,00	36,30	0,27	1,32	0,10
Dez/10	2,60	0,30	8,00	36,00	0,35	1,20	0,04
Jan/11	2,10	0,80	13,00	34,00	0,44	0,34	0,07

Tabela A.15: Dados dos parâmetros físicos e dos cátions relativos ao ponto SBO - 09.

Mês	T (°C)	pH	OD (mgL ⁻¹)	Ca ²⁺ (mgL ⁻¹)	Mg ²⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺ (mgL ⁻¹)	Fe _{total} (mgL ⁻¹)	K ⁺ (mgL ⁻¹)	Na ⁺ (mgL ⁻¹)	Ba ²⁺ (mgL ⁻¹)	SiO ₂ (mgL ⁻¹)
Ago/10	25,40	5,65	2,80	6,64	0,15	0,75	0,11	0,14	-	7,00	5,80
Set/10	26,10	5,33	3,54	4,60	0,14	0,25	0,02	0,43	-	9,00	8,80
Out/10	25,80	5,28	1,64	4,80	0,06	0,1	0,20	0,55	-	8,00	9,40
Nov/10	26,80	6,93	4,79	4,28	0,27	<LD	0,05	1,01	-	8,00	8,40
Dez/10	27,30	5,80	3,40	4,92	0,39	<LD	0,04	0,41	-	4,00	9,70
Jan/11	25,80	5,35	3,23	5,40	0,24	0,27	2,22	0,35	3,8	16,00	7,80

Tabela A.16: Dados dos parâmetros radiométricos e dos ânions relativos ao ponto SBO -09.

Mês	Cl ⁻ (mgL ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mgL ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mgL ⁻¹)	²²² Rn (BqL ⁻¹)	²²⁶ Ra (BqL ⁻¹)
Ago/10	0,70	0,30	<LD	18,00	<LD	11,17	0,14
Set/10	1,60	0,30	2,00	22,00	0,18	15,76	0,19
Out/10	2,40	0,80	18,00	10,00	0,24	3,55	0,08
Nov/10	3,40	1,20	2,00	16,70	0,21	7,23	0,09
Dez/10	4,70	0,90	6,00	17,00	0,36	6,39	0,07
Jan/11	4,70	1,30	1,00	10,00	0,43	11,52	0,05

Tabela A.17: Dados dos parâmetros físicos e dos cátions relativos ao ponto SBO - 10.

Mês	T (°C)	pH	OD (mgL ⁻¹)	Ca ²⁺ (mgL ⁻¹)	Mg ²⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺ (mgL ⁻¹)	Fe _{total} (mgL ⁻¹)	K ⁺ (mgL ⁻¹)	Na ⁺ (mgL ⁻¹)	Ba ²⁺ (mgL ⁻¹)	SiO ₂ (mgL ⁻¹)
Ago/10	25,50	5,36	3,05	5,44	0,39	0,34		0,96	-	6,00	8,50
Set/10	25,40	5,15	3,57	3,12	0,18	<LD	0,04	0,22	-	7,75	9,20
Out/10	25,50	5,26	3,61	4,36	0,10	<LD	0,08	0,41	-	6,00	7,90
Nov/10	26,60	6,72	5,17	3,92	0,31	<LD	0,02	0,40	-	6,00	7,90
Dez/10	28,00	5,62	4,78	4,48	0,25	<LD	0,06	0,37	-	2,00	9,80
Jan/11	25,80	5,46	4,03	4,16	0,12	0,04	1,44	0,27	5,0	17,00	9,50

Tabela A.18: Dados dos parâmetros radiométricos e dos ânions relativos ao ponto SBO -10.

Mês	Cl ⁻ (mgL ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mgL ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mgL ⁻¹)	²²² Rn (BqL ⁻¹)	²²⁶ Ra (BqL ⁻¹)
Ago/10	0,70	0,30	<LD	18,00	<LD	11,17	0,14
Set/10	1,60	0,30	2,00	22,00	0,18	15,76	0,19
Out/10	2,40	0,80	18,00	10,00	0,24	3,55	0,08
Nov/10	3,40	1,20	2,00	16,70	0,21	7,23	0,09
Dez/10	4,70	0,90	6,00	17,00	0,36	6,39	0,07
Jan/11	4,70	1,30	1,00	10,00	0,43	11,52	0,05

Tabela A.19: Dados dos parâmetros físicos e dos cátions relativos ao ponto SBO-11.

Mês	T (°C)	pH	OD (mgL ⁻¹)	Ca ²⁺ (mgL ⁻¹)	Mg ²⁺ (mgL ⁻¹)	Al ³⁺ (mgL ⁻¹)	Fe _{total} (mgL ⁻¹)	K ⁺ (mgL ⁻¹)	Na ⁺ (mgL ⁻¹)	Ba ²⁺ (mgL ⁻¹)	SiO ₂ (mgL ⁻¹)
Ago/10	25,50	5,95	3,95	6,44	0,01	0,07	0,05	-	0,34	27,00	8,40
Set/10	25,60	4,90	4,08	3,72	0,52	0,02	9,60	-	0,70	8,50	14,40
Out/10	25,50	5,07	2,93	4,20	0,41	0,07	4,18	-	1,42	7,00	15,50
Nov/10	26,50	6,12	4,96	4,40	0,54	<LD	2,73	-	0,78	6,00	11,60
Dez/10	27,10	5,51	4,38	0,24	0,01	0,06	8,52	-	0,39	4,00	17,60
Jan/11	25,90	6,00	4,06	6,05	0,45	0,38	10,16	4,7	1,15	16,00	11,90

Tabela A.20: Dados dos parâmetros radiométricos e dos ânions relativos ao ponto SBO-11.

Mês	Cl ⁻ (mgL ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mgL ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mgL ⁻¹)	²²² Rn (BqL ⁻¹)	²²⁶ Ra (BqL ⁻¹)
Ago/10	1,50	0,60	3,00	11,00	0,02	4,91	0,16
Set/10	0,50	0,10	5,00	<LD	0,15	3,86	0,21
Out/10	3,10	0,20	20,00	<LD	0,19	4,86	0,11
Nov/10	7,90	0,20	4,00	4,00	0,16	2,68	0,14
Dez/10	4,70	0,20	4,00	4,00	0,42	1,92	0,13
Jan/11	9,50	0,20	1,00	35,00	0,39	11,90	0,09

ANEXO B

Tabela B.1: Resultados das estatísticas descritivas relativas ao ponto SOB-01.

Variável	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
T	°C	25,20	28,30	26,60	1,04
pH	-	4,63	6,40	5,36	0,58
OD	mgL ⁻¹	3,49	5,38	4,58	0,65
Ca ²⁺	mgL ⁻¹	3,96	5,44	4,80	0,60
Mg ²⁺	mgL ⁻¹	0,38	0,86	0,54	0,19
Al ³⁺	mgL ⁻¹	0,08	0,44	0,20	0,18
Fe _{total}	mgL ⁻¹	0,01	1,32	0,27	0,52
K ⁺	mgL ⁻¹	5,24	17,16	13,12	4,40
Ba ²⁺	mgL ⁻¹	5,00	16,00	8,54	3,94
SiO ₂	mgL ⁻¹	4,90	17,40	9,45	4,77
Cl ⁻	mgL ⁻¹	4,40	23,80	14,32	7,47
NO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	0,10	1,80	0,83	0,79
SO ₄ ²⁻	mgL ⁻¹	7,00	8,00	7,33	0,52
HCO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	8,00	14,00	10,45	2,52
PO ₄ ³⁻	mgL ⁻¹	0,03	0,47	0,29	0,16
²²² Rn	BqL ⁻¹	2,59	9,96	5,67	2,88
²²⁶ Ra	BqL ⁻¹	0,14	0,27	0,19	0,05

Tabela B.2: Resultados das estatísticas descritivas relativas ao ponto SOB-02.

Variável	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
T	°C	25,80	28,00	26,55	0,98
pH	-	4,65	5,78	5,04	0,53
OD	mgL ⁻¹	2,80	4,75	3,83	0,99
Ca ²⁺	mgL ⁻¹	3,90	4,80	4,49	0,43
Mg ²⁺	mgL ⁻¹	0,30	0,70	0,49	0,18
Al ³⁺	mgL ⁻¹	0,11	1,00	0,48	0,45
Fe _{total}	mgL ⁻¹	0,02	0,45	0,13	0,21
K ⁺	mgL ⁻¹	11,00	20,04	17,41	4,30
Ba ²⁺	mgL ⁻¹	5,00	14,00	9,63	3,68
SiO ₂	mgL ⁻¹	4,60	8,30	6,15	1,81
Cl ⁻	mgL ⁻¹	2,20	23,90	12,05	9,64
NO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	0,10	0,80	0,45	0,35
SO ₄ ²⁻	mgL ⁻¹	15,00	22,00	17,25	3,20
HCO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	6,00	11,00	8,33	2,05
PO ₄ ³⁻	mgL ⁻¹	0,18	0,39	0,25	0,10
²²² Rn	BqL ⁻¹	6,70	9,90	7,90	1,40
²²⁶ Ra	BqL ⁻¹	0,10	0,18	0,14	0,03

Tabela B.3: Resultados das estatísticas descritivas relativas ao ponto SOB-03.

Variável	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
T	°C	25,30	26,70	25,75	0,64
pH	-	4,63	5,81	5,15	0,49
OD	mgL ⁻¹	4,13	5,66	4,99	0,63
Ca ²⁺	mgL ⁻¹	3,48	6,40	5,14	1,27
Mg ²⁺	mgL ⁻¹	0,46	0,63	0,54	0,07
Al ³⁺	mgL ⁻¹	0,07	0,74	0,40	0,47
Fe _{total}	mgL ⁻¹	0,02	0,93	0,44	0,44
K ⁺	mgL ⁻¹	12,75	16,52	15,11	1,70
Ba ²⁺	mgL ⁻¹	7,00	13,00	9,50	2,65
SiO ₂	mgL ⁻¹	6,40	8,10	7,43	0,72
Cl ⁻	mgL ⁻¹	3,80	21,50	12,15	8,51
NO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	0,40	1,20	0,90	0,36
SO ₄ ²⁻	mgL ⁻¹	6,00	9,00	7,25	1,50
HCO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	8,70	10,00	9,43	0,68
PO ₄ ³⁻	mgL ⁻¹	0,18	0,37	0,29	0,08
²²² Rn	BqL ⁻¹	1,53	6,92	4,23	2,98
²²⁶ Ra	BqL ⁻¹	0,09	0,29	0,16	0,09

Tabela B.4: Resultados das estatísticas descritivas relativas ao ponto SOB-04.

Variável	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
T	°C	25,20	26,50	25,63	0,48
pH	-	5,36	6,20	5,76	0,36
OD	mgL ⁻¹	2,24	5,26	4,15	1,08
Ca ²⁺	mgL ⁻¹	4,04	6,90	5,28	1,06
Mg ²⁺	mgL ⁻¹	0,17	0,57	0,42	0,15
Al ³⁺	mgL ⁻¹	0,00	0,07	0,03	0,05
Fe _{total}	mgL ⁻¹	0,05	1,53	0,60	0,62
K ⁺	mgL ⁻¹	12,20	18,44	15,92	2,11
Ba ²⁺	mgL ⁻¹	5,00	13,00	7,50	2,88
SiO ₂	mgL ⁻¹	5,20	11,70	7,42	2,40
Cl ⁻	mgL ⁻¹	2,60	16,80	10,00	5,27
NO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	0,00	0,10	0,07	0,05
SO ₄ ²⁻	mgL ⁻¹	1,00	9,00	2,33	3,27
HCO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	19,00	79,00	34,62	22,37
PO ₄ ³⁻	mgL ⁻¹	0,00	0,31	0,19	0,11
²²² Rn	BqL ⁻¹	5,34	9,61	7,09	1,49
²²⁶ Ra	BqL ⁻¹	0,13	0,17	0,14	0,02

Tabela B.5: Resultados das estatísticas descritivas relativas ao ponto SOB-05.

Variável	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
T	°C	25,70	27,40	26,23	0,62
pH	-	5,15	6,07	5,60	0,34
OD	mgL ⁻¹	2,14	5,57	3,84	1,32
Ca ²⁺	mgL ⁻¹	3,20	7,55	5,38	1,77
Mg ²⁺	mgL ⁻¹	0,47	0,66	0,56	0,07
Al ³⁺	mgL ⁻¹	0,06	0,29	0,19	0,09
Fe _{total}	mgL ⁻¹	0,02	3,15	1,51	1,38
K ⁺	mgL ⁻¹	12,96	18,12	15,66	2,31
Ba ²⁺	mgL ⁻¹	6,00	9,00	6,83	1,17
SiO ₂	mgL ⁻¹	4,10	7,70	5,48	1,34
Cl ⁻	mgL ⁻¹	6,20	12,80	8,62	2,34
NO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	0,00	0,20	0,08	0,08
SO ₄ ²⁻	mgL ⁻¹	3,00	20,00	6,67	6,62
HCO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	19,00	46,00	30,22	9,51
PO ₄ ³⁻	mgL ⁻¹	0,09	0,80	0,31	0,26
²²² Rn	BqL ⁻¹	4,16	10,39	7,40	2,49
²²⁶ Ra	BqL ⁻¹	0,08	0,28	0,13	0,07

Tabela B.6: Resultados das estatísticas descritivas relativas ao ponto SOB-06.

Variável	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
T	°C	27,30	28,00	27,58	0,38
pH	-	5,68	6,25	5,92	0,23
OD	mgL ⁻¹	2,81	5,45	4,11	1,05
Ca ²⁺	mgL ⁻¹	3,28	8,05	4,99	1,90
Mg ²⁺	mgL ⁻¹	0,23	0,58	0,41	0,15
Al ³⁺	mgL ⁻¹	0,01	0,34	0,11	0,15
Fe _{total}	mgL ⁻¹	0,05	7,68	3,53	2,96
K ⁺	mgL ⁻¹	8,86	18,24	15,76	3,91
Ba ²⁺	mgL ⁻¹	4,00	15,00	8,25	4,15
SiO ₂	mgL ⁻¹	4,00	10,20	5,92	2,51
Cl ⁻	mgL ⁻¹	5,20	16,50	10,70	4,11
NO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	0,10	0,40	0,26	0,13
SO ₄ ²⁻	mgL ⁻¹	2,00	13,00	6,00	4,36
HCO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	21,00	29,00	23,46	3,31
PO ₄ ³⁻	mgL ⁻¹	0,20	0,45	0,30	0,09
²²² Rn	BqL ⁻¹	6,37	13,08	8,61	2,80
²²⁶ Ra	BqL ⁻¹	0,04	0,27	0,16	0,10

Tabela B.7: Resultados das estatísticas descritivas relativas ao ponto SOB-07.

Variável	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
T	°C	24,40	25,80	25,00	0,57
pH	-	5,88	6,71	6,20	0,29
OD	mgL ⁻¹	1,79	5,92	3,86	1,32
Ca ²⁺	mgL ⁻¹	4,92	7,20	6,08	0,79
Mg ²⁺	mgL ⁻¹	0,31	0,71	0,48	0,15
Al ³⁺	mgL ⁻¹	0,11	0,34	0,21	0,12
Fe _{total}	mgL ⁻¹	0,01	2,59	0,46	1,05
K ⁺	mgL ⁻¹	2,63	19,08	6,34	6,31
Ba ²⁺	mgL ⁻¹	2,00	17,00	8,25	4,96
SiO ₂	mgL ⁻¹	3,50	10,40	7,42	2,48
Cl ⁻	mgL ⁻¹	0,40	3,40	2,10	1,02
NO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	0,10	0,80	0,32	0,29
SO ₄ ²⁻	mgL ⁻¹	8,00	29,00	17,67	7,03
HCO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	27,00	44,00	35,88	5,53
PO ₄ ³⁻	mgL ⁻¹	0,03	0,44	0,25	0,14
²²² Rn	BqL ⁻¹	0,34	1,46	1,11	0,40
²²⁶ Ra	BqL ⁻¹	0,04	0,19	0,11	0,06

Tabela B.8: Resultados das estatísticas descritivas relativas ao ponto SOB-09.

Variável	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
T	°C	25,40	27,30	26,20	0,71
pH	-	5,28	6,93	5,72	0,63
OD	mgL ⁻¹	1,64	4,79	3,23	1,03
Ca ²⁺	mgL ⁻¹	4,28	6,64	5,11	0,84
Mg ²⁺	mgL ⁻¹	0,06	0,39	0,21	0,12
Al ³⁺	mgL ⁻¹	0,10	0,75	0,37	0,34
Fe _{total}	mgL ⁻¹	0,02	2,22	0,44	0,87
K ⁺	mgL ⁻¹	0,14	1,01	0,48	0,29
Ba ²⁺	mgL ⁻¹	4,00	16,00	8,67	3,98
SiO ₂	mgL ⁻¹	5,80	9,70	8,32	1,41
Cl ⁻	mgL ⁻¹	0,70	4,70	2,92	1,64
NO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	0,30	1,30	0,80	0,43
SO ₄ ²⁻	mgL ⁻¹	0,00	18,00	4,83	6,77
HCO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	10,00	22,00	15,62	4,75
PO ₄ ³⁻	mgL ⁻¹	0,00	0,43	0,24	0,15
²²² Rn	BqL ⁻¹	3,55	15,76	9,27	4,38
²²⁶ Ra	BqL ⁻¹	0,05	0,19	0,10	0,05

Tabela B.9: Resultados das estatísticas descritivas relativas ao ponto SOB-10.

Variável	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
T	°C	25,40	28,00	26,26	1,08
pH	-	5,15	6,72	5,64	0,63
OD	mgL ⁻¹	3,57	5,17	4,23	0,72
Ca ²⁺	mgL ⁻¹	3,12	4,48	4,01	0,54
Mg ²⁺	mgL ⁻¹	0,10	0,31	0,19	0,09
Al ³⁺	mgL ⁻¹	0,04	0,34	0,19	0,09
Fe _{total}	mgL ⁻¹	0,02	1,44	0,33	0,62
K ⁺	mgL ⁻¹	0,22	0,41	0,33	0,08
Ba ²⁺	mgL ⁻¹	2,00	17,00	7,75	5,58
SiO ₂	mgL ⁻¹	7,90	9,80	8,86	0,90
Cl ⁻	mgL ⁻¹	1,20	4,50	3,06	1,54
NO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	0,50	1,10	0,74	0,23
SO ₄ ²⁻	mgL ⁻¹	2,00	23,00	6,80	9,07
HCO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	9,00	29,00	19,20	9,76
PO ₄ ³⁻	mgL ⁻¹	0,18	0,34	0,26	0,08
²²² Rn	BqL ⁻¹	4,74	11,19	8,92	2,51
²²⁶ Ra	BqL ⁻¹	0,11	0,13	0,12	0,01

Tabela B.10: Resultados das estatísticas descritivas relativas ao ponto SOB-11.

Variável	Unidade	Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
T	°C	25,50	27,10	26,02	0,65
pH	-	4,90	6,12	5,59	0,52
OD	mgL ⁻¹	2,93	4,96	4,06	0,66
Ca ²⁺	mgL ⁻¹	0,24	6,44	4,18	2,21
Mg ²⁺	mgL ⁻¹	0,01	0,54	0,32	0,25
Al ³⁺	mgL ⁻¹	0,02	0,38	0,12	0,02
Fe _{total}	mgL ⁻¹	0,05	10,16	5,87	4,15
K ⁺	mgL ⁻¹	0,34	1,42	0,80	0,42
Ba ²⁺	mgL ⁻¹	4,00	27,00	11,42	8,67
SiO ₂	mgL ⁻¹	8,40	17,60	13,23	3,27
Cl ⁻	mgL ⁻¹	0,50	9,50	4,53	3,57
NO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	0,10	0,60	0,25	0,18
SO ₄ ²⁻	mgL ⁻¹	1,00	20,00	6,17	6,91
HCO ₃ ⁻	mgL ⁻¹	0,00	35,00	9,00	13,36
PO ₄ ³⁻	mgL ⁻¹	0,02	0,42	0,22	0,15
²²² Rn	BqL ⁻¹	1,92	11,90	5,02	3,57
²²⁶ Ra	BqL ⁻¹	0,09	0,21	0,14	0,04

ANEXO C

Tabela C.1: Coeficientes de correlação de Pearson envolvendo os parâmetros analisados para o ponto SOB-01.

Variáveis	T	pH	OD	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{total}	K ⁺	Ba ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	²²² Rn	²²⁶ Ra
T	1,00	0,35	-0,29	-0,03	-0,29	-0,32	0,10	-0,05	-0,31	-0,50	0,74	0,11	0,13	-0,05	-0,02	-0,43
pH	0,35	1,00	0,39	0,21	-0,20	-0,08	0,17	0,72	-0,40	-0,57	0,52	0,72	0,21	0,28	-0,27	-0,08
OD	-0,29	0,39	1,00	-0,47	0,40	0,59	-0,31	0,45	-0,21	0,22	0,06	0,31	0,54	0,80	-0,03	0,11
Ca ²⁺	-0,03	0,21	-0,47	1,00	-0,31	-0,62	-0,13	0,18	0,59	-0,19	0,27	0,63	-0,12	-0,20	-0,10	-0,05
Mg ²⁺	-0,29	-0,20	0,40	-0,31	1,00	0,89	-0,62	-0,56	0,27	0,88	-0,24	-0,07	0,76	0,59	-0,66	-0,65
Fe _{total}	-0,32	-0,08	0,59	-0,62	0,89	1,00	-0,29	-0,35	-0,16	0,68	-0,40	-0,24	0,58	0,51	-0,58	-0,42
K ⁺	0,10	0,17	-0,31	-0,13	-0,62	-0,29	1,00	0,30	-0,76	-0,71	-0,36	-0,40	-0,83	-0,78	0,14	0,48
Ba ²⁺	-0,05	0,72	0,45	0,18	-0,56	-0,35	0,30	1,00	-0,34	-0,66	0,28	0,58	-0,21	0,13	0,36	0,61
SiO ₂	-0,31	-0,40	-0,21	0,59	0,27	-0,16	-0,76	-0,34	1,00	0,57	0,13	0,32	0,33	0,25	0,00	-0,22
Cl ⁻	-0,50	-0,57	0,22	-0,19	0,88	0,68	-0,71	-0,66	0,57	1,00	-0,36	-0,19	0,57	0,46	-0,36	-0,43
NO ₃ ⁻	0,74	0,52	0,06	0,27	-0,24	-0,40	-0,36	0,28	0,13	-0,36	1,00	0,65	0,43	0,42	0,14	-0,30
SO ₄ ²⁻	0,11	0,72	0,31	0,63	-0,07	-0,24	-0,40	0,58	0,32	-0,19	0,65	1,00	0,43	0,51	-0,14	-0,13
HCO ₃ ⁻	0,13	0,21	0,54	-0,12	0,76	0,58	-0,83	-0,21	0,33	0,57	0,43	0,43	1,00	0,90	-0,47	-0,70
PO ₄ ³⁻	-0,05	0,28	0,80	-0,20	0,59	0,51	-0,78	0,13	0,25	0,46	0,42	0,51	0,90	1,00	-0,16	-0,33
²²² Rn	-0,02	-0,27	-0,03	-0,10	-0,66	-0,58	0,14	0,36	0,00	-0,36	0,14	-0,14	-0,47	-0,16	1,00	0,77
²²⁶ Ra	-0,43	-0,08	0,11	-0,05	-0,65	-0,42	0,48	0,61	-0,22	-0,43	-0,30	-0,13	-0,70	-0,33	0,77	1,00

Tabela C.2: Coeficientes de correlação de Pearson envolvendo os parâmetros analisados para o ponto SOB-02.

Variáveis	T	pH	OD	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{total}	K ⁺	Ba ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	²²² Rn	²²⁶ Ra
T	1,00	0,27	0,28	-0,59	-0,74	-0,25	0,00	0,04	0,51	-0,19	0,58	-0,14	0,32	-0,10	-0,40	-0,79
pH	0,27	1,00	-0,32	-0,35	0,11	-0,38	-0,56	0,63	-0,05	-0,35	0,90	0,83	0,60	0,07	-0,26	-0,25
OD	0,28	-0,32	1,00	-0,50	-0,24	-0,47	0,80	-0,12	0,00	-0,11	-0,02	-0,41	-0,04	0,21	0,07	-0,21
Ca ²⁺	-0,59	-0,35	-0,50	1,00	0,79	0,00	-0,46	0,23	0,10	-0,20	-0,68	0,10	-0,73	-0,63	0,56	0,66
Mg ²⁺	-0,74	0,11	-0,24	0,79	1,00	-0,37	-0,40	0,38	0,07	0,00	-0,38	0,33	-0,62	-0,43	0,20	0,95
Fe _{total}	-0,25	-0,38	-0,47	0,00	-0,37	1,00	0,35	-0,81	-0,53	0,70	-0,35	-0,43	0,06	0,92	-0,18	-0,15
K ⁺	0,00	-0,56	0,80	-0,46	-0,40	0,35	1,00	-0,55	-0,39	0,25	-0,26	-0,59	-0,08	0,61	0,10	-0,24
Ba ²⁺	0,04	0,63	-0,12	0,23	0,38	-0,81	-0,55	1,00	0,04	-0,87	0,42	0,84	-0,15	-0,44	0,42	0,10
SiO ₂	0,51	-0,05	0,00	0,10	0,07	-0,53	-0,39	0,04	1,00	0,06	0,00	-0,30	0,10	-0,77	-0,46	0,09
Cl ⁻	-0,19	-0,35	-0,11	-0,20	0,00	0,70	0,25	-0,87	0,06	1,00	-0,27	-0,63	0,46	0,35	-0,68	0,18
NO ₃ ⁻	0,58	0,90	-0,02	-0,68	-0,38	-0,35	-0,26	0,42	0,00	-0,27	1,00	0,58	0,71	0,24	-0,40	-0,57
SO ₄ ²⁻	-0,14	0,83	-0,41	0,10	0,33	-0,43	-0,59	0,84	-0,30	-0,63	0,58	1,00	0,12	-0,05	0,28	0,03
HCO ₃ ⁻	0,32	0,60	-0,04	-0,73	-0,62	0,06	-0,08	-0,15	0,10	0,46	0,71	0,12	1,00	0,40	-0,87	-0,23
PO ₄ ³⁻	-0,10	0,07	0,21	-0,63	-0,43	0,92	0,61	-0,44	-0,77	0,35	0,24	-0,05	0,40	1,00	-0,12	-0,40
²²² Rn	-0,40	-0,26	0,07	0,56	0,20	-0,18	0,10	0,42	-0,46	-0,68	-0,40	0,28	-0,87	-0,12	1,00	0,14
²²⁶ Ra	-0,79	-0,25	-0,21	0,66	0,95	-0,15	-0,24	0,10	0,09	0,18	-0,57	0,03	-0,23	-0,40	0,14	1,00

Tabela C.3: Coeficientes de correlação de Pearson envolvendo os parâmetros analisados para o ponto SOB-03.

Variáveis	T	pH	OD	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{total}	K ⁺	Ba ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	²²² Rn	²²⁶ Ra
T	1	0,107	0,353	-0,399	-0,506	-0,521	0,527	-0,110	-0,349	-0,262	0,382	-0,561	0,507	-0,367	-0,388	-0,114
pH	0,107	1	0,266	0,039	-0,700	-0,687	0,487	0,672	-0,300	-0,695	0,499	0,561	0,205	-0,018	-0,170	-0,236
OD	0,353	0,266	1	-0,379	-0,620	-0,560	0,367	0,344	-0,804	-0,052	0,604	0,276	0,360	0,666	-0,818	-0,068
Ca ²⁺	-0,399	0,039	-0,379	1	0,001	0,611	0,430	-0,123	0,218	0,331	-0,647	-0,139	0,275	-0,045	0,628	-0,144
Mg ²⁺	-0,506	-0,700	-0,620	0,001	1	0,725	-0,772	-0,178	0,815	0,192	-0,677	-0,210	-0,791	-0,245	0,596	-0,110
Fe _{total}	-0,521	-0,687	-0,560	0,611	0,725	1	-0,224	-0,774	-0,490	0,978	-0,532	-0,227	0,940	0,874	0,214	0,580
K ⁺	0,527	0,487	0,367	0,430	-0,772	-0,224	1	0,143	-0,431	-0,130	0,079	-0,256	0,766	-0,066	-0,084	-0,305
Ba ²⁺	-0,110	0,672	0,344	-0,123	-0,178	-0,774	0,143	1	0,078	-0,792	0,135	0,524	-0,399	0,055	0,019	-0,719
SiO ₂	-0,349	-0,300	-0,804	0,218	0,815	-0,490	-0,431	0,078	1	-0,224	-0,763	-0,286	-0,729	-0,662	0,890	-0,442
Cl ⁻	-0,262	-0,695	-0,052	0,331	0,192	0,978	-0,130	-0,792	-0,224	1	-0,250	-0,237	0,344	0,461	-0,083	0,614
NO ₃ ⁻	0,382	0,499	0,604	-0,647	-0,677	-0,532	0,079	0,135	-0,763	-0,250	1	0,485	0,339	0,347	-0,881	0,427
SO ₄ ²⁻	-0,561	0,561	0,276	-0,139	-0,210	-0,227	-0,256	0,524	-0,286	-0,237	0,485	1	-0,232	0,574	-0,326	0,177
HCO ₃ ⁻	0,507	0,205	0,360	0,275	-0,791	0,940	0,766	-0,399	-0,729	0,344	0,339	-0,232	1	0,180	-0,414	0,362
PO ₄ ³⁻	-0,367	-0,018	0,666	-0,045	-0,245	0,874	-0,066	0,055	-0,662	0,461	0,347	0,574	0,180	1	-0,613	0,349
²²² Rn	-0,388	-0,170	-0,818	0,628	0,596	0,214	-0,084	0,019	0,890	-0,083	-0,881	-0,326	-0,414	-0,613	1	-0,444
²²⁶ Ra	-0,114	-0,236	-0,068	-0,144	-0,110	0,580	-0,305	-0,719	-0,442	0,614	0,427	0,177	0,362	0,349	-0,444	1

Tabela C.4: Coeficientes de correlação de Pearson envolvendo os parâmetros analisados para o ponto SOB-04.

Variáveis	T	pH	OD	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{total}	K ⁺	Ba ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	²²² Rn	²²⁶ Ra
T	1,00	0,02	0,08	0,26	-0,15	-0,33	0,42	-0,41	0,06	-0,31	-0,68	0,17	0,13	-0,08	-0,27	-0,14
pH	0,02	1,00	0,25	0,01	-0,78	-0,43	0,44	0,42	0,41	-0,69	0,13	0,57	0,49	0,33	0,28	0,01
OD	0,08	0,25	1,00	0,57	0,29	-0,07	-0,31	0,62	-0,03	-0,64	0,43	0,00	0,06	0,74	-0,78	-0,15
Ca ²⁺	0,26	0,01	0,57	1,00	0,08	-0,04	0,26	-0,19	-0,16	-0,24	0,20	0,20	0,12	0,68	-0,30	-0,29
Mg ²⁺	-0,15	-0,78	0,29	0,08	1,00	0,21	-0,66	0,18	-0,59	0,21	0,08	-0,79	-0,67	-0,10	-0,66	-0,25
Fe _{total}	-0,33	-0,43	-0,07	-0,04	0,21	1,00	-0,67	-0,22	0,55	0,74	0,64	0,31	0,47	0,36	-0,19	0,83
K ⁺	0,42	0,44	-0,31	0,26	-0,66	-0,67	1,00	-0,43	-0,14	-0,32	-0,57	0,28	0,05	-0,20	0,62	-0,47
Ba ²⁺	-0,41	0,42	0,62	-0,19	0,18	-0,22	-0,43	1,00	-0,08	-0,60	0,40	-0,26	-0,17	0,25	-0,37	-0,13
SiO ₂	0,06	0,41	-0,03	-0,16	-0,59	0,55	-0,14	-0,08	1,00	0,15	0,41	0,87	0,95	0,43	0,07	0,90
Cl ⁻	-0,31	-0,69	-0,64	-0,24	0,21	0,74	-0,32	-0,60	0,15	1,00	0,15	0,00	0,06	-0,25	0,26	0,50
NO ₃ ⁻	-0,68	0,13	0,43	0,20	0,08	0,64	-0,57	0,40	0,41	0,15	1,00	0,32	0,42	0,75	-0,20	0,50
SO ₄ ²⁻	0,17	0,57	0,00	0,20	-0,79	0,31	0,28	-0,26	0,87	0,00	0,32	1,00	0,97	0,55	0,26	0,63
HCO ₃ ⁻	0,13	0,49	0,06	0,12	-0,67	0,47	0,05	-0,17	0,95	0,06	0,42	0,97	1,00	0,59	0,10	0,77
PO ₄ ³⁻	-0,08	0,33	0,74	0,68	-0,10	0,36	-0,20	0,25	0,43	-0,25	0,75	0,55	0,59	1,00	-0,42	0,30
²²² Rn	-0,27	0,28	-0,78	-0,30	-0,66	-0,19	0,62	-0,37	0,07	0,26	-0,20	0,26	0,10	-0,42	1,00	-0,03
²²⁶ Ra	-0,14	0,01	-0,15	-0,29	-0,25	0,83	-0,47	-0,13	0,90	0,50	0,50	0,63	0,77	0,30	-0,03	1,00

Tabela C.5: Coeficientes de correlação de Pearson envolvendo os parâmetros analisados para o ponto SOB -05.

Variáveis	T	pH	OD	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{total}	K ⁺	Ba ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	²²² Rn	²²⁶ Ra
T	1,00	0,02	0,39	0,03	0,31	-0,29	0,61	-0,54	-0,49	-0,57	-0,24	-0,18	-0,35	-0,55	-0,68	-0,51
pH	0,02	1,00	0,38	0,63	0,47	-0,14	0,45	0,32	-0,73	-0,68	-0,22	0,24	-0,26	-0,67	-0,13	-0,58
OD	0,39	0,38	1,00	0,84	0,01	-0,77	0,27	0,35	-0,44	-0,66	0,35	0,02	0,10	-0,22	-0,49	-0,21
Ca ²⁺	0,03	0,63	0,84	1,00	-0,18	-0,52	-0,02	0,39	-0,35	-0,60	0,30	0,45	0,15	-0,22	-0,14	-0,33
Mg ²⁺	0,31	0,47	0,01	-0,18	1,00	-0,04	0,93	0,16	-0,69	-0,34	-0,31	-0,65	-0,34	-0,54	-0,38	-0,15
Fe _{total}	-0,29	-0,14	-0,77	-0,52	-0,04	1,00	-0,26	-0,55	0,51	0,65	0,05	0,29	0,33	0,29	0,79	0,21
K ⁺	0,61	0,45	0,27	-0,02	0,93	-0,26	1,00	0,05	-0,80	-0,56	-0,30	-0,62	-0,41	-0,66	-0,62	-0,31
Ba ²⁺	-0,54	0,32	0,35	0,39	0,16	-0,55	0,05	1,00	-0,22	-0,14	0,19	-0,32	0,03	0,10	-0,12	0,28
SiO ₂	-0,49	-0,73	-0,44	-0,35	-0,69	0,51	-0,80	-0,22	1,00	0,90	0,55	0,24	0,69	0,92	0,75	0,71
Cl ⁻	-0,57	-0,68	-0,66	-0,60	-0,34	0,65	-0,56	-0,14	0,90	1,00	0,44	-0,06	0,62	0,87	0,76	0,82
NO ₃ ⁻	-0,24	-0,22	0,35	0,30	-0,31	0,05	-0,30	0,19	0,55	0,44	1,00	0,03	0,96	0,76	0,48	0,72
SO ₄ ²⁻	-0,18	0,24	0,02	0,45	-0,65	0,29	-0,62	-0,32	0,24	-0,06	0,03	1,00	0,14	-0,01	0,44	-0,40
HCO ₃ ⁻	-0,35	-0,26	0,10	0,15	-0,34	0,33	-0,41	0,03	0,69	0,62	0,96	0,14	1,00	0,81	0,70	0,74
PO ₄ ³⁻	-0,55	-0,67	-0,22	-0,22	-0,54	0,29	-0,66	0,10	0,92	0,87	0,76	-0,01	0,81	1,00	0,65	0,91
²²² Rn	-0,68	-0,13	-0,49	-0,14	-0,38	0,79	-0,62	-0,12	0,75	0,76	0,48	0,44	0,70	0,65	1,00	0,50
²²⁶ Ra	-0,51	-0,58	-0,21	-0,33	-0,15	0,21	-0,31	0,28	0,71	0,82	0,72	-0,40	0,74	0,91	0,50	1,00

Tabela C.6: Coeficientes de correlação de Pearson envolvendo os parâmetros analisados para o ponto SOB -06.

Variáveis	T	pH	OD	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{total}	K ⁺	Ba ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	²²² Rn	²²⁶ Ra
T	1,00	0,12	-0,68	0,05	0,30	-0,36	0,49	0,13	0,51	0,50	-0,31	0,34	-0,74	-0,69	-0,03	0,06
pH	0,12	1,00	0,26	0,38	0,07	-0,67	0,02	0,13	0,24	-0,07	0,16	-0,55	-0,25	0,04	-0,05	-0,96
OD	-0,68	0,26	1,00	-0,09	0,11	-0,55	-0,15	-0,64	-0,77	-0,84	0,04	-0,75	0,22	0,58	-0,24	-0,32
Ca ²⁺	0,05	0,38	-0,09	1,00	-0,53	0,06	-0,78	0,63	0,59	0,59	-0,52	-0,32	0,48	0,54	-0,45	-0,53
Mg ²⁺	0,30	0,07	0,11	-0,53	1,00	-0,78	0,58	-0,61	-0,49	-0,50	-0,10	0,30	-0,62	-0,25	-0,34	0,00
Fe _{total}	-0,36	-0,67	-0,55	0,06	-0,78	1,00	-0,31	0,52	0,52	0,61	0,17	0,22	0,61	-0,08	0,53	0,59
K ⁺	0,49	0,02	-0,15	-0,78	0,58	-0,31	1,00	-0,50	-0,21	-0,32	0,41	0,21	-0,91	-0,86	0,48	0,24
Ba ²⁺	0,13	0,13	-0,64	0,63	-0,61	0,52	-0,50	1,00	0,90	0,87	0,05	0,28	0,41	0,04	0,16	-0,23
SiO ₂	0,51	0,24	-0,77	0,59	-0,49	0,52	-0,21	0,90	1,00	0,93	-0,02	0,24	0,02	-0,27	0,21	-0,24
Cl ⁻	0,50	-0,07	-0,84	0,59	-0,50	0,61	-0,32	0,87	0,93	1,00	-0,25	0,40	0,15	-0,18	0,06	0,04
NO ₃ ⁻	-0,31	0,16	0,04	-0,52	-0,10	0,17	0,41	0,05	-0,02	-0,25	1,00	0,03	-0,12	-0,40	0,85	-0,08
SO ₄ ²⁻	0,34	-0,55	-0,75	-0,32	0,30	0,22	0,21	0,28	0,24	0,40	0,03	1,00	-0,11	-0,40	0,06	0,53
HCO ₃ ⁻	-0,74	-0,25	0,22	0,48	-0,62	0,61	-0,91	0,41	0,02	0,15	-0,12	-0,11	1,00	0,81	-0,22	-0,01
PO ₄ ³⁻	-0,69	0,04	0,58	0,54	-0,25	-0,08	-0,86	0,04	-0,27	-0,18	-0,40	-0,40	0,81	1,00	-0,64	-0,29
²²² Rn	-0,03	-0,05	-0,24	-0,45	-0,34	0,53	0,48	0,16	0,21	0,06	0,85	0,06	-0,22	-0,64	1,00	0,19
²²⁶ Ra	0,06	-0,96	-0,32	-0,53	0,00	0,59	0,24	-0,23	-0,24	0,04	-0,08	0,53	-0,01	-0,29	0,19	1,00

Tabela C.7: Coeficientes de correlação de Pearson envolvendo os parâmetros analisados para o ponto SOB -07.

Variáveis	T	pH	OD	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{total}	K ⁺	Ba ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	²²² Rn	²²⁶ Ra
T	1,00	0,07	0,62	0,92	0,30	0,52	-0,35	0,04	-0,48	-0,01	0,52	-0,75	0,09	0,57	-0,60	-0,69
pH	0,07	1,00	0,43	0,13	-0,06	0,19	-0,44	0,33	-0,19	0,63	0,68	-0,40	-0,16	0,38	-0,08	-0,19
OD	0,62	0,43	1,00	0,66	0,77	-0,01	-0,81	-0,25	-0,46	0,33	0,29	-0,94	-0,36	0,37	0,10	-0,23
Ca ²⁺	0,92	0,13	0,66	1,00	0,25	0,27	-0,35	-0,16	-0,61	-0,16	0,36	-0,67	0,31	0,26	-0,40	-0,63
Mg ²⁺	0,30	-0,06	0,77	0,25	1,00	-0,31	-0,62	-0,50	-0,25	0,27	-0,21	-0,69	-0,58	0,20	0,43	0,09
Fe _{total}	0,52	0,19	-0,01	0,27	-0,31	1,00	-0,18	0,86	0,31	0,00	0,83	-0,32	-0,16	0,65	-0,94	-0,31
K ⁺	-0,35	-0,44	-0,81	-0,35	-0,62	-0,18	1,00	-0,16	-0,14	-0,14	-0,33	0,83	0,68	-0,23	-0,05	-0,27
Ba ²⁺	0,04	0,33	-0,25	-0,16	-0,50	0,86	-0,16	1,00	0,63	0,05	0,73	-0,04	-0,29	0,42	-0,72	0,08
SiO ₂	-0,48	-0,19	-0,46	-0,61	-0,25	0,31	-0,14	0,63	1,00	-0,32	-0,03	0,29	-0,51	-0,20	-0,09	0,78
Cl ⁻	-0,01	0,63	0,33	-0,16	0,27	0,00	-0,14	0,05	-0,32	1,00	0,42	-0,33	-0,37	0,67	0,09	-0,32
NO ₃ ⁻	0,52	0,68	0,29	0,36	-0,21	0,83	-0,33	0,73	-0,03	0,42	1,00	-0,50	-0,14	0,78	-0,76	-0,48
SO ₄ ²⁻	-0,75	-0,40	-0,94	-0,67	-0,69	-0,32	0,83	-0,04	0,29	-0,33	-0,50	1,00	0,47	-0,59	0,20	0,28
HCO ₃ ⁻	0,09	-0,16	-0,36	0,31	-0,58	-0,16	0,68	-0,29	-0,51	-0,37	-0,14	0,47	1,00	-0,35	-0,15	-0,51
PO ₄ ³⁻	0,57	0,38	0,37	0,26	0,20	0,65	-0,23	0,42	-0,20	0,67	0,78	-0,59	-0,35	1,00	-0,60	-0,59
²²² Rn	-0,60	-0,08	0,10	-0,40	0,43	-0,94	-0,05	-0,72	-0,09	0,09	-0,76	0,20	-0,15	-0,60	1,00	0,53
²²⁶ Ra	-0,69	-0,19	-0,23	-0,63	0,09	-0,31	-0,27	0,08	0,78	-0,32	-0,48	0,28	-0,51	-0,59	0,53	1,00

Tabela C.8: Coeficientes de correlação de Pearson envolvendo os parâmetros analisados para o ponto SOB -09.

Variáveis	T	pH	OD	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{total}	K ⁺	Ba ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	²²² Rn	²²⁶ Ra
T	1,00	0,55	0,57	-0,63	0,81	-0,32	0,52	-0,49	0,66	0,62	0,39	0,00	0,24	0,44	-0,33	-0,28
pH	0,55	1,00	0,78	-0,34	0,47	-0,32	0,76	-0,29	-0,02	0,19	0,40	-0,30	0,22	-0,12	-0,27	-0,15
OD	0,57	0,78	1,00	-0,38	0,61	-0,06	0,56	0,00	-0,02	0,29	0,32	-0,69	0,48	0,08	0,29	0,08
Ca ²⁺	-0,63	-0,34	-0,38	1,00	-0,17	0,19	-0,80	0,06	-0,83	-0,40	-0,40	-0,32	-0,03	-0,44	0,23	0,10
Mg ²⁺	0,81	0,47	0,61	-0,17	1,00	0,08	0,17	-0,21	0,24	0,74	0,49	-0,40	0,14	0,50	-0,11	-0,43
Fe _{total}	-0,32	-0,32	-0,06	0,19	0,08	1,00	-0,23	0,90	-0,18	0,51	0,57	-0,22	-0,63	0,62	0,21	-0,52
K ⁺	0,52	0,76	0,56	-0,80	0,17	-0,23	1,00	-0,08	0,45	0,28	0,54	0,16	-0,05	0,16	-0,40	-0,21
Ba ²⁺	-0,49	-0,29	0,00	0,06	-0,21	0,90	-0,08	1,00	-0,24	0,25	0,42	-0,25	-0,49	0,41	0,39	-0,23
SiO ₂	0,66	-0,02	-0,02	-0,83	0,24	-0,18	0,45	-0,24	1,00	0,52	0,31	0,60	-0,12	0,61	-0,43	-0,26
Cl ⁻	0,62	0,19	0,29	-0,40	0,74	0,51	0,28	0,25	0,52	1,00	0,86	0,03	-0,46	0,93	-0,33	-0,81
NO ₃ ⁻	0,39	0,40	0,32	-0,40	0,49	0,57	0,54	0,42	0,31	0,86	1,00	0,06	-0,65	0,76	-0,44	-0,87
SO ₄ ²⁻	0,00	-0,30	-0,69	-0,32	-0,40	-0,22	0,16	-0,25	0,60	0,03	0,06	1,00	-0,52	0,16	-0,74	-0,30
HCO ₃ ⁻	0,24	0,22	0,48	-0,03	0,14	-0,63	-0,05	-0,49	-0,12	-0,46	-0,65	-0,52	1,00	-0,53	0,57	0,82
PO ₄ ³⁻	0,44	-0,12	0,08	-0,44	0,50	0,62	0,16	0,41	0,61	0,93	0,76	0,16	-0,53	1,00	-0,21	-0,71
²²² Rn	-0,33	-0,27	0,29	0,23	-0,11	0,21	-0,40	0,39	-0,43	-0,33	-0,44	-0,74	0,57	-0,21	1,00	0,67
²²⁶ Ra	-0,28	-0,15	0,08	0,10	-0,43	-0,52	-0,21	-0,23	-0,26	-0,81	-0,87	-0,30	0,82	-0,71	0,67	1,00

Tabela C.9: Coeficientes de correlação de Pearson envolvendo os parâmetros analisados para o ponto SOB -10.

Variáveis	T	pH	OD	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{total}	K ⁺	Ba ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	²²² Rn	²²⁶ Ra
T	1,00	0,45	0,78	0,08	0,23	-0,24	-0,18	-0,48	0,40	0,76	0,00	-0,26	0,08	-0,25	0,37	-0,04
pH	0,45	1,00	0,82	-0,08	0,41	-0,19	-0,05	-0,16	-0,38	0,58	0,25	-0,29	0,13	-0,22	0,34	-0,43
OD	0,78	0,82	1,00	-0,29	0,06	-0,18	-0,46	-0,19	0,06	0,89	0,45	-0,19	-0,22	-0,58	0,35	-0,24
Ca ²⁺	0,08	-0,08	-0,29	1,00	0,52	0,18	0,87	-0,20	-0,14	-0,20	-0,57	-0,03	0,66	0,82	0,08	0,04
Mg ²⁺	0,23	0,41	0,06	0,52	1,00	-0,48	0,75	-0,47	-0,17	-0,16	-0,71	-0,64	0,95	0,69	0,43	-0,15
Fe _{total}	-0,24	-0,19	-0,18	0,18	-0,48	1,00	-0,41	0,92	0,40	0,33	0,87	-0,21	-0,55	0,59	0,48	0,80
K ⁺	-0,18	-0,05	-0,46	0,87	0,75	-0,41	1,00	-0,29	-0,34	-0,53	-0,79	-0,18	0,88	0,95	0,04	-0,10
Ba ²⁺	-0,48	-0,16	-0,19	-0,20	-0,47	0,92	-0,29	1,00	0,21	0,12	0,67	-0,11	-0,43	-0,11	0,32	0,66
SiO ₂	0,40	-0,38	0,06	-0,14	-0,17	0,40	-0,34	0,21	1,00	0,37	0,10	-0,46	-0,11	-0,10	0,56	0,81
Cl ⁻	0,76	0,58	0,89	-0,20	-0,16	0,33	-0,53	0,12	0,37	1,00	0,61	-0,20	-0,36	-0,55	0,49	0,15
NO ₃ ⁻	0,00	0,25	0,45	-0,57	-0,71	0,87	-0,79	0,67	0,10	0,61	1,00	0,19	-0,84	-0,76	0,09	0,19
SO ₄ ²⁻	-0,26	-0,29	-0,19	-0,03	-0,64	-0,21	-0,18	-0,11	-0,46	-0,20	0,19	1,00	-0,56	-0,33	-0,92	-0,51
HCO ₃ ⁻	0,08	0,13	-0,22	0,66	0,95	-0,55	0,88	-0,43	-0,11	-0,36	-0,84	-0,56	1,00	0,87	0,34	-0,03
PO ₄ ³⁻	-0,25	-0,22	-0,58	0,82	0,69	0,59	0,95	-0,11	-0,10	-0,55	-0,76	-0,33	0,87	1,00	0,20	0,18
²²² Rn	0,37	0,34	0,35	0,08	0,43	0,48	0,04	0,32	0,56	0,49	0,09	-0,92	0,34	0,20	1,00	0,65
²²⁶ Ra	-0,04	-0,43	-0,24	0,04	-0,15	0,80	-0,10	0,66	0,81	0,15	0,19	-0,51	-0,03	0,18	0,65	1,00

Tabela C.10: Coeficientes de correlação de Pearson envolvendo os parâmetros analisados para o ponto SOB -11.

Variáveis	T	pH	OD	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{total}	K ⁺	Ba ²⁺	SiO ₂	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	²²² Rn	²²⁶ Ra
T	1,00	0,29	0,65	-0,74	-0,27	0,24	-0,39	-0,56	0,46	0,45	-0,29	-0,35	-0,08	0,63	-0,40	-0,21
pH	0,29	1,00	0,58	0,41	-0,16	-0,37	-0,23	0,43	-0,65	0,68	0,47	-0,60	0,58	0,03	0,29	-0,42
OD	0,65	0,58	1,00	-0,18	0,04	0,05	-0,57	-0,14	-0,19	0,42	-0,08	-0,78	0,08	0,13	-0,25	0,21
Ca ²⁺	-0,74	0,41	-0,18	1,00	0,26	-0,39	0,27	0,76	-0,87	0,11	0,49	-0,10	0,51	-0,53	0,63	-0,09
Mg ²⁺	-0,27	-0,16	0,04	0,26	1,00	0,28	0,66	-0,38	0,01	0,30	-0,67	0,18	0,04	-0,04	0,26	0,03
Fe _{total}	0,24	-0,37	0,05	-0,39	0,28	1,00	0,20	-0,43	0,59	0,22	-0,74	-0,21	0,30	0,75	0,34	-0,05
K ⁺	-0,39	-0,23	-0,57	0,27	0,66	0,20	1,00	-0,26	0,19	0,33	-0,46	0,63	0,20	0,18	0,50	-0,54
Ba ²⁺	-0,56	0,43	-0,14	0,76	-0,38	-0,43	-0,26	1,00	-0,84	-0,17	0,85	-0,34	0,48	-0,47	0,45	0,05
SiO ₂	0,46	-0,65	-0,19	-0,87	0,01	0,59	0,19	-0,84	1,00	-0,08	-0,71	0,41	-0,41	0,62	-0,34	-0,09
Cl ⁻	0,45	0,68	0,42	0,11	0,30	0,22	0,33	-0,17	-0,08	1,00	-0,26	-0,32	0,65	0,59	0,49	-0,74
NO ₃ ⁻	-0,29	0,47	-0,08	0,49	-0,67	-0,74	-0,46	0,85	-0,71	-0,26	1,00	-0,19	0,14	-0,54	0,02	0,03
SO ₄ ²⁻	-0,35	-0,60	-0,78	-0,10	0,18	-0,21	0,63	-0,34	0,41	-0,32	-0,19	1,00	-0,50	-0,17	-0,20	-0,19
HCO ₃ ⁻	-0,08	0,58	0,08	0,51	0,04	0,30	0,20	0,48	-0,41	0,65	0,14	-0,50	1,00	0,41	0,91	-0,56
PO ₄ ³⁻	0,63	0,03	0,13	-0,53	-0,04	0,75	0,18	-0,47	0,62	0,59	-0,54	-0,17	0,41	1,00	0,29	-0,57
²²² Rn	-0,40	0,29	-0,25	0,63	0,26	0,34	0,50	0,45	-0,34	0,49	0,02	-0,20	0,91	0,29	1,00	-0,52
²²⁶ Ra	-0,21	-0,42	0,21	-0,09	0,03	-0,05	-0,54	0,05	-0,09	-0,74	0,03	-0,19	-0,56	-0,57	-0,52	1,00

ANEXO D

Tabela D.1: Matriz de correlação de Pearson relacionando os hidrocarbonetos com os radionuclídeos analisados para as amostras coletadas em janeiro de 2011.

Variáveis	²²² Rn	²²⁶ Ra	Benzeno	Tolueno	m,p-xileno	O-xileno	xileno total	etilbenzeno	BTEX Total
²²² Rn	1	-0,420	0,562	0,528	0,471	0,521	0,492	0,536	0,528
²²⁶ Ra	-0,420	1	-0,194	-0,233	-0,206	-0,213	-0,209	-0,202	-0,216
Benzeno	0,562	-0,194	1	0,890	0,632	0,731	0,674	0,736	0,740
Tolueno	0,582	-0,233	0,890	1	0,898	0,948	0,920	0,955	0,953
m,p-xileno	0,471	-0,206	0,632	0,898	1	0,991	0,998	0,982	0,989
O-xileno	0,521	-0,213	0,731	0,948	0,991	1	0,997	0,996	1,000
xileno total	0,492	-0,209	0,674	0,920	0,998	0,997	1	0,990	0,995
etilbenzeno	0,536	-0,202	0,736	0,955	0,982	0,996	0,990	1	0,997
BTEX Total	0,528	-0,216	0,740	0,953	0,989	1,000	0,995	0,997	1