

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“Júlio de Mesquita Filho”  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Câmpus de Rio Claro

**ROGÉRIO BORDIGNON**

**CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DO CO<sub>2</sub> DISSOLVIDO EM ÁGUAS  
SUBTERRÂNEAS NO MUNICÍPIO DE PAULÍNIA, SP.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Chang Hung Kiang

Rio Claro - SP  
2014

Dedico esse trabalho aos meus pais, João e Martha, a minha esposa Flávia e minha irmã Noêmia.

*“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.”*

*Xico Chavier*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, João e Martha, a minha esposa Flávia, a Noêmia e Daniel por tudo que estamos construindo juntos.

Agradeço a REPLAN por permitir desenvolver esse trabalho.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Chang Hung Kiang pelos ensinamentos transmitidos.

Agradeço aos Geólogos Elias Teramoto e Marco Pede pelos ensinamentos e orientação. Aqui deixo registrado meu testemunho que acredito firmemente no fenômeno do trapeamento.

Agradeço aos colegas do SMS/MA pelo apoio e incentivo.

Agradeço o apoio da Bioagri Ambiental Ltda, em especial à Juliana Pistoni, pelo apoio.

Agradeço ao Químico Emilio Spagnol por sua atenção, dedicação e pelos ensinamentos transmitidos.

Agradeço as pessoas, cada qual a sua maneira, que me ajudaram a concretizar este sonho: Eduardo, Elias Isler, Daniela, Thomaz, Patrícia, Lélia, Ludimila, Dagmar, Bruno, Leandro, Gideão, Rafael, Carolina, Otacílio, Marcela e João.

**SUMÁRIO**

Índice.....	vi
Índice de Tabelas.....	x
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Equações.....	xv
Índice de Reações.....	xvi
Resumo.....	xvii
Abstract.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO E JUSTIFICATIVA.....	3
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	3
4. CONCEITOS GERAIS.....	9
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
6. DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	50
7. RESULTADOS OBTIDOS.....	58
8. DISCUSSÕES E RESULTADOS.....	73
9. CONCLUSÕES.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO E JUSTIFICATIVA.....	3
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	3
3.1. Localização da Área de Estudo.....	3
3.2. Geomorfologia e Geologia Regional.....	4
3.2.1. Embasamento Cristalino.....	7
3.2.2. Subgrupo Itararé.....	7
3.2.3. Intrusivas Básicas.....	7
3.2.4. Formação Rio Claro.....	7
3.2.5. Depósitos Quaternários.....	8
3.3. Hidrogeologia Regional.....	8
4. CONCEITOS GERAIS.....	9
4.1. Composição do Óleo Cru.....	9
4.2. Combustíveis Derivados do Petróleo.....	11
4.3. Comportamento de Hidrocarbonetos em Sub-superfície.....	13
4.3.1. Cenários de Contaminação por LNAPL.....	13
4.3.2. Transporte na Franja Capilar.....	14
4.3.3. Comportamento de Hidrocarbonetos na Zona Saturada.....	15
4.3.4. Variações do Nível d' Água e Espessura de Fase Livre.....	18
4.4. Atenuação Natural Monitorada (MNA).....	19
4.4.1. Biodegradação Aeróbia.....	21
4.4.2. Biodegradação Anaeróbia.....	21
4.4.3. Biodegradação Via Redução de Nitrato.....	22
4.4.4. Biodegradação Via Redução de Ferro.....	22

4.4.5. Biodegradação via Redução de Sulfato.....	23
4.4.6. Biodegradação Via Metanogênese.....	23
4.5. CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA.....	24
4.5.1. Isótopos Estáveis.....	24
4.5.1.1. Isótopos Estáveis: Normas e Medidas.....	25
4.5.2. Fracionamento Isotópico de Isótopos Estáveis.....	25
4.5.3. Fracionamento Isotópico Natural do Carbono.....	26
4.5.4. $\delta^{13}\text{C}$ de Calcários.....	27
4.5.5. $\delta^{13}\text{C}$ da Atmosfera.....	27
4.5.6. $\delta^{13}\text{C}$ da Vegetação Terrestre.....	29
4.5.7. $\delta^{13}\text{C}$ do Solo.....	30
4.5.8. Metano Biogênico em Águas Subterrâneas.....	31
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
5.1. Amostragem do Gás Carbônico.....	33
5.1.1. Metodologia para Amostragem do Gás $\text{CO}_2$ Dissolvido em Águas Subterrâneas.....	35
5.1.2. Espectroscopia Isotópica de Absorção Laser em Cavidade Ressonante.....	44
5.1.3. Padrões.....	43
5.1.4. Espectrometria a Laser.....	43
5.1.5. Procedimento Experimental.....	44
5.1.5.1. Modo Batch.....	45
5.1.5.2. Modo Contínuo.....	47
5.2. Amostragem das Águas Subterrâneas.....	48
5.2.1. Metodologia de Amostragem das Águas Subterrâneas.....	48

5.2.1.1. Parâmetros de Interesse.....	49
5.3 Cromatografia Gasosa.....	50
6. DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	50
6.1. Histórico da Área.....	50
6.1. Pluviometria.....	55
6.2. Hidrogeologia Local.....	56
6.3.1. Litologias.....	56
6.3.2. Condutividade Hidráulica.....	56
6.3.3. Potenciometria.....	57
7. RESULTADOS OBTIDOS.....	58
7.1. Modelo Conceitual para o $\delta^{13}\text{C}$ .....	59
7.2. Primeira Campanha de Amostragem (Poços Afogados).....	60
7.3. Segunda Campanha de Amostragem (Poços Não Afogados).....	65
7.4. Área do Poço de Monitoramento PM 38.....	69
7.5. Amostragem de Água Subterrânea.....	69
8. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	73
9. CONCLUSÕES.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1 – Propriedades físico – químicas dos compostos BTEX.....	10
Tabela 2 - Ficha de inspeção de segurança de produtos químicos.....	12
Tabela 3: Abundância, razão isotópica e padrão internacional dos principais isótopos.....	25
Tabela 4: Valores de $\delta^{13}\text{C}$ para plantas com diferentes mecanismos fotossintéticos.....	30
Tabela 5: Valores de condutividades hidráulicas.....	56
Tabela 6: Resultados das análises de amostras de $\text{CO}_2$ com espectrômetro a laser (Poços Afogados 1° Campanha).....	61
Tabela 7 Resultados obtidos em amostras de poços afogados com problema na vedação durante a 1° Campanha de amostragem.....	61
Tabela 8: Resultados das análises de amostras de $\text{CO}_2$ dos poços afogados e não afogados com espectrômetro a laser durante a 2ª campanha.....	65
Tabela 9: Dados de branco de campo e do poço PM-38.....	69
Tabela 10: Poços amostragem e divididos em setores (amostragem de águas subterrâneas).....	71
Tabela 11: Dados de branco de campo da área do poço PM 38 e branco 2ª campanha.....	78

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Localização da área de estudo no município de Paulínia SP.....	4
Figura 2: Mapa geológico regional da área de estudo.....	6
Figura 3: Hidrocarboneto na zona não saturada.....	14
Figura 4: Fenômenos que ocorrem durante o vazamento de hidrocarbonetos.....	18
Figura 5: Relação entre carga hidráulica e volume de LNAPL recuperado por sistemas de remediação baseadas na metodologia pump-and-treat.....	19
Figura 6: Intervalo de valores de $D^{13}C$ para diferentes compostos naturais.....	27
Figura 7: Relação entre concentração de $CO_2$ atmosférico e $D^{13}C$ .....	28
Figura 8: Concentração de $CO_2$ e $D^{13}C$ de bolhas de ar recuperadas de testemunhos de gelo na Antártida para os últimos 1000 anos.....	29
Figura 9: Diagrama com as linhas de fracionamento do $CO_2$ e $CH_4$ para as reações de produção e oxidação de metano.....	32
Figura 10: Bomba peristáltica para extração de gás do interior do poço de monitoramento.....	34
Figura 11: <i>Tedlar Bag</i> de 5 litros destinado ao armazenamento do gás amostrado.....	34
Figura 12: Ilustração esquemática entre a amostragem realizada em poço afogado e não afogado.....	37
Figura 13: Fechamento do poço para coleta de amostras.....	38
Figura 14: Leitura de VOCs em função do tempo do ar retirado do poço de monitoramento lacrado ao qual é aplicado vácuo.....	39
Figura 15: Conexão do <i>Tedlar bag</i> a bomba peristáltica e ao poço.....	40
Figura 16: Diagrama em bloco de uma cavidade ressonante tipo <i>ring-down</i> .....	41
Figura 17: Intensidade da luz medida pelo fotodetector durante seu acúmulo e decaimento após a interrupção da radiação laser.....	42
Figura 18: Espectrômetro de absorção laser em cavidade ressonante.....	45
Figura 19: Coleta de amostra gasosa com o auxílio de uma seringa.....	46

Figura 20: Injeção pelo modo Batch.....	46
Figura 21: Amostragem em modo contínuo.....	47
Figura 22: Volume de LNAPL recuperado em função das variações de carga hidráulica.....	51
Figura 23: Maior extensão da pluma de BTEX total dissolvido em Dezembro de 2010.....	53
Figura 24: Menor extensão da pluma de BTEX total dissolvido em Junho de 2013.....	54
Figura 25: Precipitação entre 2001 a 2013.....	55
Figura 26: Mapa potenciométrico da área de estudo.....	57
Figura 27: Relação entre precipitação mensal e carga hidráulica.....	58
Figura 28: Gramado da área de amostragem.....	60
Figura 29: Distribuição das concentrações de CO <sub>2</sub> na primeira campanha de amostragem.....	63
Figura 30: Distribuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ na área estudada na primeira campanha de amostragem.....	64
Figura 31: Distribuição das concentrações de CO <sub>2</sub> na segunda campanha de amostragem .....	67
Figura 32: Distribuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ na área estudada na segunda campanha de amostragem.....	68
Figura 33: Área do PM 38 com predominância de plantações de cana de açúcar.....	69
Figura 34: Gráfico de dispersão dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ do CO <sub>2</sub> em função das concentrações da soma dos compostos BTEX.....	74
Figura 35: Gráfico de dispersão dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ do CO <sub>2</sub> em função das concentrações de CH <sub>4</sub> em águas subterrâneas.....	74
Figura 36: Gráfico de dispersão dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ do CO <sub>2</sub> em função dos valores de alcalinidade total em águas subterrâneas.....	75
Figura 37: Gráfico de dispersão dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e concentração de CO <sub>2</sub> da primeira campanha de amostragem em Fevereiro de 2014.....	76
Figura 38: Gráfico de dispersão dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e concentração de CO <sub>2</sub> da segunda campanha de amostragem em Abril e Maio de.....	77

Figura 39: Dispersão dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e concentração de $\text{CO}_2$ e comparação com a curva de mistura.....	77
Figura 40 – “Keeling plot” com os resultados obtidos para a segunda campanha de amostragem.....	78

**ÍNDICE DE EQUAÇÕES**

Equação 1: Cálculo do $\delta^{13}\text{C}$ .....	25
Equação 2: Equação de Rayleigh.....	26
Equação 3: Notação da equação de Rayleigh.....	26
Equação 4: Lei de Lambert - Beer.....	41
Equação 5: Tempo de decaimento $T_0$ .....	42
Equação 6: Tempo de decaimento da radiação na cavidade.....	43
Equação 7: Absorbância do analito.....	43
Equação 8: Equação de correção da leitura do $\text{CO}_2$ .....	47
Equação 9: Equação de correção da leitura do $\delta^{13}\text{C}$ .....	47

**ÍNDICE DE REAÇÕES**

Reação 1: Reações de biodegradação aeróbia do benzeno.....	21
Reação 2: Reação de biodegradação via redução de nitrato.....	22
Reação 3: Reação de biodegradação via redução de ferro.....	23
Reação 4: Reação de biodegradação via redução de sulfato.....	23
Reação 5: Reação via metanogênese.....	23
Reação 6: Produção acetogenica.....	31
Reação 7: Produção de metano.....	32

## Resumo

Diversos trabalhos atestaram que a biodegradação é responsável por alterações nos valores do  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$ , carbono inorgânico dissolvido e  $\text{CH}_4$  presente em águas subterrâneas, correspondendo a uma ferramenta de elevada relevância para estudos envolvendo dos processos de atenuação natural. A partir de um promissor método de amostragem desenvolvido no presente trabalho, foi realizada a coleta de amostras de  $\text{CO}_2$  em poços de monitoramento situados em uma área contaminada por querosene de aviação na região de Paulínia/SP. As reações de biodegradação de hidrocarbonetos atuantes na área é representada pela redução do Fe(III) e metanogênese, como indicam as elevadas concentrações de Fe(II) e  $\text{CH}_4$ . Os resultados obtidos indicam que a biodegradação pode não alterar significativamente os valores naturais de  $\delta^{13}\text{C}$  do solo e águas subterrâneas, pelo grande volume de  $\text{CO}_2$  naturalmente presentes nas águas subterrâneas. Os resultados obtidos em condições laboratoriais de fracionamento em função da biodegradação podem não se expressar em condições de campo.

Palavras chave:  $\text{CO}_2$ , atenuação natural, fracionamento isotópico, isótopos, remediação.

## Abstract

Several studies have attested that biodegradation is responsible for changes in the values of  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\text{CO}_2$  and dissolved inorganic carbon present in groundwater  $\text{CH}_4$ , corresponding to a tool highly relevant for studies of processes involving natural attenuation. From a promising sampling method developed in the present work, the collection of samples for  $\text{CO}_2$  monitoring wells located was held on by a contaminated jet fuel area in Paulinia / SP. The reactions of hydrocarbons biodegradation active in the area is represented by a reduction of Fe (III) and methanogenesis as indicated by the high concentration of Fe (II) and  $\text{CH}_4$ . The results indicate that biodegradation can not significantly change the natural values of  $\delta^{13}\text{C}$  of soil and groundwater, the large volume of  $\text{CO}_2$  present naturally in groundwater. The results obtained in laboratory conditions of fractionation as a function of biodegradation can not express themselves in field conditions.

Key words:  $\text{CO}_2$ , natural attenuation, isotopic fractionation, remediation.

ROGÉRIO BORDIGNON

CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DO CO<sub>2</sub> DISSOLVIDO EM ÁGUAS  
SUBTERRÂNEAS NO MUNICÍPIO DE PAULÍNIA, SP.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

---

Prof. Dr. Chang Hung Kiang  
Orientador

---

Dr. Marco Aurélio Zequim Pedde

---

Dr. Miguel Angel Alfaro Soto

Rio Claro, 25 de Agosto de 2014.

## 1 - INTRODUÇÃO

As contaminações de solo e de águas por combustíveis fósseis podem ocorrer em refinarias, sistemas de dutos, postos de serviços, no transporte rodoviário ou ferroviário e atualmente são uma preocupação crescente no Brasil. Sabe-se que diversos fatores contribuem para a ocorrência de vazamentos de combustíveis, entre os quais se destacam a oxidação e a corrosão de tanques, tubulações subterrâneas, problemas operacionais durante a comercialização e/ou manipulação dos combustíveis (GALANTE, 2008).

Os impactos ambientais decorrentes da presença de hidrocarbonetos em água subterrânea têm sido objeto de grande preocupação dos órgãos ambientais em todo o mundo. Oliveira (1992) aponta três principais impactos decorrentes de vazamentos de combustíveis derivados de petróleo:

- 1- contaminação do solo e das águas subterrâneas por compostos tóxicos constituintes da gasolina e óleo diesel;
- 2- riscos de incêndios e explosões devido à presença de combustíveis em estado gasoso e líquido;
- 3- riscos à saúde humana pela ingestão da água contaminada e pela inalação de vapores dos compostos orgânicos presentes no combustível.

Apesar de os grandes vazamentos acidentais de hidrocarbonetos causarem comumente desastres ambientais e ocuparem considerável espaço na mídia, os pequenos e contínuos vazamentos também constituem fonte importante de contaminação.

Se o vazamento for de grandes proporções, o óleo, fruto desse vazamento, percola pela zona não saturada do solo, podendo ser adsorvido por grãos de argila ou atingir o nível d'água. Ao atingir o lençol freático inicia-se um processo de dissolução desses compostos nas águas subterrâneas e a consequente contaminação de aquíferos.

O LNAPL (*Light Non Aqueous Phase Liquid*) em contato com a água cria uma pluma de fase dissolvida que migra com o fluxo das águas subterrâneas, sofrendo o processo da atenuação natural por meio de processos biológicos. Os maiores problemas relacionados às contaminações por derivados de petróleo são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX-benzeno, tolueno, etilbenzeno e

xileno), que são os constituintes mais solúveis e móveis e, portanto, os primeiros a atingir o lençol freático.

Os principais grupos de compostos derivados da fase dissolvida são BTEX, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) e Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH).

Os compostos BTEX são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentam toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações (ordem de ppb), sendo o benzeno o mais tóxico e comprovadamente carcinogênico.

Em regiões tropicais, como no Brasil, por exemplo, a estação chuvosa é bem definida, permitindo uma rápida elevação do nível d'água dos aquíferos livres impactados, o que leva ao fenômeno de trapeamento do óleo presente no meio poroso e afeta diretamente o processo de remediação (PEDE, 2009).

A remediação dessas áreas impactadas é um processo bastante complexo que, ao ser implementado, deve levar em consideração o tipo de contaminante, a distribuição da pluma de contaminação, as características geológicas e hidrogeológicas do meio impactado e os aspectos técnicos para instalação dos equipamentos.

No Brasil, a maioria dos projetos de remediação, *in situ e on site*, de áreas impactadas por hidrocarbonetos usam tecnologias clássicas como bombeamento *ou Pump and Treat* (P& T), Extração de Vapores do Solo (*Soil Vapor Extraction - SVE*), Extração Multi- fásica (*Multi- Phases Extraction - MPE*), Injeção de ar (*Air Sparging*).

O baixo desempenho dos sistemas de remediação relaciona-se à presença de camadas pouco permeáveis, situação em que o transporte é basicamente governado por difusão, a problemas relativos ao dimensionamento dos equipamentos e à presença de fase livre dos contaminantes orgânicos em sub superfície. Por esse motivo, há um interesse crescente no entendimento dos processos relativos à biorremediação de contaminantes orgânicos, também chamada de atenuação natural monitorada (MNA) (ALMEIDA, 1964; SRACEK, 2001).

A atenuação natural monitorada é uma abordagem relativamente recente para a remediação de solos e águas subterrâneas e vem ganhando aceitação, principalmente em locais contaminados por derramamentos de derivados de petróleo. A remediação natural é uma estratégia de gerenciamento que se baseia em mecanismos naturais de atenuação, envolvendo processos físicos, químicos e

biológicos sem a intervenção humana, e que reduz a concentração dos contaminantes (USEPA, 2001).

O presente trabalho estuda o fenômeno da atenuação natural monitorada (MNA) de uma pluma de querosene de aviação, em sub-superfície, no município de Paulínia, SP.

## **2 – OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA**

O objetivo desta pesquisa é testar uma metodologia de amostragem de gás carbônico e posterior caracterização isotópica do  $^{13}\text{C}$  extraído do gás, em área contaminada por querosene de aviação no município de Paulínia, SP.

As técnicas empregadas permitem entender e identificar os aceptores de elétrons atuantes, verificar a efetividade dos processos de atenuação natural e sua aplicabilidade nas condições de campo.

Este trabalho justifica-se, pois com o emprego dessa metodologia de amostragem de gás carbônico e posterior caracterização isotópica do  $^{13}\text{C}$  coletado, utilizado para o cálculo do fracionamento isotópico, teremos condições de verificar, de maneira mais rápida e barata, os sinais de ocorrência dos processos de atenuação natural dos hidrocarbonetos de petróleo.

## **3 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO**

### **3.1. – Localização da Área de Estudo**

A área de estudo está localizada na porção centro-leste do Estado de São Paulo, no município de Paulínia (**Figura 1**) que dista aproximadamente 100 km da cidade de São Paulo. O acesso é feito pelas rodovias dos Bandeirantes (SP-348) ou Anhanguera (SP-330), interligando com a Rodovia Dom Pedro I (SP-065) através da Rodovia Milton Tavares de Sousa (SP-332).

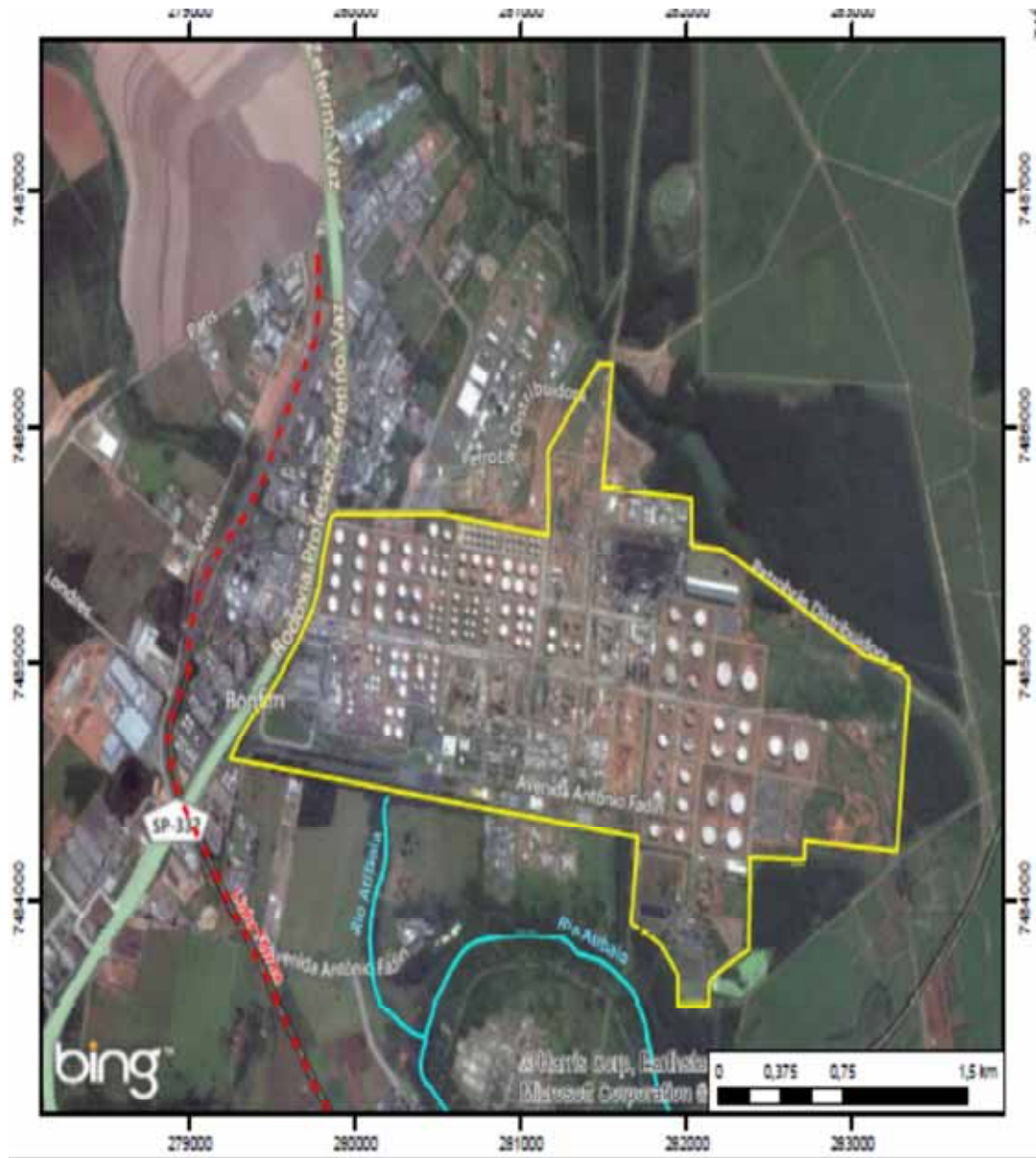


Figura 1: Localização da área de estudo no município de Paulínia SP (Relatório de Evolução Estre, 2010)

### 3.2. – Geomorfologia e Geologia Regional

A divisão geomorfológica do Estado de São Paulo proposta por Almeida (1964) situa a região de Paulínia no trecho leste da Depressão Periférica Paulista.

Esta unidade geomorfológica possui formato alongado e corta o Estado de São Paulo de noroeste para sudeste, aproximadamente em sua porção central, caracterizando-se pela dominância de topografia de colinas, com altitudes variando de 500 m a 700 m, limitada a oeste pelas *cuestas* basálticas e a leste pelas elevações cristalinas do Planalto Atlântico.

Na depressão periférica paulista afloram rochas sedimentares paleozoicas e mesozoicas da Bacia do Paraná. Segundo Fernandes (1997), a região em questão é caracterizada por rochas do Embasamento Cristalino, Subgrupo Itararé e Intrusivas Básica, por Depósitos Cenozoicos correlatos à Formação Rio Claro e por sedimentos aluvionares (**Figura 2**).

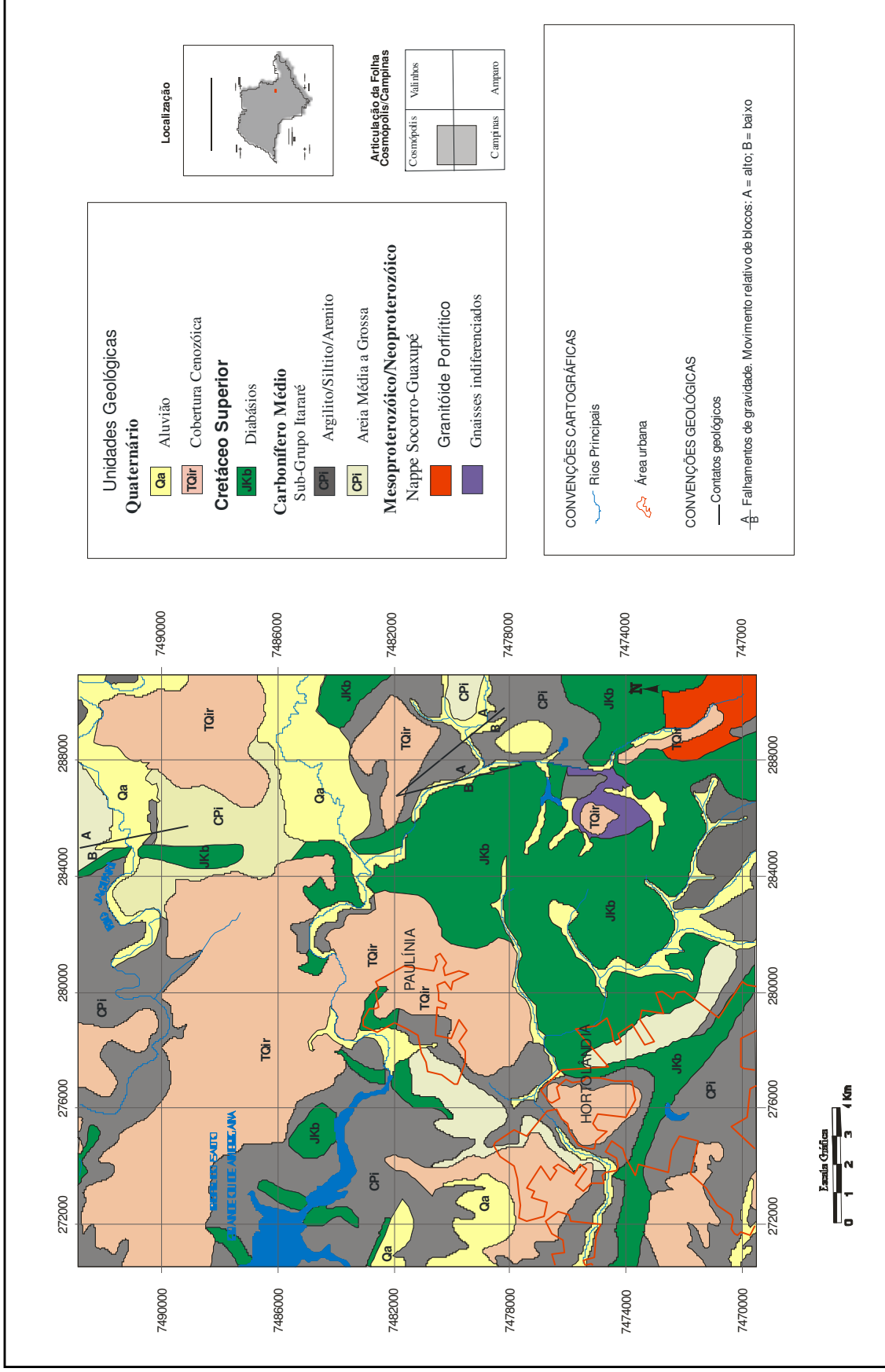


Figura2: Mapa geológico regional da área de estudo (adaptado de FERNANDES, 1997)

### **3.2.1. – Embasamento Cristalino**

Esta unidade é representada por rochas pré-cambrianas com predomínio de rochas ganulito-migmatitos-gnáissicos, do Eoproterozoico-Arqueano (Hasui *et al*, 1981).

### **3.2.2. – Subgrupo Itararé**

As rochas sedimentares do Subgrupo Itararé assentam-se diretamente sobre o embasamento cristalino. A unidade caracteriza-se por uma complexa diversidade de litologias representadas por argilitos, siltitos, arenitos, diamictitos, lamitos e ritmitos.

A região de Campinas é caracterizada por fácies sedimentares geradas pelo retrabalho de sedimentos glaciais (Fernandes, 1997).

### **3.2.3. – Intrusivas Básicas**

O Subgrupo Itararé está intrudido localmente por diques e soleiras de diabásio, contemporâneos aos derrames basálticos da Formação Serra Geral (IPT, 1981).

Segundo Fernandes (1997), as intrusões básicas estão encaixadas na forma de sills com direções predominantes NE-SW e NW-SE. Na região de estudo, estas rochas afloram principalmente em trechos do leito dos rios Jaguari e Atibaia.

### **3.2.4. – Formação Rio Claro**

Na região de Paulínia encontram-se coberturas detríticas de idade cenozoica, geralmente consideradas correlatas à Formação Rio Claro.

Dentre os trabalhos publicados correlacionando esses depósitos à Formação Rio Claro, destacam-se o de Fernandes *et al* (1994), Melo (1995) e Fernandes (1997).

Para este último ocorrem cinco fácies:

Fácies SI - representada por siltitos, argilitos e arenitos;

Fácies Ar- representada por arenitos grossos ou médios a finos, conglomeráticos, com grânulos e seixos de quartzo subangulosos;

Fácies Ag- representada por argilitos siltosos esbranquiçados, com até 2 m de espessura;

Fácies La – representada por lamitos e arenitos pelíticos, maciços, com esparsos grânulos e seixos de quartzo subarredondados, cinzentos e com manchas vermelhas;

Fácies C - matriz de areia grossa com seixos de quartzo, em camadas de até 1 m.

### **3.2.5. – Depósitos Quaternários**

Ocorrem na planície entre os rios Atibaia e Jaquari, e correspondem a materiais avermelhados, argilosos a argilo-arenosos, com seixos finos de quartzo.

### **3.3. – Hidrogeologia Regional**

Na região que compreende a área do presente estudo existem quatro grandes sistemas aquíferos: Sistema Aquífero Cristalino, Sistema Aquífero Tubarão, Sistema Aquífero Diabásio e Sistema Aquífero Cenozoico.

- Sistema Aquífero Cristalino: Aquífero do tipo fraturado, em que o armazenamento da água subterrânea ocorre nas fraturas da rocha. É composto por rochas muito antigas do embasamento cristalino, formadas há mais de 550 milhões de anos. São rochas de origem ígnea ou metamórfica, como granitos, gnaisses e xistos. A produtividade desse aquífero é baixa e bastante variável, com vazão média de 1,4 L/s. De forma geral a água é de boa qualidade para o consumo humano (Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo).

<http://www.ambiente.sp.gov.br/aquiferos/osaquiferos-de-estado-de-saopaulo/aquifero-cristalino/>).

- *Sistema Aquífero Tubarão*: Aquífero sedimentar de extensão regional que atinge grandes profundidades. É constituído por sedimentos arenosos, siltosos e argilosos formados há mais de 250 milhões de anos em ambiente glacial e continental e marinho sob a influência glacial. Apresenta, em geral, baixa produtividade com vazões inferiores a 2,8 L/s, em geral a água é de boa qualidade para o consumo humano

(Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo <http://www.ambiente.sp.gov.br/aquiferos/osaquiferos-de-estado-de-sao-paulo/aquifero-cristalino/>).

- *Sistema Aquífero Diabásio*: Aquífero constituído por rochas de diabásio na forma de soleiras e diques. Este sistema é do tipo fissural, com circulação de água restrita às suas descontinuidades.

- *Sistema Aquífero Cenozoico*: constituído por depósitos correlatos à Formação Rio Claro e depósitos aluvionares quaternários dos vales dos rios da região.

## **4 - CONCEITOS GERAIS**

### **4.1. - Composição do Óleo Cru**

O petróleo é um combustível fóssil resultante da transformação e decomposição de matéria orgânica de plantas aquáticas e microorganismos, acumulados ao longo de milhões de anos (de 15 Ma a 500 Ma) no fundo de mares, lagos e pântanos (UNICAMP, 2001 *apud* SILVA, 2005).

O óleo cru corresponde à fração líquida do petróleo, cuja composição é de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, compostos sulfidrilados, oxigenados, nitrogenados e alguns metais dissolvidos em água. Em função de sua origem, a composição química e as propriedades físicas do óleo cru podem variar demasiadamente. Assim, devido a esses fatores - composição complexa e variabilidade na composição - são grandes as dificuldades para o tratamento de áreas contaminadas por tal substância (FAVERA, 2008).

Quimicamente o petróleo é constituído por uma complexa mistura de diferentes substâncias, de 200 a 300 compostos, dentre os quais, nitrogênio (0% a 0,5%), enxofre (0% a 6%), oxigênio (0% a 3,5%), alguns metais em concentrações traço (principalmente níquel e vanádio) e hidrocarbonetos (50% a 98%) (API, 2004).

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por moléculas de carbono e hidrogênio, dispostas sob diferentes configurações estruturais (FATORELI, 2005). Por serem os compostos mais abundantes no petróleo são utilizados como

indicadores de poluição e podem ser agrupados nas classes abaixo descritas (SILVA, 2005):

- **Aromáticos**: Presentes em praticamente todos os tipos de petróleo, embora, em sua maioria, em pequena quantidade. São os que apresentam maior toxicidade (capacidade inerente de um agente causar efeitos adversos em um organismo vivo), maior potencial de migração e maior capacidade de produzir impactos ambientais. Sua biodegradação (processo natural em que microrganismos se utilizam, no caso, de hidrocarbonetos de petróleo como fonte de alimento, transformando-os em subprodutos que são degradados a carbono e água) é lenta. Entram, nesta classe, os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos.

Na **Tabela 1** são apresentadas algumas propriedades físico- químicas dos compostos BTEX.

Tabela 1 – Propriedades físico – químicas dos compostos BTEX (KAIPPER, 2003)

Composto	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	Solubilidade em água (25° C) (mg L <sup>-1</sup> )	Pressão de vapor (atm)	Constante de Henry K <sub>h</sub> (10 <sup>3</sup> ) (atm m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	Coefficiente de partição octanol/água Log K <sub>ow</sub> (25° C)
Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,10	0,880	1780	0,1250	5,5	2,13
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,10	0,867	515	0,0370	6,6	2,69
Etilbenzeno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,20	0,867	152	0,0125	8,7	3,13
p - Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,20	0,860	198	0,00895	5,0	3,15
m - Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,20	0,864	187	0,00803	5,0	3,20
o - Xileno	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106,20	0,880	175	0,00697	4,0	3,12

Os hidrocarbonetos com dois ou mais anéis aromáticos são denominados Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA). Constituem os principais produtos da combustão incompleta da matéria orgânica, sendo potencialmente perigosos e amplamente distribuídos pelo meio ambiente na forma de misturas complexas. Alguns são mutagênicos ou carcinogênicos, com atividade dependente de sua forma molecular.

- **Alcanos** (parafinas ou alifáticos saturados) -: Compreendem a maior fração da maioria dos petróleos. São incolores, relativamente inodoros e pouco reativos. A toxicidade geralmente é baixa e são facilmente biodegradados.

- **Alcenos** (olefinas)-: Similar aos alcanos difere apenas pela presença de ligação dupla entre os átomos de carbono. Geralmente estão ausentes ou aparecem em pequenas quantidades no petróleo, mas são abundantes em produtos de refino como a gasolina.

- **Cicloalcanos** (naftas)-: Apresentam toxicidade variável de acordo com a estrutura molecular e são resistentes à biodegradação.

Segundo Guimarães (2003), o petróleo e seus derivados possuem algumas características físicas que exercem importante influência em situações de contaminação. Entre essas características destacam-se:

- Densidade (influencia na posição relativa do contaminante em relação à água)-: são produtos menos densos do que a água (LNAPL);

- Solubilidade em água (influencia o transporte no lençol freático)-: são produtos pouco solúveis em água;

- Volatilidade (movimenta com o ar ou outros gases)-: representa a tendência de passagem à fase vapor (VOC);

- Afinidade de um composto à presença de carbono orgânico no meio afetado-: quanto mais alto o Koc – Coeficiente de Partição – mais baixa a mobilidade e a solubilidade e mais alto o potencial de adsorção;

- Viscosidade (medida de resistência interna do fluido ao fluxo)-: o petróleo tende a ser viscoso à temperatura ambiente.

#### **4.2. - Combustíveis Derivados do Petróleo**

Combustíveis derivados de petróleo, como gasolina, óleo diesel e querosene são obtidos a partir da destilação fracionada do óleo cru, sendo separados de acordo com seu grau de volatilização. Esses combustíveis são formados por uma grande variedade de hidrocarbonetos, cuja composição específica varia com o tipo de produto. Entretanto, essa composição não é exata, podendo variar com o tipo de óleo cru original, processo e época de refinamento e aditivos utilizados para melhorar o desempenho dos combustíveis (ASTM, 1995).

O querosene de aviação (QAV) é o derivado de petróleo adequado à geração de energia, por combustão, em motores de aeronaves turbinados a gás. Produzido por fracionamento do petróleo pela destilação à pressão atmosférica (faixa de destilação

entre 150 °C e 300 °C), seguido de tratamento, o que confere ao produto a qualidade adequada ao seu bom desempenho.

A especificação brasileira do QAV é determinada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) e tem como requisitos:

- permanecer líquido e homogêneo até a zona de combustão das aeronaves;
- ter poder calorífico o mais elevado possível;
- resistência química e física às variações de temperaturas e pressão;
- apresentar boas características lubrificantes.

A composição do querosene de aviação depende do processo de refino e do tipo de petróleo, podendo variar a concentração dos tipos de hidrocarbonetos. A **Tabela 2** apresenta as propriedades físico químicas do QAV.

Tabela 2 - Ficha de inspeção de segurança de produtos químicos – FISPQ ( PETROBRAS, 2002)

**Aspecto**

- Estado físico: líquido límpido (isento de água e material em suspensão)
- Cor: claro
- Odor: Característico e desagradável

**Temperaturas específicas**

- Faixa de destilação: 150 °C -300 °C a 101,325 kPa ( 760mmHg)
- Ponto de fulgor: 40 °C (vaso fechado)
- Temperatura de auto ignição: 238 °C

**Limite de explosividade no ar**

- Superior (LSE): 5,0%
- Inferior (LIE): 0,7%

**Pressão de vapor:** 1,4 Pa ( 10,5 mmHg a 38 °C)

**Densidade relativa em relação à água:** 0,804

**Solubilidade:**

- Na água: levemente solúvel (<5 g/l)
- Em solventes orgânicos: Solúvel

**Limite de odor:** 1 ppm

**Viscosidade:** 8,0 Cst a -20 °C

### **4.3. – Comportamento de Hidrocarbonetos em Sub- superfície.**

#### **4.3.1. – Cenários de Contaminação por LNAPL**

A zona não saturada tem seu espaço vazio ocupado por ar e água. Quando ocorrem vazamentos de LNAPLs - hidrocarbonetos de petróleo com densidade menor que a da água, como o querosene de aviação – próximo à superfície, esses contaminantes migram verticalmente na zona não saturada sob a influência da gravidade, de forças capilares e condutividade hidráulica do solo. Constituem, assim, uma terceira fase fluida que vai competir pelo espaço poroso disponível (**Figura 3**).

A velocidade de migração está relacionada à constituição geológica da área. Em litologias de granulometria fina, e para um determinado grau de saturação, a pressão capilar é alta e, portanto a velocidade de escoamento é baixa. Nas porções onde os poros são maiores, e para o mesmo grau de saturação assumido nas áreas de granulometria fina, a pressão capilar é menor e, portanto a velocidade de escoamento é maior, favorecendo o maior espalhamento do óleo.

Uma fração da fase volátil desprende-se para a atmosfera e outra é retida nos espaços vazios dos poros. Durante o processo de transporte de contaminantes na zona não saturada tem-se basicamente a formação de três fases distintas:

- Fase Adsorvida: é o conjunto de contaminantes orgânicos retidos na estrutura ou à superfície dos minerais constituintes do solo;
- Fase Residual: formação de gotas imóveis e desconectadas de produto dentro dos poros;
- Fase Vapor: é caracterizada pela transferência de compostos orgânicos voláteis (formados por volatilização da fase líquida) para os poros vazios dos sedimentos/solos.

Nessa porção do sedimento/ solo, que é biologicamente ativa, também ocorre o processo de biodegradação dos compostos orgânicos.

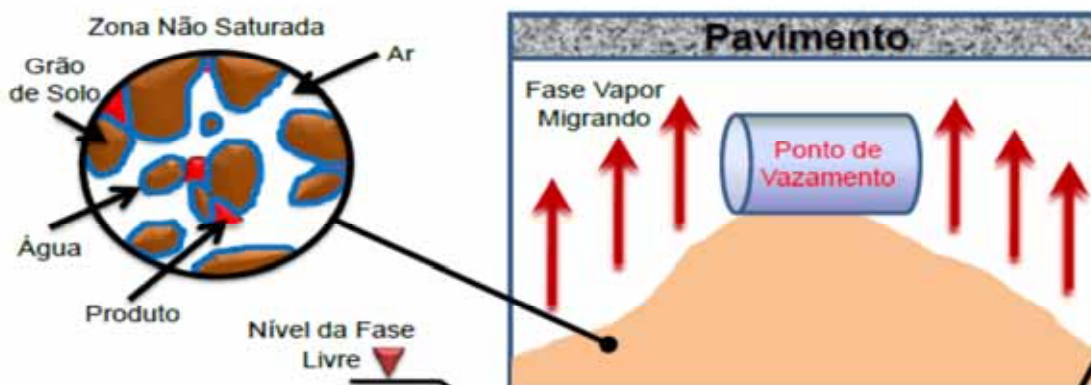


Figura 3: Hidrocarboneto na zona não saturada (Modificado de Programa de Gerenciamento de Áreas Contaminadas)

#### 4.3.2. – Transporte na Franja Capilar

Quando o volume de LNAPL é suficientemente grande, esses compostos migram pela zona não saturada até atingir a franja capilar e o nível d' água .

Existem algumas variações entre autores quanto à classificação das fases dos hidrocarbonetos em meio poroso. Segundo Fetter (1999), a fase residual é a quantidade de LNAPL que permanece presa no meio poroso, retido pelas forças capilares do solo ou preso entre os espaços dos poros. Este material residual atua como fonte de contaminação em função da dissolução em água e volatilização no solo. As flutuações verticais do nível de água subterrânea provocam o espalhamento do produto e criam o fenômeno de trapeamento e de destrapeamento do óleo.

#### 4.3.3. – Comportamento de Hidrocarbonetos na Zona Saturada

Segundo Pede (2009), a probabilidade de o óleo atingir o nível d' água é função da extensão do vazamento, da espessura da zona não saturada e da litologia da área. Ao atingir o nível d' água, se a coluna de óleo for suficientemente grande para gerar uma força necessária para deslocar o ar e a água contidos nos poros, o óleo inicia seu deslocamento lateral e vertical.

De acordo com Fatoreli (2005), a migração dos hidrocarbonetos na água subterrânea é governada por processos que os dispersam e que retardam seu movimento no aquífero, ocasionando mudanças na forma e no tamanho da pluma de contaminação.

Na fase dissolvida, os principais mecanismos de transporte são a advecção, dispersão mecânica, difusão molecular e sorção.

a) Advecção - Principal forma de controle da migração de contaminantes em sub-superfície varia em função da condutividade hidráulica, do gradiente hidráulico e da porosidade efetiva. A característica geológica do meio influencia diretamente no fenômeno da advecção,

b) Sorção - Inclui processos de adsorção, trocas iônicas, quimisorção e absorção:

b1) Adsorção - é o processo pelo qual uma substância sólida atrai à sua superfície partículas de substâncias dissolvidas (soluto);

b2) Trocas iônicas - são divididas em catiônicas e aniônicas. O processo pelo qual cátions são atraídos para a região próxima à superfície de minerais de argila carregados negativamente, e aí permanecem retidos por forças eletrostáticas, é chamado de troca catiônica, a troca aniônica ocorre em locais positivamente carregados em óxidos de ferro e alumínio nas arestas de minerais de argila;

b3) Quimisorção - ocorre quando o soluto é incorporado à superfície de um sedimento, de um solo ou de uma rocha, por uma reação química;

b4) Absorção - ocorre quando as partículas do aquífero são porosas, de modo que o soluto pode se difundir dentro da partícula e sofrer sorção nas suas superfícies interiores (FEITOSA, 2008);

c) Dispersão Hidrodinâmica - Fenômeno pelo qual a pluma de contaminação espalha-se na direção do fluxo e na direção normal ao mesmo; é dividida em dois mecanismos que são a dispersão mecânica e difusão molecular:

c1) Dispersão Mecânica possui dois componentes: dispersão longitudinal e dispersão transversal (horizontal e vertical): a dispersão longitudinal é o espalhamento de um soluto na direção paralela ao fluxo da água subterrânea; a dispersão vertical é o espalhamento perpendicular ao fluxo subterrâneo. Em consequência ocorre o espalhamento e mistura da pluma de contaminante na água subterrânea;

c2) Difusão Molecular é o fenômeno pelo qual os contaminantes migram de zonas de maiores concentrações para zonas de menores concentrações.

Na atenuação dos compostos orgânicos os principais mecanismos são a volatilização, degradação química e atenuação natural, sendo:

a) Volatilização - ocorre quando um composto passa da fase aquosa na água subterrânea para a de vapor no solo; através da franja capilar, os compostos são transportados da pluma solúvel para a zona vadosa sob a forma de gás; esse processo é importante por permitir a migração do contaminante para áreas oxigenadas, onde pode ocorrer o processo de biodegradação (FETTER, 1994);

b) Degradação Química - A pluma de contaminante pode sofrer atenuação por oxidação, redução ou hidrólise;

c) Atenuação Natural Monitorada (MNA) - Os microrganismos existentes em sub superfície estão geralmente presentes sob a forma de biofilme fixo na superfície do material geológico e, na maioria das circunstâncias, podem utilizar carbono e energia dos poluentes como fonte de nutrição; na atenuação natural monitorada (MNA), os hidrocarbonetos de petróleo dissolvidos na água são transformados em dióxido de carbono, metano e água, resultando na redução da sua concentração em massa.

A **Figura 4** ilustra os fenômenos que ocorrem durante vazamento de hidrocarbonetos.

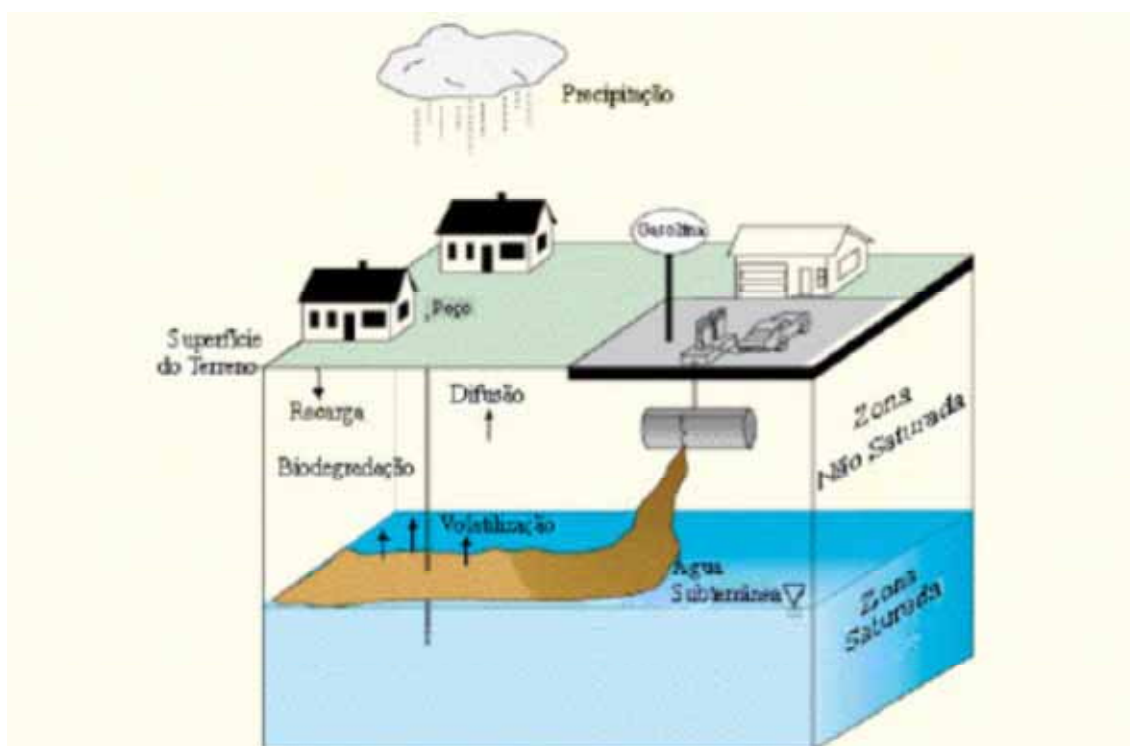


Figura 4: Fenômenos que ocorrem durante o vazamento de hidrocarbonetos (Fonte: FERREIRA, 2000).

Segundo Pede (2009), quando a pressão de LNAPL a montante não é suficiente para deslocar a água no meio poroso, a pluma para de migrar lateralmente.

#### 4.3.4 – Variações do Nível d'Água e Espessura de Fase Livre

O nível d'água nos aquíferos varia em função de diversos fatores, entre os quais destacam-se as flutuações sazonais em função de precipitação pluviométrica, irrigação, bombeamento e vazamento dos sistemas de abastecimento público. Entre a superfície e o nível de água (NA), a infiltração é dificultada pela diferença dos tipos de solo e vegetação, pela heterogeneidade dos poros da zona não saturada, pela perda por evaporação e transpiração, por severas variações na recarga e mudanças no clima (CLARK & FRITZ, 1997). À temperatura ambiente geralmente entre 5% a 25% da precipitação atinge o lençol freático. O restante é perdido por evaporação no solo e transpiração dos vegetais.

A variação do nível d' água é função da carga e descarga do aquífero, e esse movimento transiente, influencia diretamente a espessura da pluma de fase livre. Esse fato foi comprovado pelo estudo de Kemblowski & Chiang (1990), que observaram que a espessura de fase livre, em um poço de monitoramento instalado em um aquífero arenoso, diminuía com a subida do nível d'água e aumentava com a descida.

Pede (2009) também verificou que quanto mais elevado o nível d'água menor o volume de fase livre dentro dos poços (**Figura 5**).

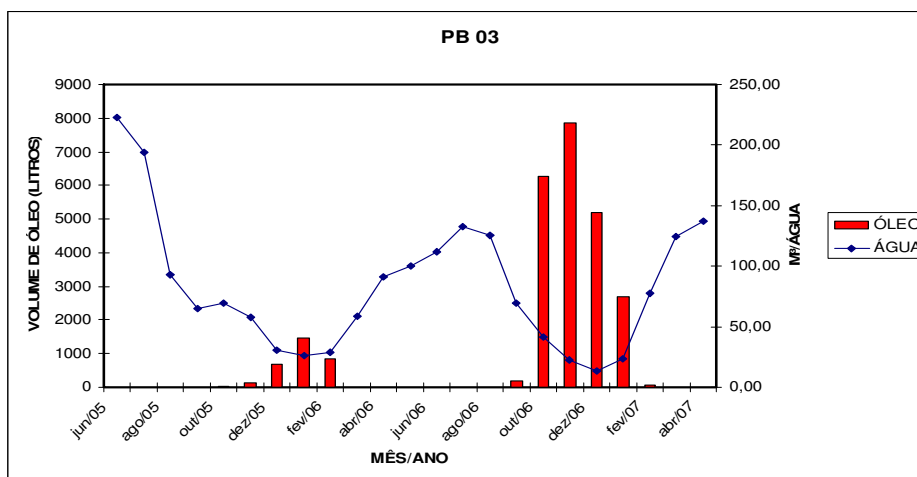


Figura 5: Relação entre carga hidráulica e volume de LNAPL recuperado por sistemas de remediação baseadas na metodologia pump-and-treat (Fonte: PEDE, 2009).

#### 4.4. - Atenuação Natural Monitorada (MNA)

A atenuação natural monitorada utiliza processos naturais para a degradação do óleo atuando de maneira menos agressiva ao meio ambiente; é economicamente viável graças aos baixos custos energéticos necessários para as reações de degradação dos contaminantes orgânicos.

Um grande desafio é eliminar a contaminação do grande número de aquíferos contaminados por poluentes orgânicos. Tecnologias de remediação convencionais, tais como o método *pump-and-treat* são procedimentos demorados e financeiramente dispendiosos que não são eficazes na descontaminação completa do sítio contaminado dentro de um prazo razoável. Neste âmbito, os processos de atenuação natural ganham relevância, por reduzirem a contaminação sem intervenção humana, mostram a grande potencial para remoção de massa de contaminantes com elevado custo-benefício para uma grande variedade de contaminantes orgânicos. O processo mais efetivo para a destruição de massa de contaminantes orgânicos nos aquíferos é a biodegração, que consiste em reações de oxi-redução mediadas pelo metabolismo bacteriano.

Na literatura específica, a MNA é designada por diversas denominações tais como biorremediação, atenuação natural ou remediação natural (FERNANDES, 2002; SCHNEIDER *ET AL*, 2005).

Estudos de campo (KAO & WANG, 2000; NUNES & CORSEUIL, 2005) demonstram que os microrganismos presentes na área impactada degradam naturalmente os hidrocarbonetos de petróleo até níveis aceitáveis de concentração.

Pela atenuação natural microrganismos degradam compostos como BTEX, dentro de aquíferos, transformando-os em gás carbônico, metano e água. Essa degradação ocorre por meio de reações de oxirredução, em que os contaminantes são oxidados na presença de receptores de elétrons presentes no solo. Segundo Christensen *et al* (2000), termodinamicamente a preferência dos microrganismos pelos elétrons aceptores segue a seguinte ordem: oxigênio, nitrato, manganês, ferro (III) e sulfato. Essas substâncias são capazes de receber os elétrons liberados na oxidação dos hidrocarbonetos.

Simultaneamente, nas reações químicas de degradação os processos de diluição, volatilização e adsorção permitem reduzir naturalmente as concentrações dos contaminantes orgânicos.

A atenuação natural monitorada é um processo de remediação que requer um rigoroso acompanhamento por meio de amostragens, análises químicas, modelagens

matemáticas da evolução dos contaminantes e determinação das taxas de degradação.

A remediação é demonstrada pela redução da concentração dos contaminantes e pelo incremento dos produtos de degradação dos compostos originais. Quando as taxas de biodegradação forem maiores que as taxas de deslocamento dos contaminantes, a pluma deixará de se deslocar e diminuirá de tamanho. Dessa forma se o corpo receptor não for atingido não há, em tese, necessidade de implantação de tecnologias físico-químicas de remediação e a atenuação natural monitorada seria a melhor alternativa empregada na remediação da área. No entanto se a pluma estiver se deslocando rapidamente em direção à fonte de água potável é necessário o incremento de outras tecnologias que acelerem a remoção e degradação dos contaminantes orgânicos.

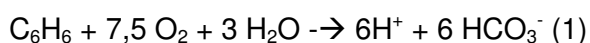
Inúmeros são os fatores limitantes do processo de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo em aquíferos contaminados. Além dos microrganismos necessários, fatores como: pH, temperatura, concentração dos receptores e doadores de elétrons determinam a eficiência da atenuação natural dos hidrocarbonetos de petróleo.

O efeito tóxico de um composto sobre os microrganismos pode afetar a biodegradação; este efeito pode variar dependendo das propriedades, concentrações e tempo de contato dos contaminantes.

#### **4.4.1. - Biodegradação Aeróbica**

A biodegradação aeróbica dos hidrocarbonetos de petróleo ocorre por meio de reações de oxirredução biológica, em presença de aceptores de elétrons e nutrientes, capazes de decompor os contaminantes em substâncias mais simples. Na biodegradação aeróbia o oxigênio é utilizado como aceptor de elétrons.

A reação de biodegradação aeróbia do benzeno é:



As características físico-químicas e estruturais da molécula de contaminante bem como as características do meio como: pH, temperatura, disponibilidade de água,

luz e aceptores de elétrons, apresentam significativa influência na quebra e transformação de um determinado composto.

#### 4.4.2. - Biodegradação Anaeróbia

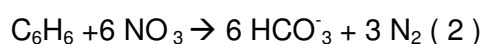
Nos processos anaeróbios, a bioquímica e a microbiologia mostram-se mais complexas do que os processos aeróbios, devido à grande variedade de rotas metabólicas disponíveis (SHINODA *et al*, 2004).

As bactérias anaeróbias degradam os hidrocarbonetos de petróleo sob certas condições como: ausência de oxigênio dissolvido, disponibilidade de fontes de carbono (hidrocarbonetos), receptores de elétrons e nutrientes, pH, temperatura e potencial de oxirredução.

As bactérias anaeróbias utilizam compostos como  $\text{NO}^{-3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  como aceptores de elétrons e processos de metanogênese para degradação dos hidrocarbonetos produzindo gás carbônico, metano e água.

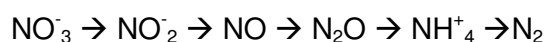
#### 4.4.3. – Biodegradação Via Redução de Nitrato

Após a remoção do oxigênio dissolvido, prevalecerá uma condição anaeróbia, neste caso, o nitrato poderá ser usado como um receptor de elétrons por microrganismos anaeróbios na degradação dos hidrocarbonetos:



Nesta reação verifica-se a formação do íon bicarbonato, que pode se dissociar em gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), e nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ).

A desnitrificação ocorre na seguinte sequência:



Estudo em aquíferos contaminados com diesel, realizado por Häner *et al* (1995) usando bactérias redutoras de nitrato, verificou-se a degradação de tolueno e xilenos e a persistência de benzeno.

Kao & Wang (2000) estudaram a remediação de um aquífero contaminado com LNAPL em Dublin (USA) e verificaram que a redução do ferro e do nitrato foram os receptores de elétrons empregados para biodegradação.

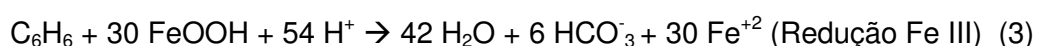
Os estudos realizados por Schreiber & Bahr (2002) utilizaram o nitrato como principal aceptor de elétrons na biorremediação de aquíferos contaminados com BTEX e constataram a degradação de tolueno, etilbenzeno, xileno e persistência do benzeno.

#### 4.4.4. – Biodegradação Via Redução de Ferro

A redução do ferro insolúvel ( $\text{Fe}^{+3}$ ) para a forma solúvel ( $\text{Fe}^{+2}$ ) ocorre por meio da oxidação da matéria orgânica (hidrocarbonetos de petróleo) em água subterrânea.

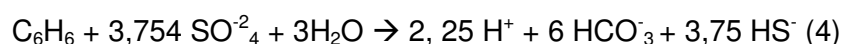
Chapelle (1992) estudou a contaminação de um aquífero por hidrocarbonetos de petróleo na Carolina do Sul e verificou que a redução do ferro foi a principal rota de aceptores de elétrons.

Estudos realizados por Lovley *et al* (1996) mostram que o benzeno é degradado na presença de ferro- bactérias:



#### 4.4.5. – Biodegradação Via Redução de Sulfato

A presença de concentrações reduzidas de sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) e altas concentrações de sulfeto ( $\text{S}^{-2}$ ), em relação às concentrações de regiões não contaminadas, indicam que o sulfato pode estar participando nas reações de oxidação dos hidrocarbonetos:



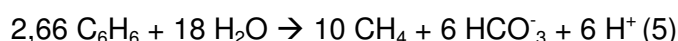
Estudos realizados em uma área contaminada, de uma refinaria de petróleo, mostraram que a adição de sulfato estimulou a degradação do benzeno (ANDERSON E LOVLEY, 2000).

Segundo Cunningham *et al* (2001) em uma área contaminada por hidrocarbonetos o nitrato foi consumido nas áreas mais próximas à fonte de

contaminação, enquanto o sulfato migrou para áreas mais distantes, degradando assim os compostos que não haviam sido degradados na presença de nitrato. No referido estudo constatou-se uma diminuição significativa nas concentrações de xileno, indicando que a presença de sulfato estimula a degradação anaeróbia desses compostos.

#### **4.4.6. – Biodegradação Via Metanogênese**

A degradação dos contaminantes orgânicos via metanogênese em aquíferos contaminados ocorre em duas etapas e envolve os processos de fermentação e respiração. Na primeira etapa da metanogênese, os contaminantes são fermentados por bactérias fermentativas a acetato e hidrogênio. Na segunda etapa, outros microrganismos utilizam o acetato e o hidrogênio como substrato metabólico e produzem metano, dióxido de carbono e água (FERNANDES, 2002):



A metanogênese é a última reação a ocorrer, pois é a reação menos favorecida termodinamicamente em ambientes anaeróbicos, devido às quantidades relativamente baixas de energia produzida por esta reação. As bactérias metanogênicas são extremamente sensíveis à diminuição do pH. Para a primeira fase da metanogênese o pH varia entre 5,0 e 6,0; na segunda fase há um aumento no consumo de íons  $\text{H}^+$  para a produção de metano e, conseqüentemente, um aumento do pH entre 6,6 e 7,4 (CHERNICHARO, 1997).

### **4. 5. – CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA**

#### **4.5.1. – Isótopos Estáveis**

Os isótopos de um elemento químico são caracterizados pelo mesmo número atômico e diferentes números de massa. Esta diferença no número de massa é provocada pela variação do número de nêutrons do elemento e condiciona comportamentos distintos do elemento, modificando localmente a abundância relativa

entre os vários isótopos na natureza, em um processo denominado de fracionamento isotópico. Quanto maior a diferença de massa entre eles, maior o fracionamento.

Os isótopos que têm ocorrência natural e que acompanham os ciclos naturais do meio ambiente (ciclo do hidrogênio, carbono e outros) são denominados comumente de ambientais. A maioria dos estudos com isótopos ambientais tem-se concentrado na utilização de isótopos de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ), carbono ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ), nitrogênio ( $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ), oxigênio ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) e enxofre ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ). Estes são os elementos mais importantes nos sistemas biológicos e participam na maioria das reações de interesse hidrogeoquímico.

Os primeiros estudos envolvendo a aplicação dos isótopos estáveis foram realizados no início da década de 1950 por geoquímicos e paleo-oceanógrafos que desenvolveram uma rigorosa base teórica e empírica para a integração dos isótopos aos estudos dos ciclos globais dos elementos. Para tanto, analisaram inicialmente, as condições climáticas do passado, os sistemas de expansão hidrotérmicos e a origem das formações rochosas (LAJTHA, 1994 *apud* PEREIRA, 2007).

Quanto ao elemento carbono todos os isótopos têm seis prótons ( $Z=6$ ), mas o isótopo radioativo  $^{14}\text{C}$  tem dois nêutrons a mais ( $N = 8$ ) que o seu isótopo mais comum  $^{12}\text{C}$  ( $N = 6$ ). Os isótopos estáveis de muitos elementos são formados por um isótopo abundante e um ou dois isótopos relativamente menos abundantes. **(Tabela 3).**

Tabela 3: Abundância, razão isotópica e padrão internacional dos principais isótopos (Modificado de DAWSON; BROOKS, 2001).

Elemento	Isótopo	Abundância	Razão	Padrão
Hidrogênio	$^1\text{H}$	99,985		
	$^2\text{H}$ (D)	0,015	$^2\text{H}/^1\text{H}$	SMOW <sup>a</sup>
Carbono	$^{12}\text{C}$	98,98		
	$^{13}\text{C}$	1, 11	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	PBD <sup>b</sup>
Nitrogênio	$^{14}\text{N}$	99,63		
	$^{15}\text{N}$	0,37	$^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$	$\text{N}_2\text{atm}^c$
Oxigênio	$^{16}\text{O}$	99,759		
	$^{17}\text{O}$	0,037	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	SMOW, PDB
Enxofre	$^{32}\text{S}$	95,00		
	$^{34}\text{S}$	4, 22	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	CDT <sup>d</sup>

#### 4.5.1.1. - Isótopos Estáveis: Normas e Medidas

A base da geoquímica dos isótopos ambientais é a comparação global de conjunto de dados, o que exige a padronização de medidas entre laboratórios. Ao longo das últimas décadas materiais apropriados foram estabelecidos como referências ou padrões. Essas normas são limitadas em quantidade e não podem ser usadas por todos os laboratórios para as rotinas básicas. Os dados dos espectrômetros desses padrões entram e saem dos laboratórios de referência para esses materiais internacionalmente reconhecidos (CLARK &FRITZ, 1999).

#### 4.5.2. - Fracionamento Isotópico de Isótopos Estáveis

As caracterizações isotópicas são reportadas na notação de deltas em unidades por mil. O  $\delta^{13}C$  é calculado a partir de:

$$\delta^{13}C = \frac{R_{amostra} - R_{padrão}}{R_{padrão}} \times 1000 \quad (1)$$

Onde:

R = é a razão do isótopo mais pesado para o isótopo mais leve

Para determinar o fator de enriquecimento isotópico  $\epsilon$ , a equação de Rayleigh pode ser aplicada como descrito por Mariotti *et al*, 1981:

$$\frac{R_t}{R_0} = \left( \frac{C_t}{C_0} \right)^{\frac{\epsilon}{1000}} \quad (2)$$

Onde:

$C_0$  = Concentração no início da análise

$C_t$  = Concentração após um tempo t

Utilizando a notação da Equação 1, a Equação 2 pode ser assim descrita:

$$\frac{\delta_t + 1000}{\delta_{t_0} + 1000} = \left( \frac{C_t}{C_0} \right)^{\frac{\epsilon}{1000}} \quad (3)$$

A construção de um gráfico dos valores de  $\ln((\delta_t + 1000)/(\delta_{t_0} + 1000))$  contra  $\ln(C_t/C_0)$  permite identificar o fator de enriquecimento  $\varepsilon$ , que representa a inclinação da curva obtida pela regressão linear.

#### 4.5.3. – Fracionamento Isotópico Natural do Carbono

O carbono representa um dos elementos químicos mais comumente empregados para entendimento de processos geoquímicos, biológicos e físicos, que são responsáveis por taxas de fracionamento específicas. **(Figura 6).**

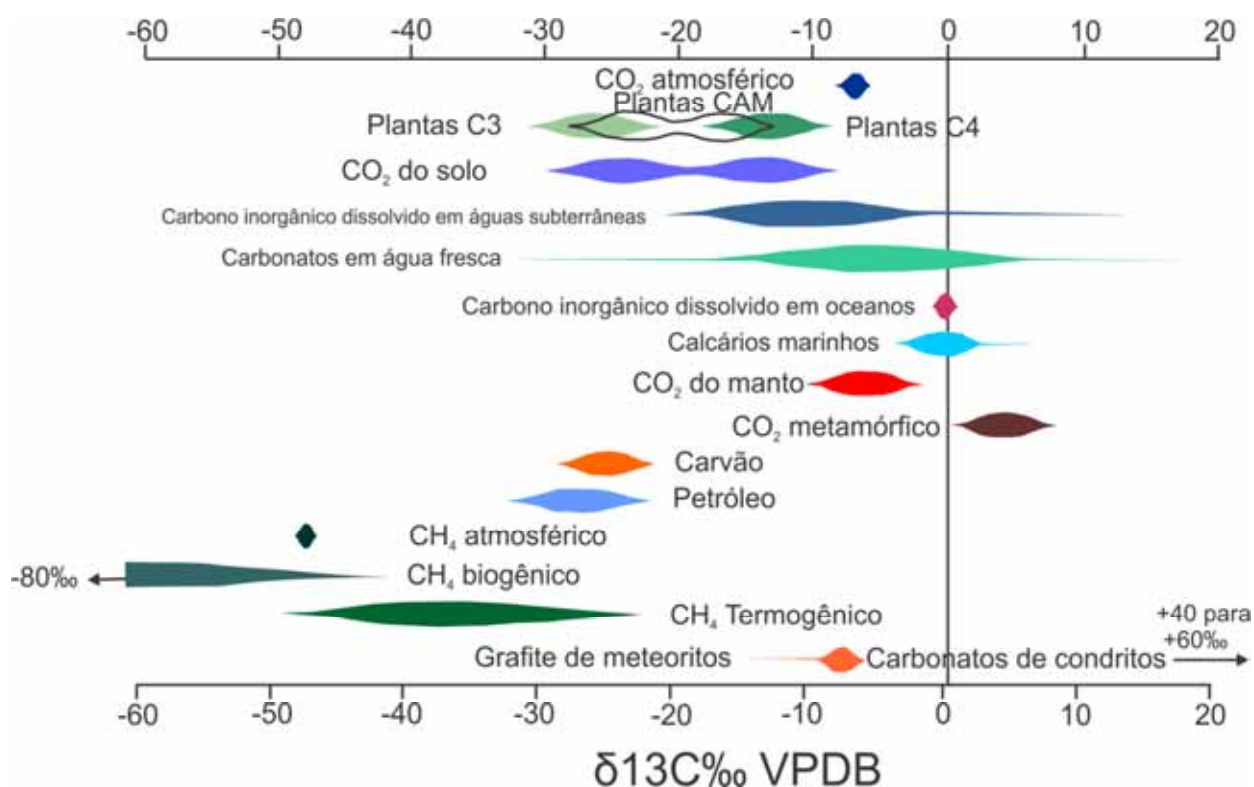


Figura 6 – Intervalo de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para diferentes compostos naturais (CLARK & FRITZ, 1997).

#### 4.5.4. - $\delta^{13}\text{C}$ de Calcários

Os processos geoquímicos, biológicos e físicos empregam os diferentes isótopos de carbono com taxas de cinética diferenciadas, gerando um produto com uma proporção isotópica de carbono distinta da fonte empregada.

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de carbonatos variam dentro de um intervalo de 0 a  $3 \pm 3\text{‰}$  desde ao menos 3,5 bilhões de anos (VEIZER & HOEFS, 1976). Entretanto, Shields & Veizer (2002) demonstraram que  $^{13}\text{C}$  varia ao menos 15‰, coincidindo com as glaciações.

#### 4.5.5 - $\delta^{13}\text{C}$ da Atmosfera

Como descrito por Clark & Fritz (1997) em termos volumétricos, a atmosfera representa o menor reservatório de carbono, com uma concentração média de 360 ppmv ou uma pressão parcial de  $10^{-3,5}$ . O  $\text{CO}_2$  atmosférico tem uma fonte oceânica, biológica e antropogênica. Em curto período, a concentração natural é regulada largamente pela atividade biológica (fotossíntese ou respiração) nos oceanos e nas massas terrestres temperadas. Variações de larga escala de tempo são controladas pelo tectonismo e intemperismo. Segundo Craig & Keeling (1963) e Frieli *et al* (1986) o  $\delta^{13}\text{C}$  na atmosfera é de cerca de  $-6,4 \text{‰}$ , mas vem decrescendo em função da queima de combustíveis fósseis.

As primeiras medições extensivas da razão isotópica de carbono de  $\text{CO}_2$  foram feitas em 1955/56 por Keeling (1958). Ele observou as variações sazonais, seculares, locais e regionais como flutuações regulares. Variações diárias ocorrem sobre os continentes, que dependem da respiração das plantas e atingem um máximo distinto em torno da meia-noite ou nas primeiras horas da manhã. À noite há uma contribuição mensurável de  $\text{CO}_2$  respiratório, o que muda os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para valores mais baixos.

As variações sazonais em  $\delta^{13}\text{C}$  são muito semelhantes às concentrações de  $\text{CO}_2$  e resultam da atividade vegetal terrestre. O ciclo sazonal diminui de norte para sul, em virtude da maior sazonalidade das atividades das plantas em latitude mais elevadas e maior quantidade de área continental no hemisfério norte. Este efeito é dificilmente perceptível no hemisfério sul (KEELING *et al*, 1989) (**Figura 7**).

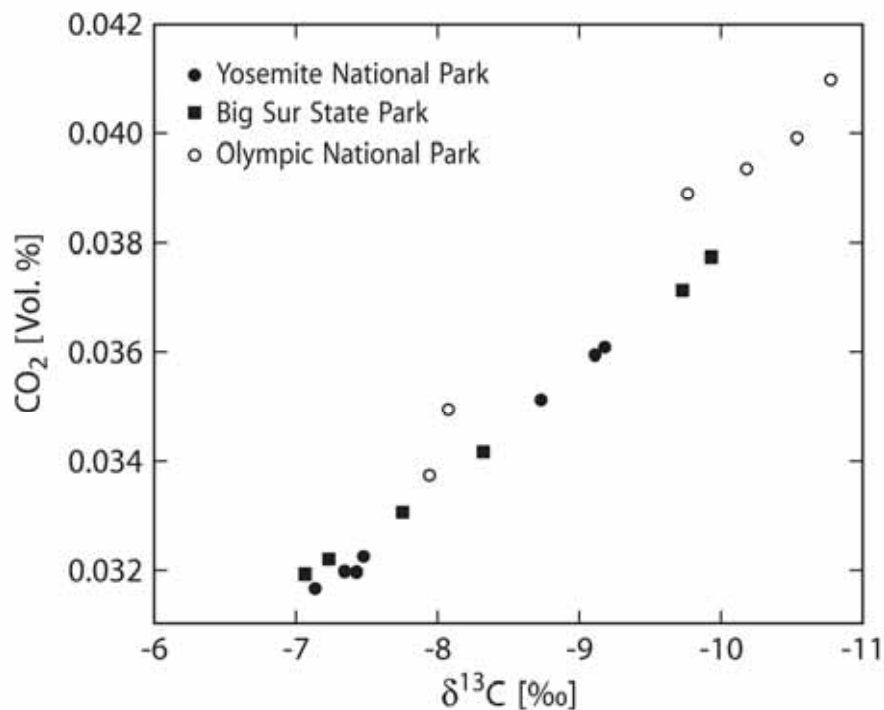


Figura 7- Relação entre concentração de  $\text{CO}_2$  atmosférico e  $\delta^{13}\text{C}$  (KEELING, 1958).

Turdinger *et al.* (1999), a partir da análise de bolhas de ar aprisionadas em testemunhos de gelo recuperados na Antártida, demonstrou que nos últimos 1000 anos, assistiu-se à uma tendência de elevação nas concentrações de  $\text{CO}_2$  atmosférico, bem como na diminuição dos valores de  $\delta_{13}\text{C}$  (**Figura 8**).

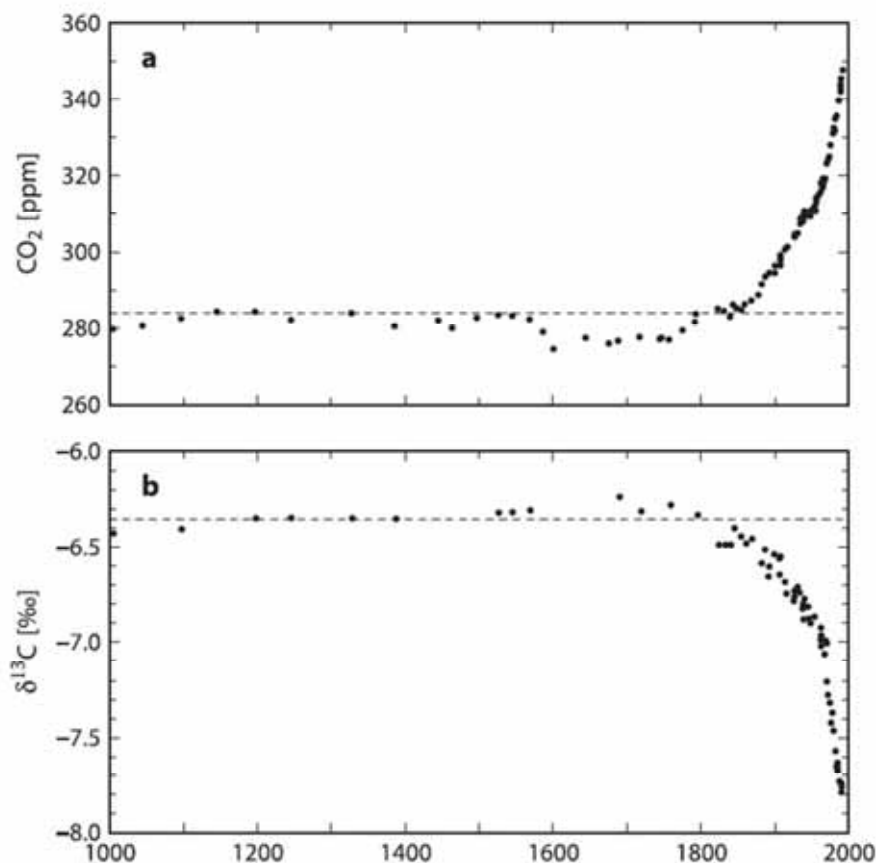


Figura 8 – Concentração de  $\text{CO}_2$  e  $\delta^{13}\text{C}$  de bolhas de ar recuperadas de testemunhos de gelo na Antártida para os últimos 1000 anos (TRUDINGER *et al*, 1999).

A redução do  $\delta^{13}\text{C}$  e elevação do  $\text{CO}_2$  atmosférico foram ainda mais acentuadas nos últimos 150 anos, em decorrência da ação antrópica com a elevação da queima de combustíveis fósseis (HOEFS, 2009).

#### 4.5.6. - $\delta^{13}\text{C}$ da Vegetação Terrestre

As atividades biológicas podem gerar o fracionamento com a respiração das bactérias no solo e a fotossíntese, uma vez que o metabolismo dos organismos vivos utiliza preferencialmente o isótopo de carbono mais leve,  $^{12}\text{C}$ , em detrimento do isótopo mais pesado,  $^{13}\text{C}$ .

Conforme O'Leary (1988), ocorre um processo de fracionamento durante a fotossíntese das plantas e a tendência observada é que estas absorvam mais  $^{12}\text{C}$  do ar atmosférico do que  $^{13}\text{C}$ , fazendo com que a massa de C possua uma composição isotópica distinta da atmosfera.

As plantas capturam o CO<sub>2</sub> sob três mecanismos fotossintéticos distintos: C3, C4, CAM.

Segundo Clark & Fritz (1997) a trajetória do mecanismo C3 opera em quase 85% das espécies de planta e domina a maioria dos ecossistemas terrestres (vegetação de regiões temperadas e de alta latitude e também florestas tropicais).

As plantas do ciclo C4 representam menos de 5% do total das espécies da flora, mas dominam ecossistemas abertos e quentes tais como o tropical e a pradaria temperada (incluem-se nesse ciclo plantas agrícolas como cana de açúcar, milho e sorgo).

O ciclo de fotossíntese CAM é feito por plantas dos ecossistemas desérticos tais como os cactos.

Estes diferentes mecanismos fotossintéticos promovem um fracionamento isotópico distinto, como demonstrado por O'leary (1988) (**Tabela 4**).

Tabela 4 – Valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para plantas com diferentes mecanismos fotossintéticos.

Mecanismos fotossintéticos	Intervalo de $\delta^{13}\text{C}$
C4	-16,0 a -1,00 ‰
CAM	-28,0 a -12,0 ‰
C3	-33,0 a -24,0 ‰

#### 4.5.7 - $\delta^{13}\text{C}$ do solo

Quando a vegetação morre e se acumula no solo, bactérias aeróbias convertem a maior parte da matéria orgânica de volta para CO<sub>2</sub>. Os solos têm concentrações de CO<sub>2</sub> de 10 a 100 vezes mais elevada do que a atmosfera.

Amostras de CO<sub>2</sub> oriundas do solo tem praticamente o mesmo  $\delta^{13}\text{C}$  da vegetação, uma vez que a degradação da matéria vegetal no solo não gera fracionamento isotópico (CLARK & FRITZ, 1997). Por esta razão, o  $\delta^{13}\text{C}$  de CO<sub>2</sub> do solo coberto por plantas C3 é em média -27 ‰ e em solos cobertos por plantas com mecanismo fotossintético C4 está em torno de -12,5 ‰ (VOGUEL, 1993).

Para gases, a relação dos coeficientes de difusão é equivalente à raiz quadrada inversa da sua massa e, por consequência, os isótopos mais leves se difundem com maior efetividade. Como citado por Hoefs (2009) a simples difusão do gás CO<sub>2</sub> pode

ser responsável por um significativo fracionamento do carbono, tendo em vista que os isótopos leves são mais móveis e, conseqüentemente, a difusão pode conduzir a uma separação dos isótopos leves a partir de isótopos pesados. Como atestado pelos trabalhos de Cerling (1984) e Hesterberg & Siegenthaler (1991), o movimento de CO<sub>2</sub> no solo em função de processos difusivos induz a um enriquecimento de δ<sup>13</sup>C do CO<sub>2</sub> em torno de +4 ‰.

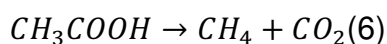
Por esse motivo o valor de δ<sup>13</sup>C CO<sub>2</sub> do solo em áreas cobertas por plantas C3 é em torno de -23 ‰ e em áreas cobertas por C4 em torno de -9 ‰ (CLARK & FRITZ, 1997).

O movimento descende da água que recarrega o aquífero carrega consigo o CO<sub>2</sub> do solo para porções mais profundas. A solubilização do CO<sub>2</sub> do solo em águas subterrâneas induz a um fracionamento de -1, 1‰ e, deste modo, este gás em aquíferos não-carbonáticos e cobertos por plantas C3 tem um δ<sup>13</sup>C médio de -24, 1‰ (CLARK & FRITZ, 1997) .

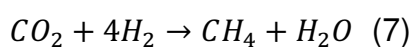
#### 4.5.8 - Metano Biogênico em Águas Subterrâneas

A geração de metano em águas subterrâneas por intermédio do metabolismo bacteriano requer um ambiente saturado com substrato de carbono orgânico, ausência de O<sub>2</sub> atmosférico ou qualquer outra espécie química que possa servir como receptor de elétrons (CLARK & FRITZ, 1997). Em áreas contaminadas por hidrocarbonetos, tais compostos podem ser empregados como substrato para crescimento de bactérias mediante a biodegradação por metanogênese.

Algumas espécies de bactérias produzem o metano a partir da fermentação do acetado que foi produzido por bactérias acetogênicas a partir da matéria orgânica:



Outras espécies produzem o metano a partir da redução do CO<sub>2</sub> utilizando o H<sub>2</sub>:



Como demonstrado por Games *et al* (1998) e Babalane *et al* (1987) as reações 6 e 7 produzem um CO<sub>2</sub> enriquecido em <sup>13</sup>C para a geração de metano.

O comportamento isotópico do carbono pode ser compreendido a partir do diagrama proposto por Whiticar (1999) (**Figura 9**) que ilustra as tendências de fracionamento do carbono em ambientes dominados pelo par redox  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ .

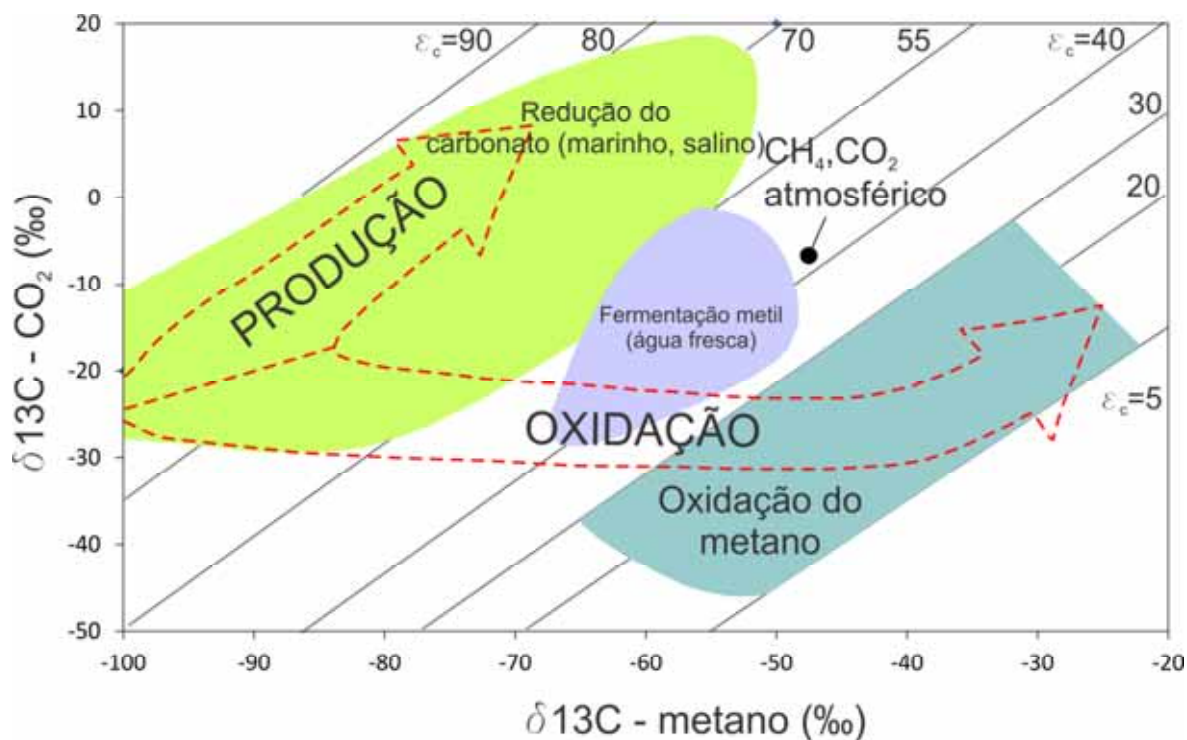


Figura 9 – Diagrama com as linhas de fracionamento ( $\epsilon_c$ ) do  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  para as reações de produção e oxidação do metano (WHITICAR, 1999).

A assinatura isotópica do carbono inorgânico dissolvido (DIC) ou do  $\text{CO}_2$  presente no solo em áreas contaminadas pode auxiliar na determinação das reações de biodegradação reinantes.

Em relação ao fracionamento isotópico promovido durante a atuação da biodegradação aeróbica de hidrocarbonetos, alguns autores como Van de Velde *et al* (1995) e Suchomel *et al* (1990) afirmam que tais reações produzem  $\text{CO}_2$  com  $\delta^{13}\text{C}$  similares aos destes compostos. Por outro lado, Landmeyer *et al* (1996) e Baedecker *et al* (1996) afirmam alterações pouco significativas com  $\text{CO}_2$  produzido pela biodegradação em relação aos hidrocarbonetos das quais se originaram.

Feisthauer *et al* (2010) com experimentos laboratoriais com crescimento de culturas enriquecidas em condições metanogênicas a partir do consumo de hexadecano, constatou que a variação na assinatura isotópica do  $\text{CO}_2$  se processou em duas etapas. Na primeira etapa existiu um crescimento de -18 ‰ para -16 ‰.

coincidente com o crescimento do CH<sub>4</sub> e a segunda de -16 ‰ para - 8 ‰ em função do início da redução do CO<sub>2</sub>.

Amos *et al* (2011) e Revez *et al* (2005) demonstraram que durante o transporte do CH<sub>4</sub>, havia uma tendência de decréscimo dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  do CO<sub>2</sub> na água subterrânea que era acompanhada de um decréscimo nas concentrações de CH<sub>4</sub>. As conclusões apontaram que a perda de CH<sub>4</sub> era explicada pela oxidação do CH<sub>4</sub> mediado por ação bacteriana que produz um CO<sub>2</sub> mais leve, isto é, mais negativo. Amos *et al* (2011) afirmou que na sua área de estudo cerca de 57% das variações no  $\delta^{13}\text{C}$  do DIC são oriundas da oxidação do CH<sub>4</sub>.

Como descrito por Conrad *et al* (1997) a sobreposição de muitas fontes distintas de CO<sub>2</sub> podem gerar resultados ambíguos em áreas contaminadas por hidrocarbonetos.

## 5 - MATERIAIS E MÉTODOS

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) presente em subsuperfície é o principal composto estudado nesse trabalho, pois é a partir do seu átomo de carbono que estudaremos o fracionamento do isótopo <sup>13</sup>C constituinte do gás.

O gás em subsuperfície esta presente nos poros do solo e dissolvido nas águas subterrâneas, por esse motivo coletamos o gás carbônico presente nestas duas matrizes.

### 5.1.- Amostragem do Gás Carbônico

A área foco dessa pesquisa possui 110 poços de monitoramento e extração de vapor e 19 poços de bombeamento. As amostras de gás carbônico foram coletadas por meio da inserção de um tubo coletor dentro dos poços de monitoramento e essas amostras de gás foram levadas ao laboratório para análise do isótopo do <sup>13</sup>C em espectrômetro a laser.

O CO<sub>2</sub> extraído por meio de uma bomba peristáltica (**Figura 10**) foi armazenado em *Tedlar bag* de 5 litros (**Figura 11**) e a quantificação isotópica do carbono desses gases foi feita em espectrômetros do Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC) no Câmpus da UNESP de Rio Claro, SP.



Figura10: Bomba peristáltica para extração de gás do interior do poço de monitoramento.



Figura 11: Tedlar bag de 5 litros destinado ao armazenamento do gás amostrado.

### 5.1.1.- Metodologia para Amostragem do Gás CO<sub>2</sub> Dissolvido em Águas Subterrâneas

Ainda incipientemente abordada, na literatura são encontradas técnicas de amostragem de CO<sub>2</sub> próximas da zona saturada. Dentre tais técnicas, destaca-se aquela proposta por Amos e Blowes (2008). A técnica desenvolvida pelos referidos autores requer a utilização de sondagens *direct-push* acoplado a uma bomba de bexiga que realiza a amostragem de água e gás no solo. No entanto, tal procedimento pode se tornar dispendioso financeiramente em função dos equipamentos empregados e das dimensões da área investigada. Deste modo, com o intuito de se caracterizar os isótopos de carbono do gás CO<sub>2</sub> dissolvido em águas subterrâneas a partir de poços de monitoramento, foi elaborado um procedimento metodológico. A metodologia parte da premissa de que a aplicação de vácuo no interior do poço promova a extração do CO<sub>2</sub> que dissolvido na água subterrânea e presente no solo, ingressa no poço pela seção filtrante na zona não saturada, permitindo assim a sua amostragem e análise.

A proposta metodológica do presente trabalho é realizada em três etapas distintas: Seleção dos poços a serem amostrados, Purga do poço e Amostragem. Tais etapas são descritas a seguir.

#### A) *Seleção dos poços a serem amostrados*

Poços de monitoramento com seção filtrante integralmente situada abaixo do nível d'água são denominados de "poços afogados", ao passo que poços com a seção filtrante parcialmente acima do nível d'água são denominados de "poços não afogados" (**Figura 12**).

A premissa aqui empregada é que:

- a) – Em poços não afogados, o CO<sub>2</sub> amostrado é oriundo de duas fontes:
  - \_ Gás inicialmente dissolvido que se desprende da água por diferença de pressão;
  - \_ Gás presente no solo que ingressa no poço pela seção filtrante na zona não saturada;
- b) – Em poços afogados, o CO<sub>2</sub> amostrado estava inicialmente dissolvido na água subterrânea e se desprende por diferença de pressão.

O CO<sub>2</sub> presente em sub-superfície é predominantemente oriundo da respiração das bactérias presentes no solo, não correspondendo ao metabolismo bacteriano responsável pela biodegradação de compostos monoaromáticos.

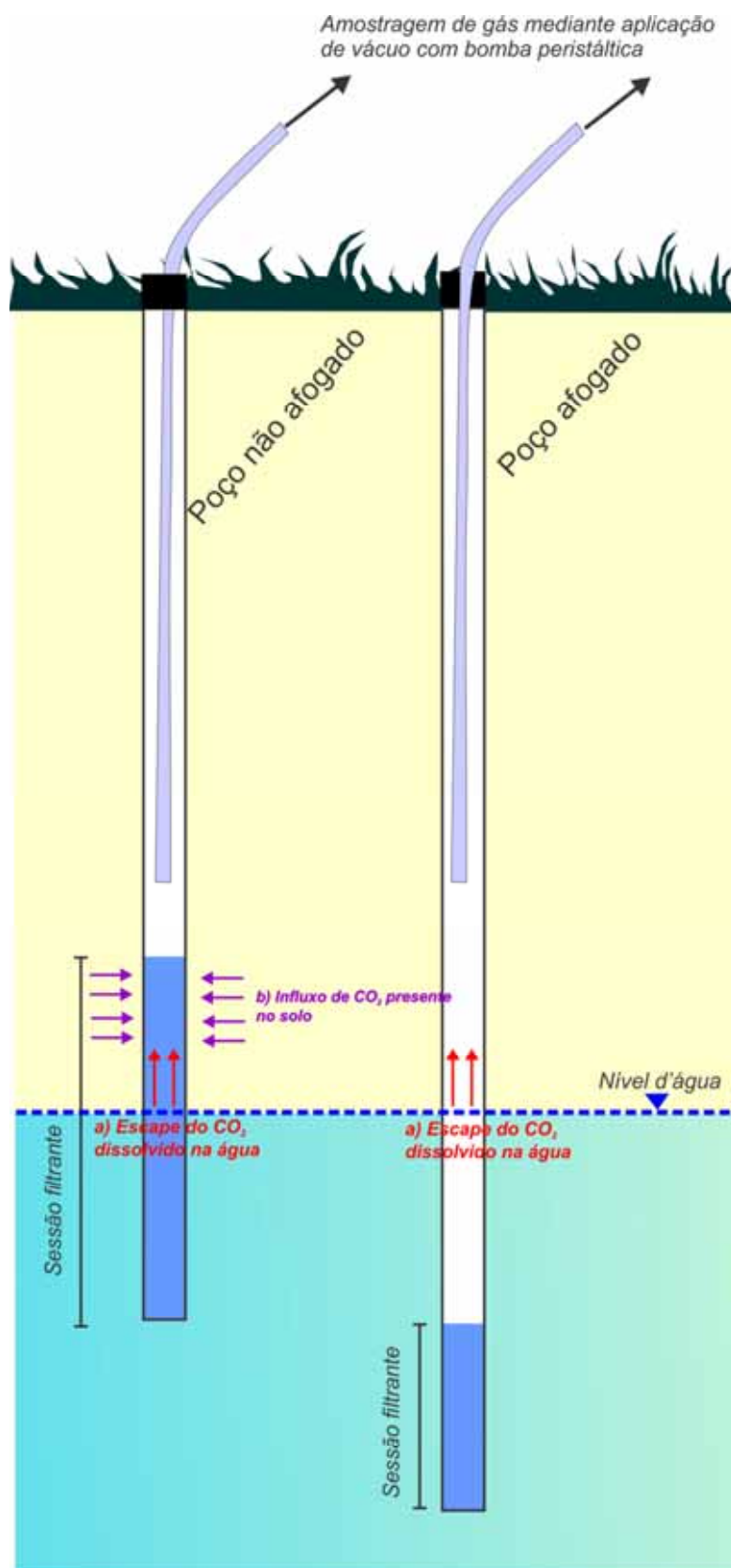


Figura 12 – Ilustração esquemática entre a amostragem realizada em poço afogado e não afogado.

### *B) Purga do poço e coleta do branco de campo*

Precedendo a purga e amostragem é realizada a coleta do ar atmosférico a uma altura de 2 metros da superfície como branco de campo. Esta amostragem visa atestar a inexistência de problemas operacionais ou contaminação de equipamento, assegurando a representatividade da amostragem empreendida.

Ao abrir o poço é feita a medida do VOC inicial, com o auxílio de um Mini RAE 3000, e realizada a medição do nível de água (NA) e nível de óleo (NO) com o auxílio do interface.

Em seguida, o poço é vedado hermeticamente com um lacre apropriado, ao qual é introduzido uma mangueira plástica de 2 mm até uma profundidade situada a 3 metros acima do nível d'água (**Figura 13**). Faz-se necessário mencionar que testes prévios indicaram que a aplicação de vácuo no poço promove uma elevação superior a 2 metros no nível d'água do interior do poço e devendo-se evitar que a mangueira esteja próxima do nível d'água. A mangueira é então acoplada a uma bomba peristáltica empregada para realizar a purga de gás até a estabilização dos valores de VOC lidos no Mini - RAE e posterior amostragem do poço de monitoramento.



Figura 13. Fechamento do poço para coleta de amostras

Após o início da purga do poço, a vazão de retirada de gás pela bomba peristáltica é monitorada, de modo a se estimar o tempo necessário para que todo o ar

inicialmente presente no interior do poço seja removido. Além da vazão, a concentração de voláteis (VOC) no ar que é retirado do poço é monitorada.

Testes prévios demonstraram que no início da purga é verificada uma tendência de decréscimo nos valores de VOC, uma vez que existe um fluxo das porções superiores do poço com maiores proporções de ar atmosférico e menores concentrações de VOC. Posteriormente é verificado que a aplicação do vácuo promove o particionamento de hidrocarbonetos da água para a forma de gás a taxas constantes da água, fazendo com as leituras obtidas de VOC encontrem-se estáveis ao longo do tempo. Deste modo, o gráfico de VOC medido em função do tempo é marcado por um decréscimo e posterior estabilização de seus valores (**Figura 14**).

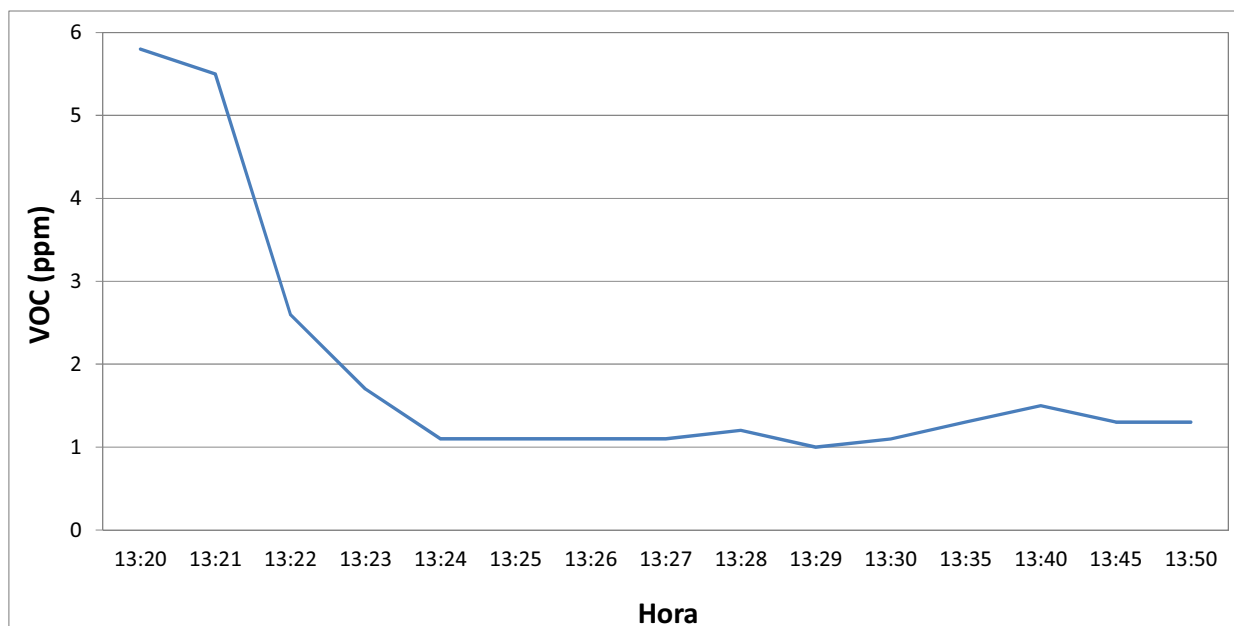


Figura 14 – Leitura de VOCs em função do tempo do ar retirado do poço de monitoramento lacrado ao qual é aplicado vácuo.

Quando os valores das leituras de VOC estabilizam é efetivada a amostragem do gás extraído do poço.

### C) Amostragem

A amostragem é realizada mediante a conexão de um *Tedlar bag* para coleta de amostras gasosas à extremidade da mangueira plástica inserida no poço (**Figura 15**)



Figuras 15: Conexão do *Tedlar bag* à bomba peristáltica e ao poço

O *Tedlar bag* para coleta de amostra gasosa permanece conectado tempo o suficiente para que todo seu volume seja preenchido com gás retirado do poço de monitoramento amostrado.

### 5.1.2.– Espectroscopia Isotópica de Absorção Laser em Cavidade Ressonante

O gás coletado foi enviado para o LEBAC para a quantificação isotópica do  $\delta^{13}\text{C}$  no espectrômetro de massa.

A técnica conhecida como espectroscopia em cavidade ressonante (CRDS, *cavity ring-down spectroscopy*) se baseia na absorção de radiação laser na faixa do infravermelho próximo (0,7  $\mu\text{m}$  a 2,5  $\mu\text{m}$ ) por substâncias no estado gasoso, como água, gás carbônico e metano.

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula chamados nesse caso de níveis vibracionais.

Se a molécula receber radiação eletromagnética com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidos a determinadas condições. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos. As ligações podem vibrar nos modos de estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, torção, balanço e rotação.

A interação de uma radiação monocromática laser com as substâncias gasosas no interior de uma câmara permite a determinação das frações molares dos isótopos mais abundantes presentes nas moléculas. No caso particular da molécula de  $\text{CO}_2$  as razões isotópicas do  $\text{C}^{13}$  são medidas diretamente na amostra gasosa, sem haver necessidade de uma preparação inicial.

Um pulso de radiação laser de comprimento de onda 2,05 micra é injetado para o interior da câmara inicialmente vazia (sem gás em seu interior), como é mostrado na **Figura 16**, e se reflete parcialmente sobre as superfícies de uma série de espelhos. À medida que o pulso colide e reflete sobre as superfícies dos espelhos uma fração desta luz é absorvida e a sua intensidade diminui. No interior da cavidade, a luz é refletida milhares de vezes entre os espelhos dando um comprimento de caminho ótico de alguns poucos quilômetros.

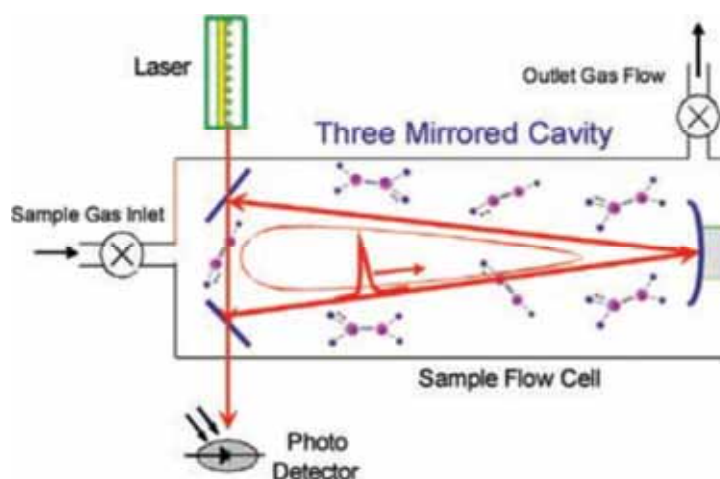


Figura 16: Diagrama em bloco de uma cavidade ressonante tipo *ring-down*.

Quando a amostra no estado gasoso é injetada na cavidade ressonante, a intensidade da radiação laser diminui mais rapidamente devido a sua absorção pelas moléculas presentes. A técnica CRDS baseia-se na medida do tempo que a luz leva para decair  $1/e$  de sua intensidade inicial.

A absorção da radiação no interior da câmara segue essencialmente a lei de Lambert-Beer:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (4)$$

Onde  $I(t)$ : é a intensidade da radiação laser ou sinal do detector.

$T$ : é o tempo de decaimento característico da radiação na cavidade ressonante.

(Tempo que a intensidade da radiação laser leva para decair  $1/e$  da intensidade inicial).

$T_0$ : é o tempo no instante inicial (Tempo=0s).

A **Figura 17** mostra a diferença nos tempos de decaimento da luz tanto na ausência quanto na presença de amostra no interior da câmara.

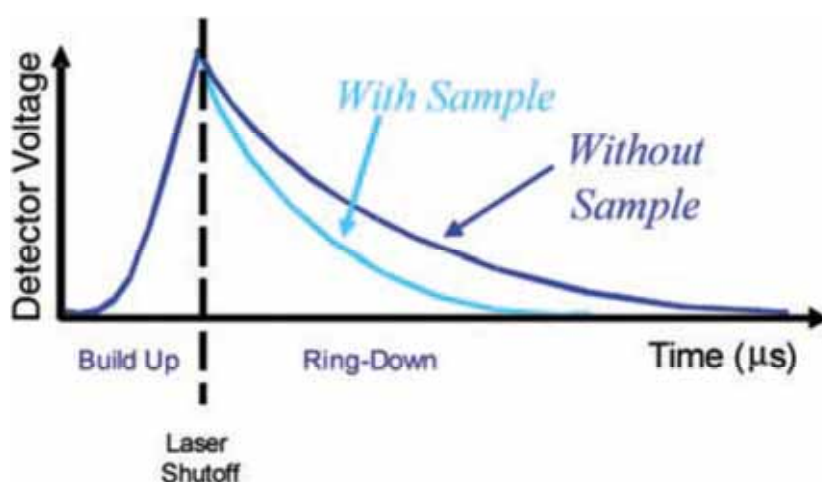


Figura 17: Intensidade da luz medida pelo fotodetector durante seu acúmulo e decaimento após a interrupção da radiação laser.

Para a cavidade vazia, a constante de decaimento  $T_0$  depende de perdas no espelho e outros fenômenos óticos como espalhamento e refração:

$$T_0 = \frac{n}{c} \cdot \frac{l}{1 - R + X} \quad (5)$$

Onde  $n$ : é o índice de refração dentro da câmara;

$C$ : é a velocidade da luz;

$l$ : é o comprimento da cavidade

$R$ : é a refletividade do espelho

$X$ : são outras perdas óticas

Quando a amostra é injetada no interior da cavidade, a espécie absorvente produzirá uma diminuição na intensidade da radiação e o tempo de decaimento da radiação na cavidade é dado pela equação:

$$\tau = \frac{n}{c} \cdot \frac{l}{1 - R + X + \alpha l} \quad (6)$$

Onde  $\alpha$  : é o coeficiente de absorção para a concentração do analito.

A absorbância do analito pode finalmente ser determinada a partir dos tempos de decaimento T e T<sub>0</sub>, segundo:

$$A = \frac{n}{c} \cdot \frac{l}{2.303} \cdot \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (7)$$

### 5.1.3.- Padrões

O primeiro padrão usado internacionalmente para análises de O e C foi água do oceano, o SMOW (*Standard Mean Ocean Water*) escolhido por Craig (1961) por serem os oceanos os maiores reservatórios de água. Portanto, sua composição isotópica média representa a composição mundial das águas.

Atualmente, está em uso o padrão V-SMOW, uma mistura sintética de H<sub>2</sub><sup>16</sup>O e H<sub>2</sub><sup>18</sup>O. Este padrão é distribuído pela IAEA (Agência Internacional de Energia Atômica) em Viena (Áustria). Outro padrão de amostras naturais utilizado em medidas de <sup>18</sup>O e de <sup>13</sup>C é o PDB (*Belemnite from the Formation Peedee do Cretácio*).

### 5.1.4. - Espectrometria a Laser

Na espectroscopia a laser um feixe de laser é direcionado a uma amostra, e isso resulta em uma fonte de luz característica que pode ser analisada por espectrômetro. A espectroscopia se divide em vários tipos dependendo da forma de laser escolhido e do aspecto da resposta de excitação do átomo que se pretende estudar.

A espectroscopia Raman mede a dispersão de luz monocromática causada por uma amostra. O feixe de um laser de íon argônio é direcionado por um sistema de espelhos para uma lente que concentra a luz monocromática na amostra. A maior parte da luz que escapa da amostra se dispersa no mesmo comprimento de onda da luz que atinge a amostra, mas parte da luz se dispersa em comprimento de onda distinto. Isso acontece porque a luz do laser interage com os fônons, ou vibrações que ocorrem naturalmente nas moléculas da maioria das amostras sólidas e líquidas. Essas vibrações fazem com que os fótons do feixe de laser ganhem ou percam energia. A alteração na energia oferece informações sobre as moléculas presentes na amostra.

Fluorescência é um termo que se refere à radiação visível emitida por determinadas substâncias devido à radiação incidente em um comprimento de onda mais curto. Na Fluorescência Induzida por Laser (LIF) a amostra é ativada com laser e os elétrons ficam em estado de excitação e saltam a níveis de energia mais altos. A excitação dura alguns nanossegundos antes que os elétrons retomem ao estado neutro. Ao perder energia, eles emitem luz, ou fluorescem, em comprimento de onda mais longo que o do laser. Os estados de energia são únicos para cada átomo e molécula e as emissões de fluorescência são distintas e podem ser usadas para identificação.

Espectrometria de emissão atômica (ICP OES) é uma técnica analítica qualitativa e quantitativa baseada na medida da radiação eletromagnética (luz) emitida por átomos ou íons no estado gasoso.

### 5.1.5. - Procedimento Experimental

As concentrações de CO<sub>2</sub> nas amostras gasosas bem como os valores de deltas de C<sup>13</sup> foram determinadas empregando o Analisador Comercial Isotópico de Gás Carbônico da Los Gatos Research (LGR), Modelo CCIA-36-EP.

A técnica baseia - se no princípio da Espectroscopia em Cavidade Ressonante, descrita em detalhes por Baer *et al* (2002).

O espectrômetro (**Figura 18**) apresenta os seguintes componentes básicos:

- Analisador Isotópico;
- Bomba Externa;
- Porta (*Inlet*) de admissão de ar sintético;

- Porta (*Inlet*) de admissão de padrão de gás carbônico e de amostra;
- Porta (*Septum*) para injeção de amostra gasosa;



Figura 18: Espectrômetro de absorção laser em cavidade ressonante

Após ligar o equipamento, deve-se esperar a temperatura estabilizar em aproximadamente 45 °C.

Efetua-se então a sua calibração empregando um padrão de CO<sub>2</sub> de concentração e deltas de C<sup>13</sup> conhecido. No laboratório da UNESP são utilizados três tipos de padrões:

- Padrão de [CO<sub>2</sub>] de 3007 ppm ;  $\delta^{13}\text{C}$  - 32, 22‰ do PDB;
- Padrão de [CO<sub>2</sub>] de 20300 ppm ;  $\delta^{13}\text{C}$  - 28,96‰ do PDB;
- Padrão de [CO<sub>2</sub>] de 49900 ppm ;  $\delta^{13}\text{C}$  - 29, 10‰ do PDB.

A operação do espectrômetro pode ser executada em dois modos: Batch e Flow.

#### 5.1.5.1. - Modo *Batch*

O modo Batch normalmente é empregado para pequenos volumes de amostra (< 500 mL).

Utilizando-se de uma válvula de amostragem extrai-se 140 mL de amostra gasosa dos *tedlar bags* com o auxílio de uma seringa (**Figura 19**).



Figura 19: Coleta de amostra gasosa com o auxílio de uma seringa

A seguir, a amostra é admitida na porta de injeção de amostra e as leituras são registradas por um período de 90 segundos (**Figura 20**); uma caixa de diálogo apresenta as médias obtidas para a concentração de CO<sub>2</sub> e delta de C<sup>13</sup>. Neste modo de operação o analisador isotópico é calibrado aproximadamente a cada 3 horas com o gás CO<sub>2</sub> padrão.



Figura 20: Injeção pelo modo Batch

O instrumento executa um ciclo de fluxo de ar sintético e, a seguir, vácuo. Este fluxo é repetido por duas vezes. A finalidade deste fluxo de ar-zero seguido de vácuo é eliminar qualquer resíduo de gás devido às injeções prévias.

O ar sintético (ou ar zero) utilizado é uma mistura de 80% de N<sub>2</sub> e 20% de O<sub>2</sub>, material esse fornecido e certificado pela WHITE MARTINS.

A leitura do padrão de CO<sub>2</sub> é efetuada a cada 1 hora para corrigir possíveis desvios (*drift*) do instrumento e manter a acurácia.

A concentração total de CO<sub>2</sub> (<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> + <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> + <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O) é apresentada em partes por milhão (ppm), e os valores de deltas em partes por mil (ppmil), sendo calculados por meio das equações de correção:

$$[\text{CO}_2 \text{ corrigido}] = [\text{CO}_2 \text{ medido}] \cdot \{[\text{CO}_2 \text{ Padrão nominal}] / [\text{CO}_2 \text{ Padrão medido}]\} \quad (8)$$

$$\delta^{13}\text{C}(\text{corrigido}) = \delta^{13}\text{C}(\text{medido}) + \{\delta^{13}\text{C}(\text{Padrão nominal}) - \delta^{13}\text{C}(\text{Padrão medido})\} \quad (9)$$

#### 5.1.5.2. - Modo Contínuo

Quando o volume de amostra é grande (> 4 litros) a sua admissão pode ser feita através do *Inlet* por um período de leitura de aproximadamente 2 minutos e consumo de 2 litros de amostra (**Figura 21**).

Neste modo de operação o espectrômetro deve ser calibrado a cada 3 horas e a leitura do padrão de CO<sub>2</sub> efetuada a cada 1 hora para as correções empregando as equações 12 e 13.



Figura 21: Amostragem em modo contínuo

## 5.2.- Amostragem das Águas Subterrâneas

No período de 26/05/2014 a 28/05/2014 realizou-se a coleta de amostras de água subterrânea em 20 poços de monitoramento de acordo com a norma ABNT NBR 15515-2: 2011. Também foram realizadas amostras de controle de qualidade para verificar os resultados das amostras:

- Branco de equipamento de amostragem;
- Branco de campo;
- Branco de temperatura;
- Branco de viagem;
- Replicatas.

### 5.2.1.- Metodologia de Amostragem das Águas Subterrâneas

Para execução da amostragem foi utilizada a metodologia conhecida como “baixa-vazão” ou “ *low-flow*”, utilizando como referência a norma *ASTM D6771-02-Standard Practice for Low-Flow Purging and Sampling for Sampling for Wells and Devices Used for Ground – Water quality Investigations*” e ABNT NBR 15847 “Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento- Métodos de purga”.

O método de coleta das amostras de água subterrânea nos poços será realizado conforme procedimento abaixo descrito:

#### *A) Medição do nível estático*

Realizada com medidor de nível d’água ou medidor interface. Quando identificada fase livre, o poço não foi amostrado.

#### *B) Introdução da bomba no poço*

O ponto de captação da bomba deve ser posicionado no centro da seção filtrante do poço.

#### *C) Início da purga*

Durante a purga foram realizados procedimentos específicos para garantir a correta remoção da água de purga e monitorados os parâmetros físico-químicos necessários, abaixo especificados.

c.1) Rebaixamento máximo

- Poço não afogado: 10 cm. Quando não possível estabeleceu-se limite de 25 cm.
- Poço afogado: 10 cm abaixo do topo do filtro. Quando não possível, estabeleceu-se limite máximo de 25 cm abaixo do topo do filtro.

c. 2) Vazão de purga

A vazão de preenchimento dos frascos de coleta nunca deve ser superior a 250mL/min para substâncias orgânicas e 500 mL/min para substâncias inorgânicas.

c 3) Parâmetros indicativos de estabilização

Foi observado em três leituras consecutivas, o tempo entre as leituras deve ser definido em campo conforme a vazão da purga:

- pH: +/- 0, 2 unidades;
- Condutividade elétrica: +/- 5% do valor medido;
- Oxigênio dissolvido: +/- 10% da leitura ou 0, 2 mg/L ( o que for maior);
- Potencial de oxirredução ( Eh): +/- 20 mV;
- Temperatura: +/- 0,50°C;
- Turbidez: +/- 10% ou turbidez menor do que 10 NTU;

*D) Preenchimento dos frascos*

As amostras foram armazenadas em frascos específicos, definidos pelo laboratório de acordo com os parâmetros químicos de interesse. Para o preenchimento dos frascos foi obedecida a seguinte ordem:

- Âmbar;
- Frascos plásticos.

*E) Acondicionamento*

Após a coleta, todos os frascos foram devidamente acondicionados em caixa térmica com gelo e mantidos à +/- 4°C até chegada ao laboratório.

*F) Descontaminação*

Todos os equipamentos usados nos poços foram adequadamente limpos antes de cada uso.

### **5.2.1.1- Parâmetros de Interesse**

As análises das amostras de água subterrânea coletadas dos poços englobam os seguintes parâmetros:

Fe dissolvido, CH<sub>4</sub>, Alcalinidade, pH, Eh, CE, Temperatura, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX).

### 5.3.- Cromatografia Gasosa

A análise dos compostos BTEX dissolvidos em águas subterrâneas foi feita por cromatografia gasosa em laboratório particular.

A cromatografia gasosa é um método físico-químico de separação que se baseia na distribuição de amostra entre a fase estacionária e a fase móvel gasosa. As substâncias a serem analisadas por essa técnica são gases ou substâncias volatilizáveis termicamente estáveis. A cromatografia gasosa é uma excelente técnica quantitativa, com bom poder de resolução e baixos limites de detecção, apresentando resultados que variam de picogramas a miligramas. A detecção dos compostos pode ser realizada utilizando-se diversos tipos de detectores, que se dividem em detectores universais e seletivos.

## 6 - DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

### 6.1. – Histórico da Área

Em Maio de 2005 foi implementado um plano piloto de remediação com a operação inicial de três poços de bombeamento. À época não foi realizada a recuperação de óleo, embora durante a perfuração fossem observados grandes volumes de querosene na base do *auger*.

Estes três poços continuaram a ser bombeados e ao final do mês de maio de 2006 haviam sido recuperados 4391 litros de "*jet fuel*". Com o início do bombeamento de dois poços em agosto de 2006 e do quinto poço em outubro do mesmo ano, foi possível recuperar somente no mês de novembro 32581 litros de "*jet fuel*".

No período de outubro de 2006 a janeiro de 2007 foram recuperados 84.570 litros de querosene com a operação de sete poços de bombeamento.

Em 2009, dois novos poços de bombeamento entraram em operação, totalizando nove poços operantes. Entretanto, neste período, ocorreu uma redução drástica nos volumes de óleo recuperado, em virtude da ascensão do nível d'água então registrado.

Como descrito por Pede (2009), a espessura de fase livre nos poços de monitoramento, bem como o volume de LNAPL passível de recuperação pelo sistema

de remediação *pump-and-treat* são controlados pela oscilação do nível d'água. A ascensão do nível d'água durante os eventos de recarga gera o trapeamento do óleo, o que implica na redução da fase livre nos poços de monitoramento e a baixa recuperação de óleo. Por outro lado, durante o período em que se observa a queda do nível d'água (evento de embebição) as espessuras de fase livre aumentam nos poços de monitoramento e é registrado aumento na recuperação do volume de óleo. Durante a perfuração de alguns poços de monitoramento foi identificada a presença de óleo residual até 2 m abaixo do nível d'água, o que significa que um grande volume de óleo permanece trapeado e não é passível de recuperação (**Figura 22**).

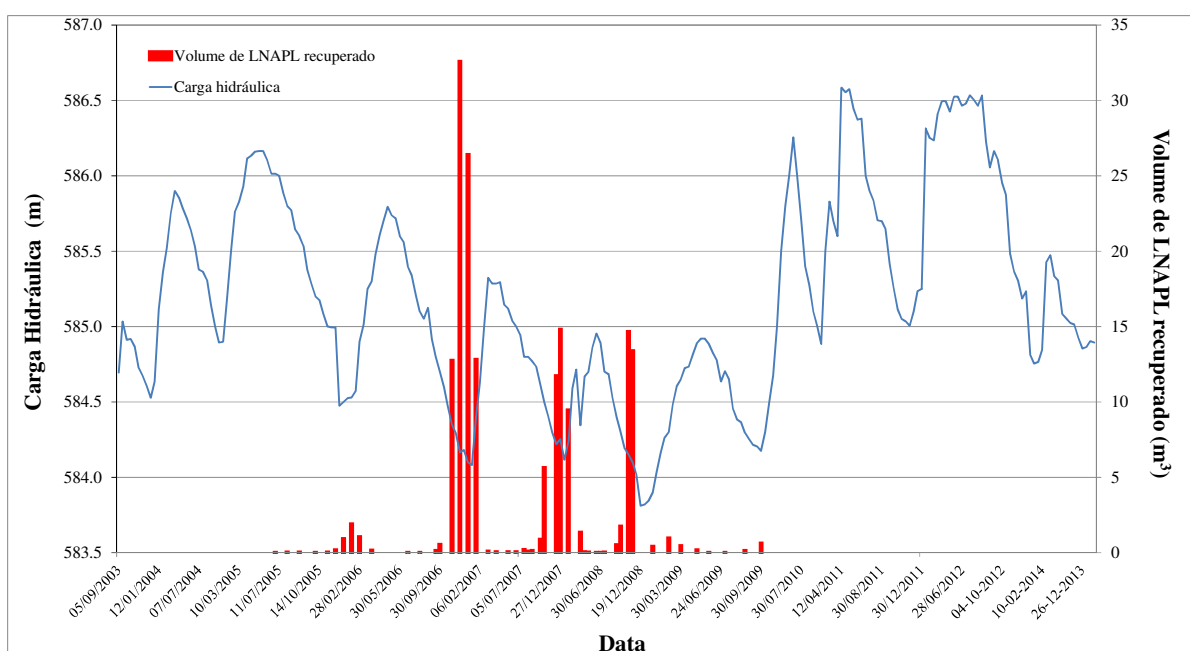


Figura 22 – Volume de LNAPL recuperado em função das variações de carga hidráulica .

Os menores valores de níveis d'água na área de estudo foram registrados nos anos de 2006, 2007 e 2008. Como descrito no trabalho de Pede (2009), nestes anos foi possível recuperar 186 m<sup>3</sup> de querosene de aviação. Os anos posteriores foram marcados por forte elevação do nível d'água, o que impediu a recuperação de óleo em função do forte trapeamento deste no meio poroso.

Na área denominada QAV na porção sul da refinaria existe uma região com uma área 73.073 m<sup>2</sup> contaminada por querosene de aviação.

Embora se destinassem à promover a recuperação de LNAPL, os poços de bombeamento extraíram um grande volume de água subterrânea, promovendo uma

remoção de massa de compostos monoaromáticos através da fase dissolvida e óleo emulsionado.

Paralelamente ao sistemas para recuperação de LNAPL foi promovido um programa para monitorar os processos de atenuação natural na área. Por meio de amostragem com frequência trimestral, foram determinadas as concentrações de compostos orgânicos monoaromáticos e poliaromáticos. Face à elevada concentração de Fe(II) e CH<sub>4</sub> nas amostras analisadas, é possível afirmar que as reações de biodegradação são anaeróbicas com redução do Fe(III), presente em abundância no aquífero local, e a metanogênese.

Embora as dimensões da pluma dissolvida de BTEX encontrem-se estabilizadas, são registrados eventos de expansão e redução da pluma.

A **Figura 23** ilustra a maior extensão da pluma de BTEX total dissolvido, registrada em Dezembro de 2010, ao passo que a **Figura 24** ilustra a sua menor extensão, registrada em Junho de 2013.

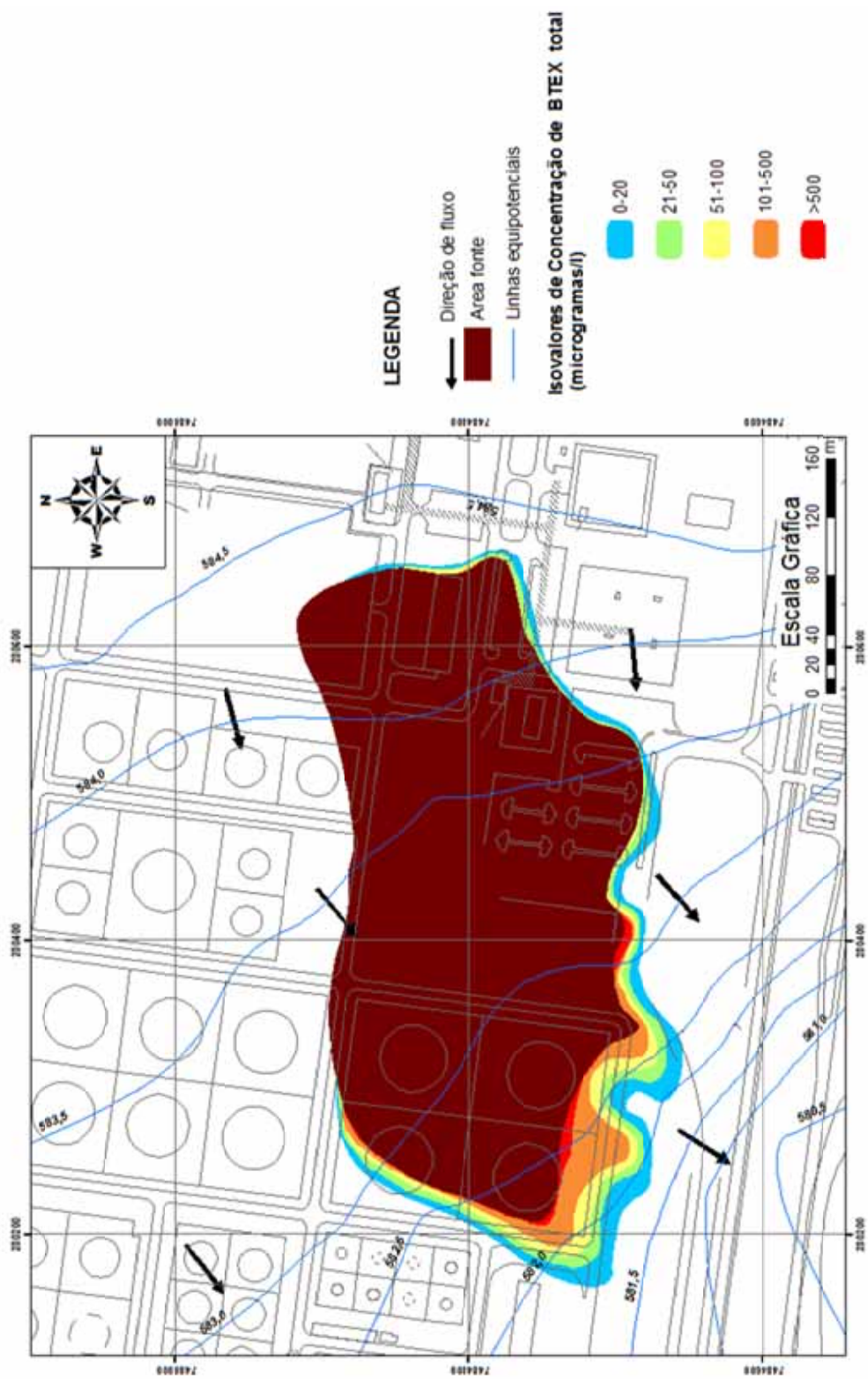


Figura 23 – Maior extensão da pluma de BTEX total dissolvido, em Dezembro de 2010.

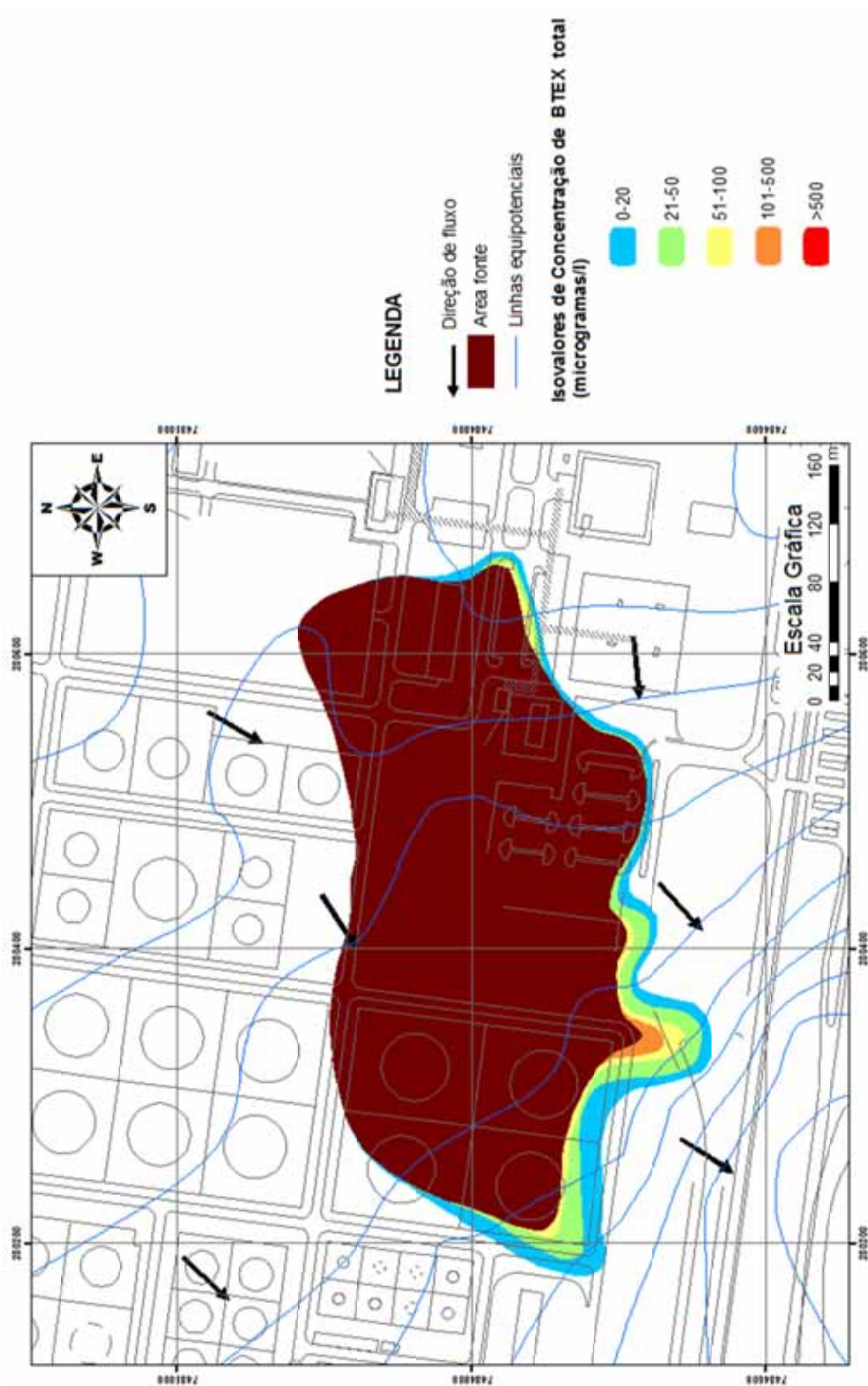


Figura 24 – Menor extensão da pluma de BTEX total dissolvido, em Junho de 2013.

## 6.2. – Pluviometria

A área de estudo está situada entre as sub-bacias dos rios Jaguari e Atibaia que compõem a Bacia do Rio Piracicaba; caracteriza-se por intenso adensamento industrial e populacional, o que imprime uma elevada demanda de água à região.

Do ponto de vista hidrológico, as variações anuais de precipitação são marcadas por períodos bastante contrastantes, em que um período de estiagem ou baixas precipitações se alternam com períodos de precipitação intensa, cujos valores máximos são observados no mês de Janeiro.

O valor médio de precipitação total anual no período entre 2001 e 2013 (**Figura 25**) está em torno de 1330 mm/ano, com valores variando entre 1108 mm (2010) e 1676 (2011).

As variações no volume de precipitação afetam as variações no nível d'água, pelo qual foram monitorados continuamente o nível d'água em todos os poços presentes na área de interesse.

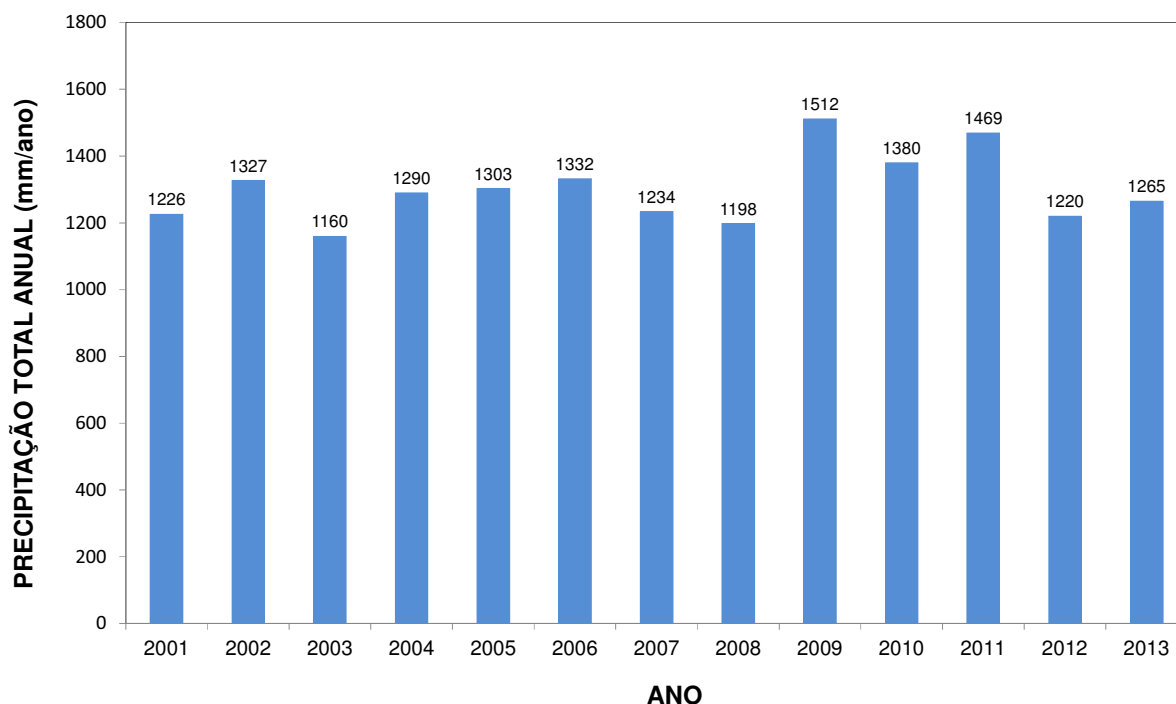


Figura 25- Precipitação de 2001 a 2013.

## 6.3. – Hidrogeologia Local

### 6.3.1. - Litologias

O arcabouço do aquífero é composto por litologias diversas, como arenitos, arenitos argilosos, arenitos microconglomeráticos e siltitos argilosos depositadas em um ambiente fluvial meandrante de idade cenozoica.

Os corpos de arenitos representam antigos depósitos de canal e se concentram em uma faixa aproximadamente leste - oeste na área de estudo, representando um contexto de amalgamento de corpos arenosos, lateralmente em contato com litologias pelíticas.

### 6.3.2.- Condutividade Hidráulica

Pede (2009), apresenta os resultados obtidos de condutividade hidráulica a partir da realização de testes de *slug* nos poços de monitoramento que não apresentavam, na época do ensaio, a presença de fase livre.

Os valores de condutividade hidráulica obtidas pelo referido autor são apresentadas na **Tabela 5**.

Tabela 5 – Valores de condutividades hidráulicas determinadas a partir de testes de slugs (PEDE 2009).

Poço	Condutividade Hidráulica (m/s)
RE-PM-43	$5,91 \times 10^{-7}$
RE-PM-44	$4,05 \times 10^{-7}$
RE-PM-47	$3,84 \times 10^{-6}$
RE-PM-48	$1,09 \times 10^{-5}$
RE-PM-56	$1,58 \times 10^{-4}$
RE-PM-57	$7,70 \times 10^{-6}$
RE-PM-61	$1,08 \times 10^{-4}$
RE-PM-62	$5,45 \times 10^{-5}$
RE-PM-67	$1,03 \times 10^{-4}$
RE-PM-68	$3,72 \times 10^{-6}$

RE-PM-69	$4,24 \times 10^{-6}$
RE-PM-70	$5,08 \times 10^{-6}$
RE-PM-71	$1,07 \times 10^{-4}$

### 6.3.3.- Potenciometria

O aquífero local é raso e predominantemente não confinado. A direção de fluxo na área do presente estudo é NE-SW (  **Figura 26** ), com a descarga se direcionando para um córrego situado a sul. Como descrito por Pede (2009) na área fonte, sob influência dos poços de bombeamento, é possível observar que as equipotenciais sofrem inflexões e o fluxo ocorre aproximadamente de leste para oeste. Notoriamente, à jusante da área fonte da contaminação é possível identificar um aumento elevado de gradiente, devido à predominância de litologias de baixa condutividade hidráulica e da proximidade da zona de descarga.

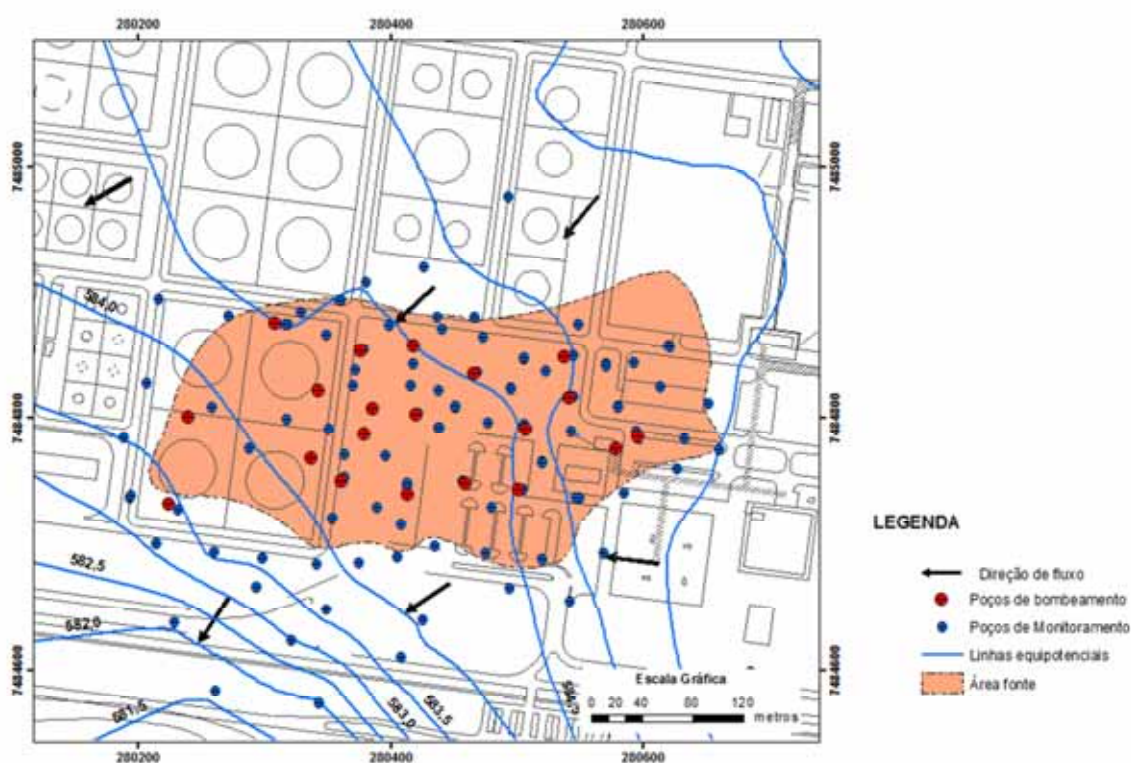


Figura 26– Mapa potenciométrico da área de estudo.

A análise das hidrógrafas dos poços de monitoramento (**Figura 27**) atestam que a oscilação do nível d'água representa um fenômeno cíclico anual, em que a ascensão do nível d'água se inicia no mês de Janeiro e segue até atingir o ápice no mês de Maio. A partir deste ponto, a carga hidráulica declina até o mês de Dezembro, quando os níveis voltam a subir. A ascensão do nível d'água no mês de Janeiro está relacionada a um aumento na intensidade das precipitações no mês de Outubro, indicando que o “*delay*” entre o incremento nas precipitações e a elevação do nível d'água é de 3 a 4 meses. A diferença entre a carga hidráulica mínima e máxima em alguns poços de monitoramento é superior a 3 metros ( PEDE, 2009)

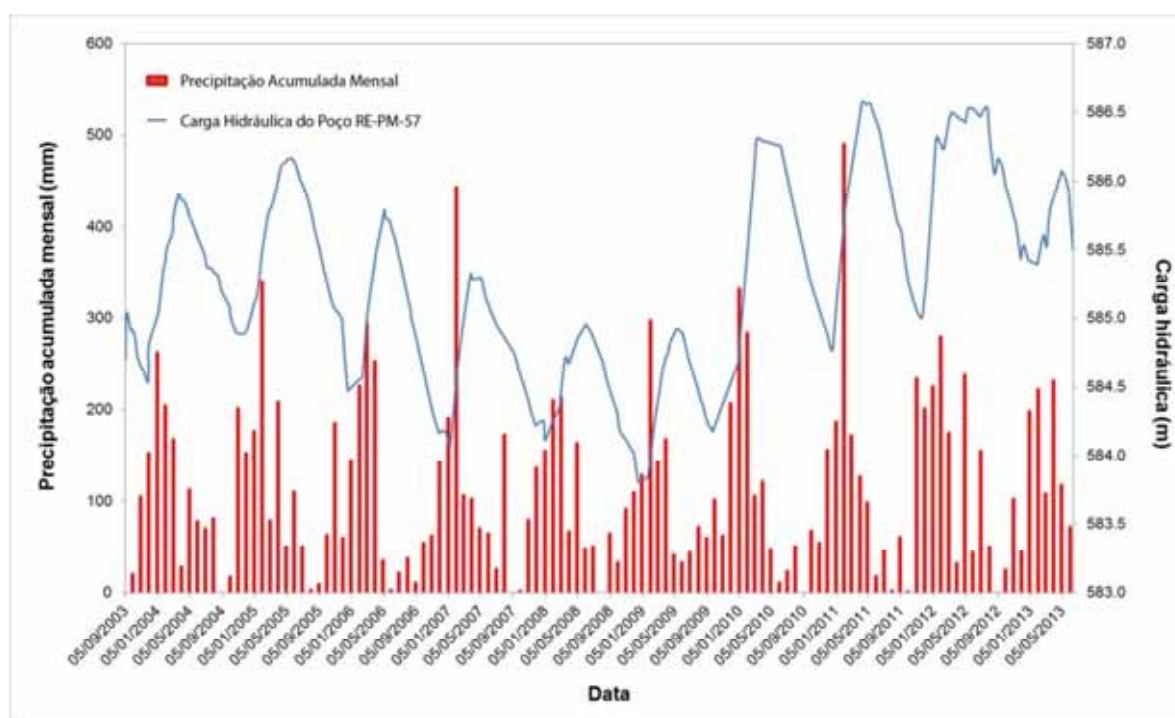


Figura 27 - Relação entre precipitação mensal e carga hidráulica

## 7 – RESULTADOS OBTIDOS

A pluma dissolvida possui concentrações bastante reduzidas nos compostos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). Em virtude deste fato, optou-se por analisar a soma das concentrações dos compostos BTEX.

Como é possível observar nas **Figuras 23 e 24**, a extensão máxima da pluma não apresenta grandes variações ao longo de todo o período monitorado, o que atesta que sua expansão atingiu um limite imposto pelas taxas de biodegradação atuantes.

As características geoquímicas e físico-químicas são amplamente variáveis em função das reações de biodegradação que alteram as características originais da água subterrânea.

### 7.1. – Modelo Conceitual para $\delta^{13}\text{C}$

A partir das informações obtidas na literatura e dos resultados obtidos nas amostras coletadas foi elaborado um modelo conceitual para explicar as variações do  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$  na área de estudo.

A premissa adotada no modelo conceitual aqui sugerido é que existe uma combinação de fontes distintas de  $\text{CO}_2$  no solo com  $\delta^{13}\text{C}$  característicos. Em virtude do predomínio de gramíneas, é esperado que a matéria orgânica vegetal possua uma assinatura isotópica compatível com plantas  $\text{C}_3$ . Conforme mencionado previamente, nas condições descritas é esperado que o  $\text{CO}_2$  possua, em condições naturais, um  $\delta^{13}\text{C}$  em torno de  $-24,1\text{‰}$ .

Entretanto, o carbono inorgânico dissolvido na água subterrânea, além de sua composição natural possui contribuição das seguintes fontes:

- a) Dissociação do  $\text{HCO}_3^-$  gerado pela biodegradação com redução do  $\text{Fe(III)}$  em  $\text{CO}_2$  na forma gasosa, com um  $\text{CO}_2$  mais fracionado em relação ao hidrocarboneto;
- b) Produção de  $\text{CO}_2$  por metanogênese com um  $\delta^{13}\text{C}$  mais enriquecido em relação ao hidrocarboneto;
- c) Biodegradação aeróbica nas bordas da pluma dissolvida de BTEX gerando um  $\text{CO}_2$  com assinatura similar ao dos hidrocarbonetos biodegradados
- d) Oxidação do  $\text{CH}_4$  que gera um  $\text{CO}_2$  mais leve, isto é, mais negativo que o  $\text{CO}_2$  natural.

Desconhecendo-se *a priori* a assinatura isotópica dos hidrocarbonetos biodegradados e do  $\text{CH}_4$  produzido pelas diferentes rotas metabólicas de biodegradação, torna-se inviável avaliar quantitativamente o grau de fracionamento em função de tais processos.

No modelo conceitual elaborado *a priori*, foi esperado que na área fonte e na fase dissolvida, o  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$  apresentasse valores mais elevados em comparação aos valores teóricos naturais de  $-24,1\text{‰}$  para águas subterrâneas e  $-23,0\text{‰}$  para o  $\text{CO}_2$  do solo em resposta à atuação da metanogênese. Nas regiões à jusante da fase dissolvida era esperado que o  $\delta^{13}\text{C}$  se tornasse mais leve, isto é, mais negativo, à medida que se distanciava da área fonte em resposta à oxidação do  $\text{CH}_4$  transportado pelo fluxo de águas subterrâneas. Contudo os resultados apresentados contrariam as expectativas originais e demonstram um padrão que não pode ser correlacionado com a proximidade do poço amostrado à área fonte.

## 7.2. – Primeira Campanha de Amostragem de $\text{CO}_2$ (Poços Afogados)

A primeira campanha de amostragem de  $\text{CO}_2$  foi empreendida no início de fevereiro de 2014 nos períodos matutino e vespertino. Os poços de monitoramento analisados ficam em uma área de gramado com dominância de plantas de ciclo fotossintético C3 (**Figura 28**) e o  $\text{CO}_2$  amostrado estava inicialmente dissolvido na água subterrânea.



Figura 28 – Gramado da área de amostragem

Os resultados analíticos referentes à primeira campanha de amostragem são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados das análises de amostras de CO<sub>2</sub> com espectrômetro a laser (poços afogados 1ª campanha)

Mês da Coleta	Amostra	Condição do poço	[CO <sub>2</sub> ] (ppm)	δ <sup>13</sup> C ‰
02/2014	Branco (ar atmosférico)		497,7	-6,5 ‰
02/2014	RE-PM-67B	Afogado	1079,7	-6,0 ‰
02/2014	RE-PM-72B	Afogado	3502,7	-15,44 ‰
02/2014	RE-PM-76B	Afogado	1293,4	-4,89 ‰
02/2014	RE-PM-81B	Afogado	25214,30	-24, 2 ‰
02/2014	RE-PM-99B	Afogado	1141,3	-10,01 ‰
02/2014	RE-PM-100B	Afogado	3069	-19,74 ‰
02/2014	RE-PM-101B	Afogado	2080	- 5, 16 ‰
02/2014	RE-PM-121B	Afogado	2029,7	2,71 ‰
02/2014	RE-PM-122B	Afogado	1777,5	-0,79 ‰
02/2014	RE-PM-125B	Afogado	44981	-23,0 ‰

A concentração de CO<sub>2</sub> nos poços é muito superior à concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico.

Torna-se relevante ressaltar que se a vedação do poço de monitoramento durante a execução da amostragem não for realizada de maneira eficiente, o ar atmosférico pode ingressar para o interior do poço a partir da aplicação de vácuo no interior do poço, comprometendo os resultados. A identificação das amostras com problemas pode ser realizada mediante a análise dos resultados da concentração de CO<sub>2</sub> no frasco de amostragem, que se mostrarão similares aos valores do branco de campo, representado pelo ar atmosférico (**Tabela 7**).

Tabela 7: Resultados obtidos em amostras de poços afogados com problema na vedação durante a 1ª campanha de amostragem.

Mês de Coleta	Amostra	Condição do poço	[CO <sub>2</sub> ] (ppm)	δ <sup>13</sup> C ‰
02/2014	RE-PM-99B	Afogado	599,5	0,3 ‰
02/2014	RE-PM-101B	Afogado	579,7	1,8 ‰
02/2014	RE-PM-135B	Afogado	482,41	-3,97 ‰

As distribuições dos valores de  $\text{CO}_2$  e  $\delta^{13}\text{C}$  estão ilustradas respectivamente nas **Figuras 29, 30.**

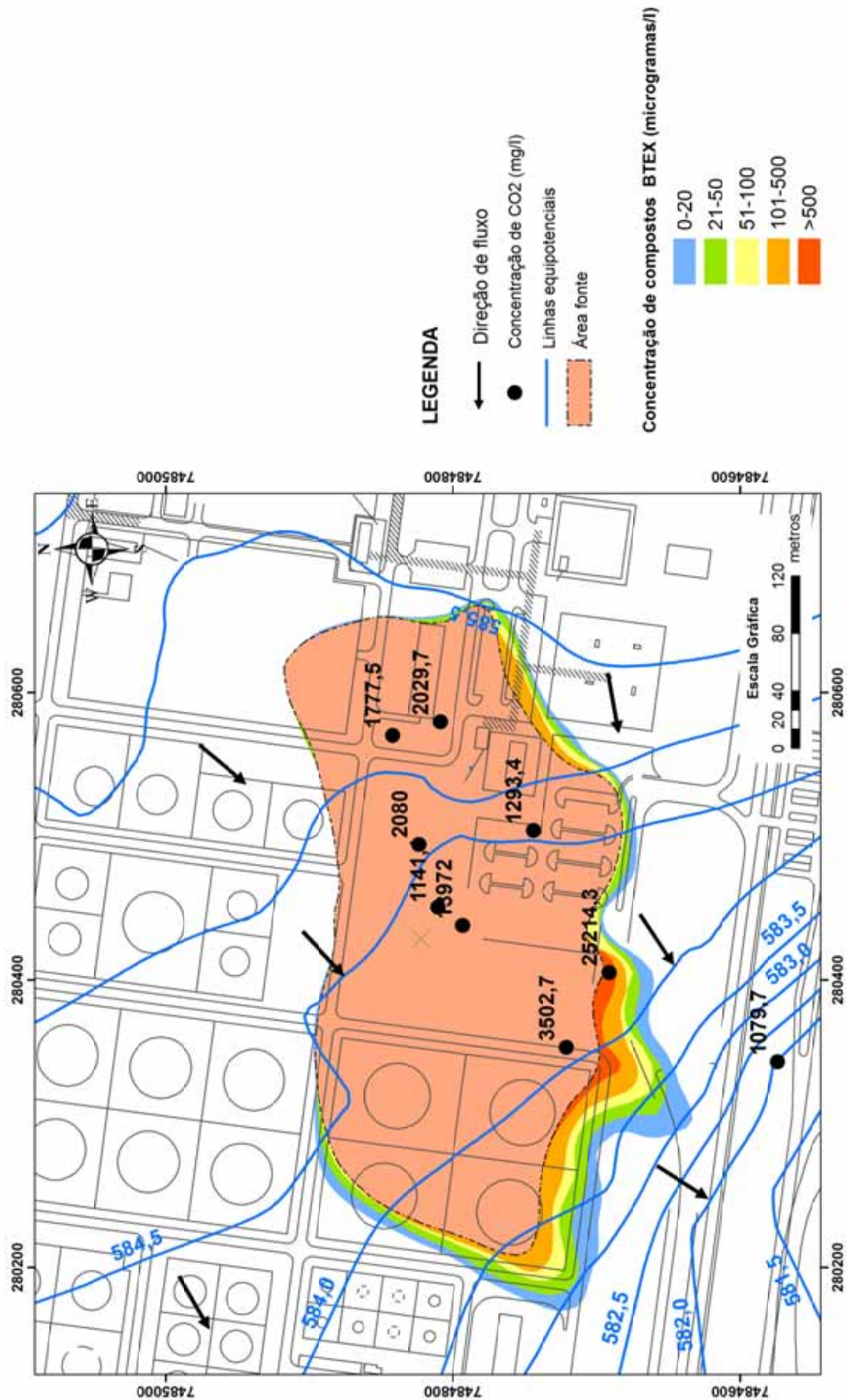


Figura 29 – Distribuição das concentrações de CO<sub>2</sub> (ppm) na primeira campanha de amostragem.

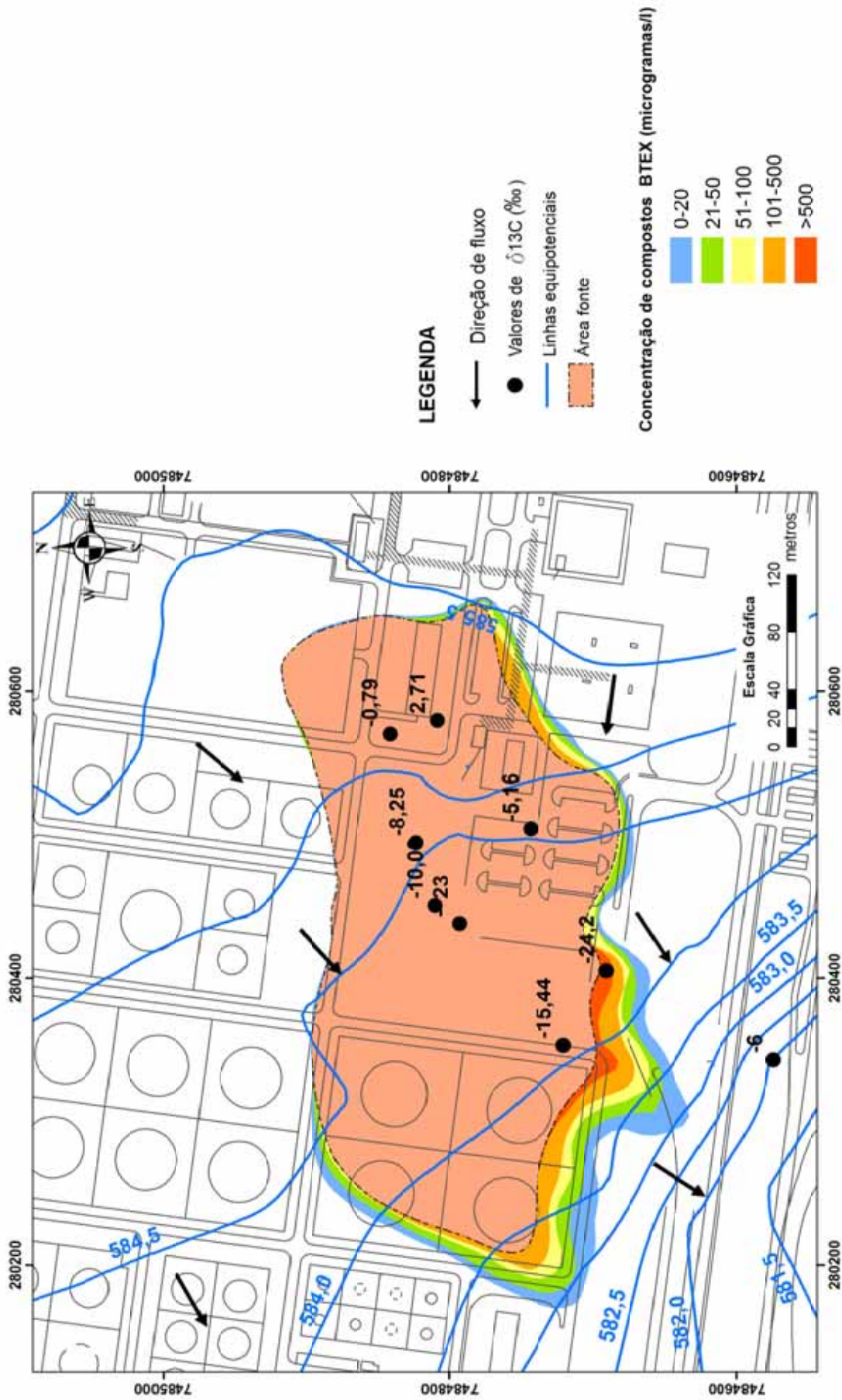


Figura 30 – Distribuição dos valores de  $\delta^{13}C$  na área estudada na primeira campanha de amostragem.

### 7.3. – Segunda Campanha de Amostragem de CO<sub>2</sub> (Poços Afogados e Não Afogados)

A segunda campanha de amostragem de CO<sub>2</sub> foi empreendida nos meses de Abril e Maio de 2014, também nos períodos matutino e vespertino, seguindo o mesmo procedimento de amostragem da primeira campanha, conforme descrito na seção 7.2 deste trabalho.

Os resultados das análises dos poços afogados e não afogados obtidos mediante a utilização de espectrômetros a laser são apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8 – Resultados das análises das amostras de CO<sub>2</sub> dos poços afogados e não afogados com espectrômetro a laser durante a 2ª campanha.

Mês de Coleta	Amostra	Condição do poço	[CO <sub>2</sub> ] (ppm)	δ <sup>13</sup> C ‰
04/2014	Branco		688,45	-4,35 ‰
04/2014	RE-PM-51	Não Afogado	>50000	ND
04/2014	RE-PM-67 A	Não Afogado	> 50000	ND
04/2014	RE-PM-68	Não Afogado	> 50000	ND
04/2014	RE-PM-69	Não Afogado	> 50000	ND
04/2014	RE-PM- 98	Não Afogado	>50000	ND
04/2014	RE-PM-99 A	Não Afogado	22024,45	-15,51 ‰
04/2014	RE-PM100 A	Não Afogado	17583	1,7 ‰
04/2014	RE-PM-110	Não Afogado	3097,80	-8,82 ‰
04/2014	RE-PM-112	Não Afogado	34721,50	-20,63 ‰
04/2014	RE-PM-66 B	Afogado	2704,9	-9,07 ‰
04/2014	RE-PM- 99 B	Afogado	934, 1	-7,45 ‰
05/2014	RE-PM-67 A	Não Afogado	ND	ND
05/2014	RE-PM-69	Não Afogado	ND	ND
05/2014	RE-PM-67 B	Afogado	42809	-19,92 ‰
05/2014	RE-PM-74 B	Afogado	2483, 16	-8,95 ‰
05/2014	RE-PM-91B	Afogado	655,41	-7, 15 ‰
05/2014	RE-PM-99 B	Afogado	773,42	-7,06 ‰
05/2014	RE-PM-115 B	Afogado	657,03	-5,73 ‰
05/2014	RE-PM-76 B	Afogado	11535,93	-16,86 ‰
05/2014	RE-PM-81 B	Afogado	2777,05	-13,56 ‰
05/2014	RE-PM-92 B	Afogado	3378,31	-7,06 ‰
05/2014	RE-PM-110B	Afogado	11124,73	-18,53 ‰
05/2014	RE-PM-121B	Afogado	39945,45	-18,82 ‰

05/2014	RE-PM-122B	Afogado	6993,85	-15,56 ‰
04/2014	RE-PM-100 B	Afogado	10185,5	-13,96 ‰

Os poços de monitoramento analisados ficam na mesma área de amostragem apresentada no item 7.2 (área de gramado com dominância de plantas de ciclo fotossintético C3).

Em função do vácuo aplicado na cabeça dos poços por meio da bomba peristáltica, nos poços não afogados o CO<sub>2</sub> amostrado é oriundo em parte do gás inicialmente dissolvido que se desprende da água por diferença de pressão e do gás presente no solo que ingressa no poço pela sessão filtrante, enquanto que nos poços afogados o CO<sub>2</sub> amostrado se desprende somente da água.

A concentração de CO<sub>2</sub> nos poços é muito superior à concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico e as concentrações de CO<sub>2</sub> nos poços não afogados exibem uma tendência de possuírem valores mais elevados que os poços afogados, em virtude das elevadas concentrações de CO<sub>2</sub>. Em algumas amostras com concentração de CO<sub>2</sub> superior a 50000 ppm e, portanto, fora do intervalo dos padrões empregados pelo aparelho, não foi possível determinar o  $\delta^{13}\text{C}$  destas amostras.

As distribuições dos valores de CO<sub>2</sub> e  $\delta^{13}\text{C}$  estão ilustradas respectivamente nas **Figuras 31, 32.**

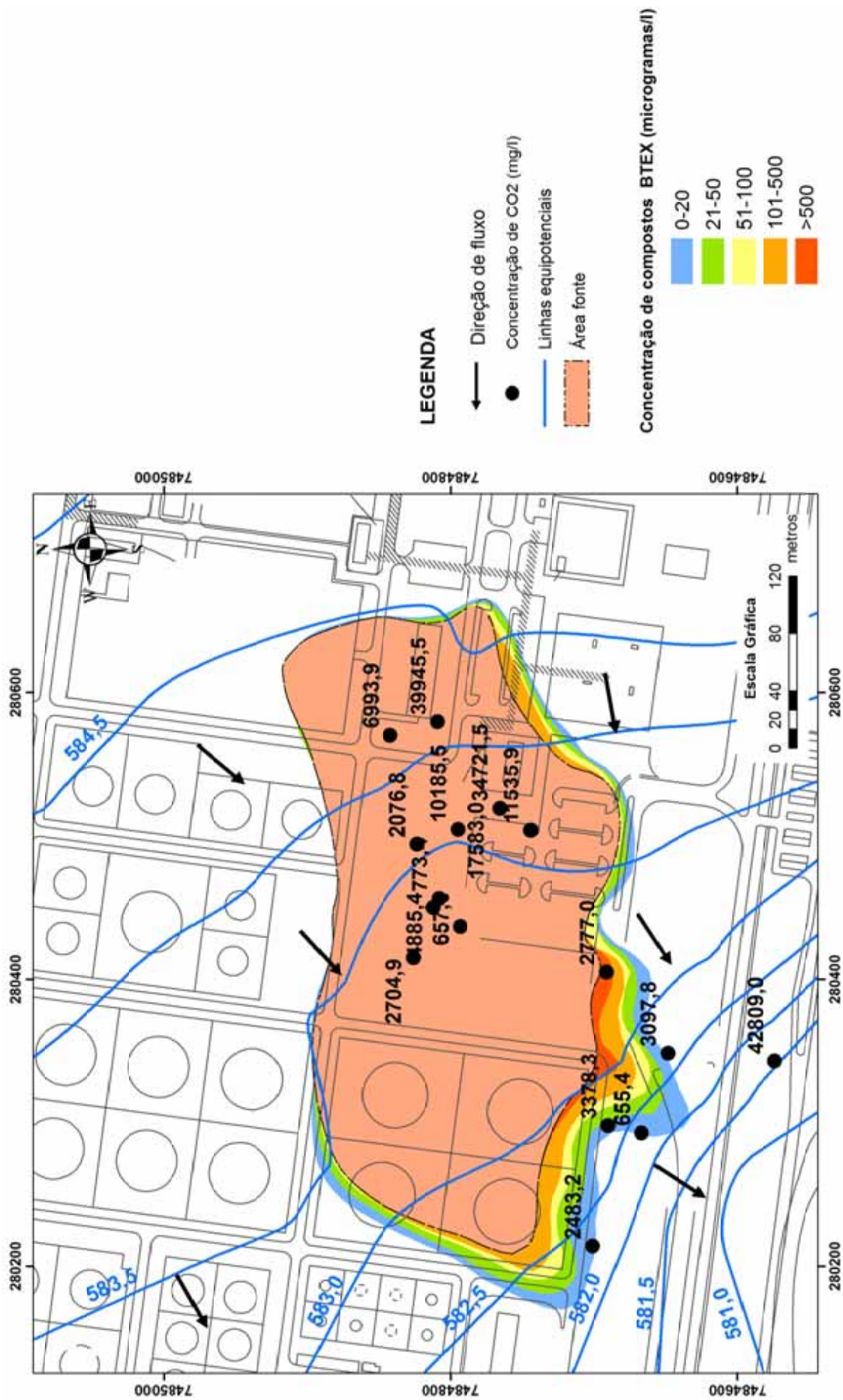


Figura 31 – Distribuição das concentrações de CO<sub>2</sub> (ppm) na segunda campanha de amostragem.

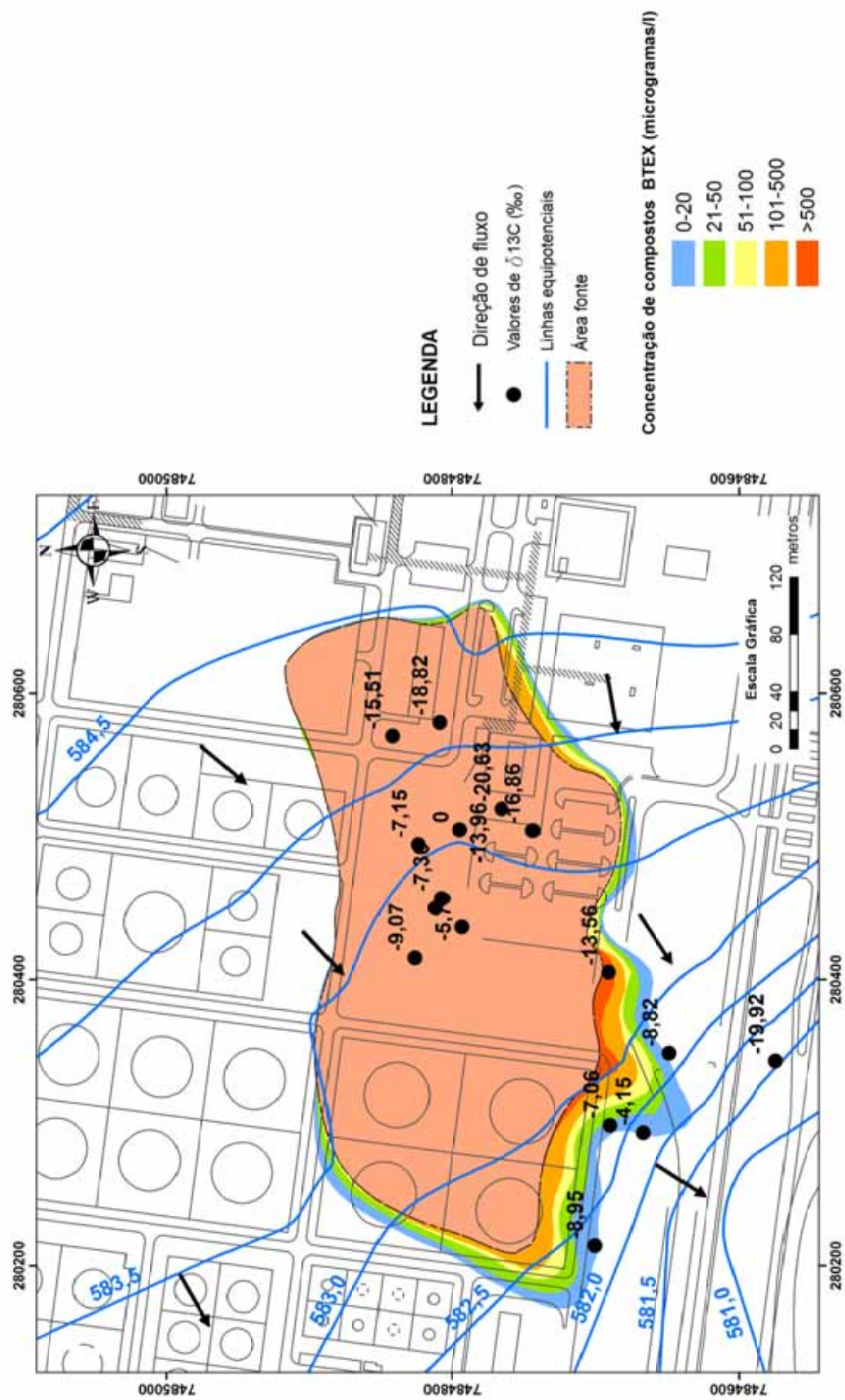


Figura 32 – Distribuição dos valores de  $\delta^{13}C$  na área estudada na segunda campanha de amostragem.

#### 7.4. – Área do Poço de Monitoramento PM 38

Durante o período de coleta de dados foi feita a amostragem do PM 38, um poço de monitoramento de águas subterrâneas localizado em área com predominância de plantações de cana de açúcar, na área mais distante das fontes emissoras de CO<sub>2</sub> oriundos da queima de combustíveis fósseis (**Figura 33**).



Figura 33 – Área do PM 38 com predominância de plantações de cana de açúcar.

A **Tabela 9** apresenta os valores relativos ao branco de campo e ao poço PM 38.

Tabela 9 – Dados de branco de campo e do poço PM -38

Amostra	NA	Concentração de CO <sub>2</sub> (ppm)	δ <sup>13</sup> C ‰
Branco	-	426,30 ppm	+ 1,42 ‰
PM-38	13,79 m	Maior /14 = 2730,06 ppm	Maior / 14 = - 14,70 ‰

#### 7.5. – Amostragem de Água Subterrânea

A amostragem foi empreendida no mês de Maio de 2014 e coincide com a segunda campanha de amostragem de CO<sub>2</sub>, onde foram coletadas amostras de água dos poços de monitoramento para análises físico-químicas, indicadores de atenuação natural e dos compostos orgânicos presentes na fase dissolvida, quais sejam

benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. Tais análises realizadas de maneira simultânea à segunda campanha de amostragem de CO<sub>2</sub> possibilitaram estabelecer uma relação comparativa entre a assinatura do  $\delta^{13}\text{C}$  com os resultados analíticos obtidos para as amostras de águas subterrâneas.

Os resultados analíticos da amostragem de águas subterrâneas encontram-se representadas na **Tabela 10**.

Tabela 10: Poços amostrados e divididos em setores (amostragem de águas subterrâneas).

	Fe total mg/L	CH4 mg/L	Alcalinidade mg/L	pH	Eh mV	C E µS/cm	Benzeno µg/L	Tolueno µg/L	Etil- benzeno µg/L	m, p -Xileno µg/L	o-Xileno µg/L
RE-PM-102 A	8,42	8,5	61	5,54	61,3	72	4,66	<1	50,3	244,4	72, 1
RE-PM-102 B	26,7	12,5	66	5,64	-43,3	33	8, 25	<1	42, 2	159, 2	1,30
RE-PM-121B	13,9	1,5	59	5,49	56, 1	181	464	75,7	331	897	418
RE-PM-122B	19,9	10,9	52	5, 13	61,6	91	10,8	2	72, 1	88, 1	5,9
RE-PM-124	5,4	2, 2	67	5,74	80,6	20	<1	<1	<1	3,30	<1
RE-PM-125B	0,7	1, 2	62	5,52	16,8	26,7	<1	<1	8,71	5,38	1,82
RE-PM-135B	1, 14	3, 1	55	6	-54,8	37	227,6	126	203,5	1267,4	466,9
RE-PM-50	2, 1	1,3	58	5,3	52, 1	34	24, 1	1,73	105,9	194	16, 2
RE-PM-52	38,3	0,025	63	5,77	24,9	107	<1	<1	5,99	13,8	7,59
RE-PM-66B	13,6	0,661	56	5,45	-56	16	48,9	19	513, 1	801, 1	438,8
RE-PM-72A	142	15,5	44	6,37	-143	696	57,4	2	395,2	1391, 1	1
RE-PM-72B	29,6	4,6	38	5,9	-41, 2	363	4,6	<1	2,9	4,9	<1
RE-PM-76 B	34, 1	5,62	63	5,8	-1,6	221	7,5	1, 2	1,6	<2	<1
RE-PM-81A	0,45	<0,005	52	5,6	-85	94	<1	<1	<1	<2	<1
RE-PM-99 B	5,97	0,372	19	5, 24	-208	31	64,4	2,6	294,9	202,9	34
RE-PM-100B	25, 1	3,9	37	5,38	-138	50	50,7	<1	47,9	<2	<1
RE-PM-101A	15,6	4,39	33	5, 17	76,4	38	24,3	8,9	197,4	425	269
RE-PM-101B	3,92	1,34	34	4,72	67, 1	17	36,5	<1	241, 1	64,3	2,94
RE-PM-111A	48,4	8,97	52	6,01	-22,7	107	171,4	555,6	599,4	1754,5	1019
RE-PM-111B	8, 1	2,3	56	5,41	47, 1	44	48	1,9	203,6	14,8	5, 1

RE-PM-115 B	9, 18	0, 194	28	5, 28	70	46	80,5	14,9	841	1480	794
RE-PM-116A	93, 1	2,45	43	6,35	-46,8	120	<1	<1	<1	8,59	1,55
RE-PM-116B	3,01	<0,005	47	5,73	206,5	56	<1	<1	<1	<2	<1
RE-PM-127	0, 169	<0,005	32	5,6	350,4	42	<1	<1	<1	<2	<1
RE-PM-74A	1, 2	5,38	32	5, 2	152	96	<1	<1	<1	<2	<1
RE-PM-74B	0,484	2, 157	30	4,67	186,6	155	<1	<1	<1	<2	<1
RE-PM-91A	32,3	3,5	27	4,82	246	24	<1	<1	<1	<2	<1
RE-PM-91B	9,4	1,8	34	5,92	-112	11,7	4,3	<1	<1	<2	<1
RE-PM-92A	3, 23	0, 235	36	5, 22	-113	55	<1	<1	<1	<2	<1
RE-PM-92B	0,074	<0,005	49	5, 23	-156	55	21,4	3,44	83,8	738,4	<1
RE-PM-110	8,7	0, 172	23	6, 2	-117	41	<1	<1	<1	<2	<1
RE-PM-112	0,068	<0,005	27	4,95	296,5	27	<1	<1	<1	<2	<1
RE-PM-38	6,54	3, 23	61	6,7	-53,9	295	<1	<1	<1	<2	<1
RE-PM-67A	0,062	0,015	18	4,99	241,3	37	<1	<1	<1	<2	<1
RE-PM-67B	1,03	0,018	24	4,98	362, 2	82	<1	<1	<1	<2	<1
RE-PM-68	3,0	0,025	29	4,61	-70,5	19	<1	<1	<1	<2	<1
RE-PM-69	2, 1	0,36	13	5, 27	223,4	39	<1	<1	<1	<2	<1

## 8 – DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

A **Tabela 10** exibe as concentrações dos compostos monoaromáticos, parâmetros físico-químicos da água, bem como concentrações variáveis de ferro total dissolvido e metano, indicadores de biodegradação por redução do ferro e metanogênese respectivamente. Concentrações elevadas da soma dos compostos monoaromáticos, superiores a 1 mg/l, são referentes à área fonte (região que contém LNAPL residual ou trapeado no meio poroso), ao passo que concentrações nulas são atribuídas à regiões distantes à jusante da área fonte. Os valores da soma dos compostos BTEX na fase dissolvida são bastante reduzidos.

Em relação aos parâmetros físico-químicos, verifica-se que na área fonte os valores de redox tendem a ser negativos e a condutividade elétrica da água e alcalinidade mais elevadas. Na direção oposta, na região à jusante da área fonte e fase dissolvida, os valores de redox tendem a ser positivos com menores valores de condutividade elétrica e alcalinidade. O metano e o Fe (II), indicadores de atenuação natural, exibem uma tendência de queda nas concentrações a partir da área fonte, dando indícios que estas espécies são progressivamente oxidadas como influxo de água oriundo da recarga ao longo do fluxo.

A comparação dos valores expostos nesta tabela com os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de indica que a assinatura isotópica do carbono não se correlaciona com as concentrações de compostos BTEX, com as concentrações de  $\text{CH}_4$  e alcalinidade total mensurados nas amostras de água subterrânea, como pode ser observado nas **Figuras 34, 35 e 36**, onde o gráfico de dispersão dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  mostra uma dispersão aleatória em função destes parâmetros.

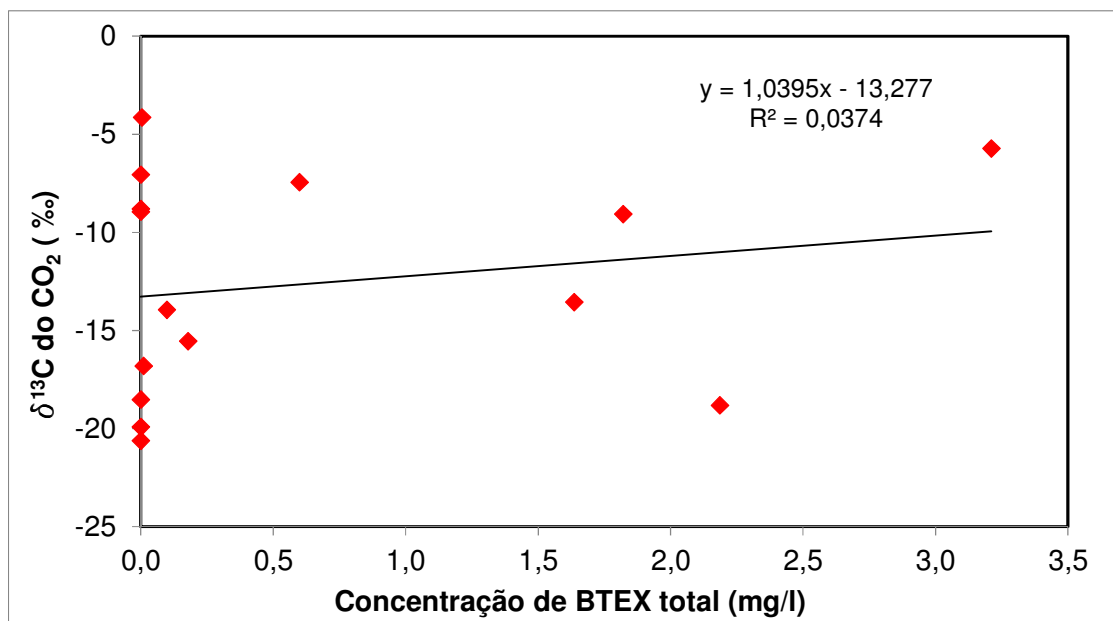


Figura 34 – Gráfico de dispersão dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$  em função das concentrações da soma dos compostos BTEX.

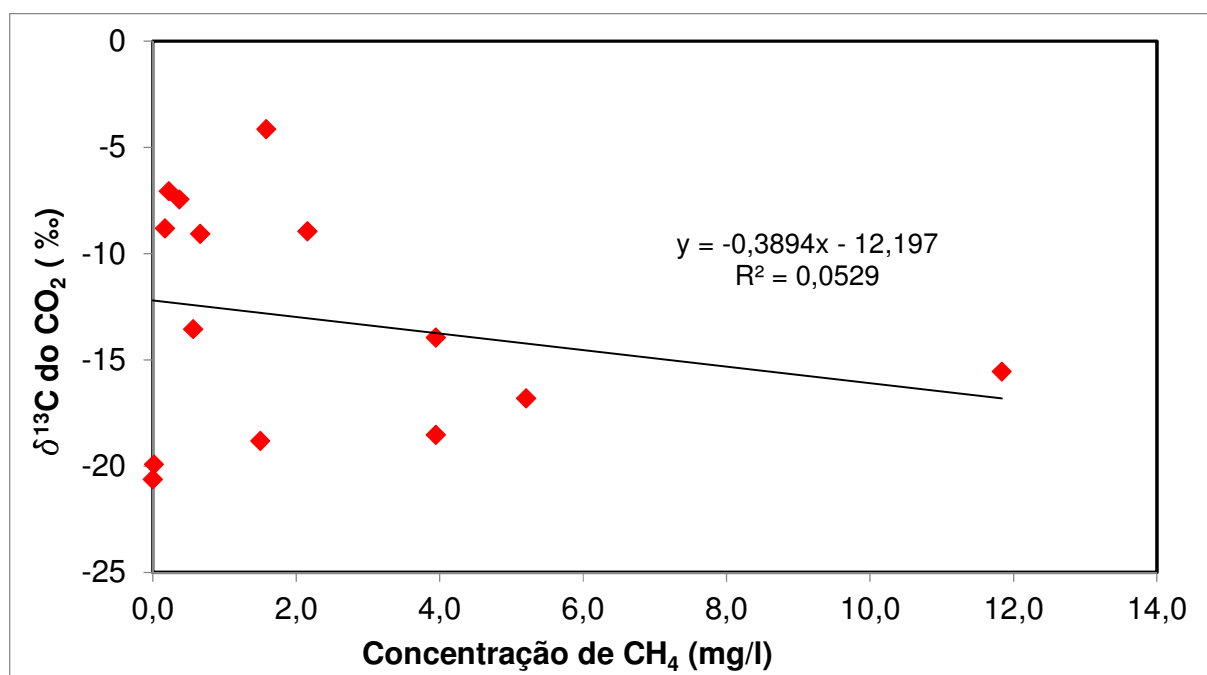


Figura 35 – Gráfico de dispersão dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$  em função das concentrações de  $\text{CH}_4$  em águas subterrâneas.

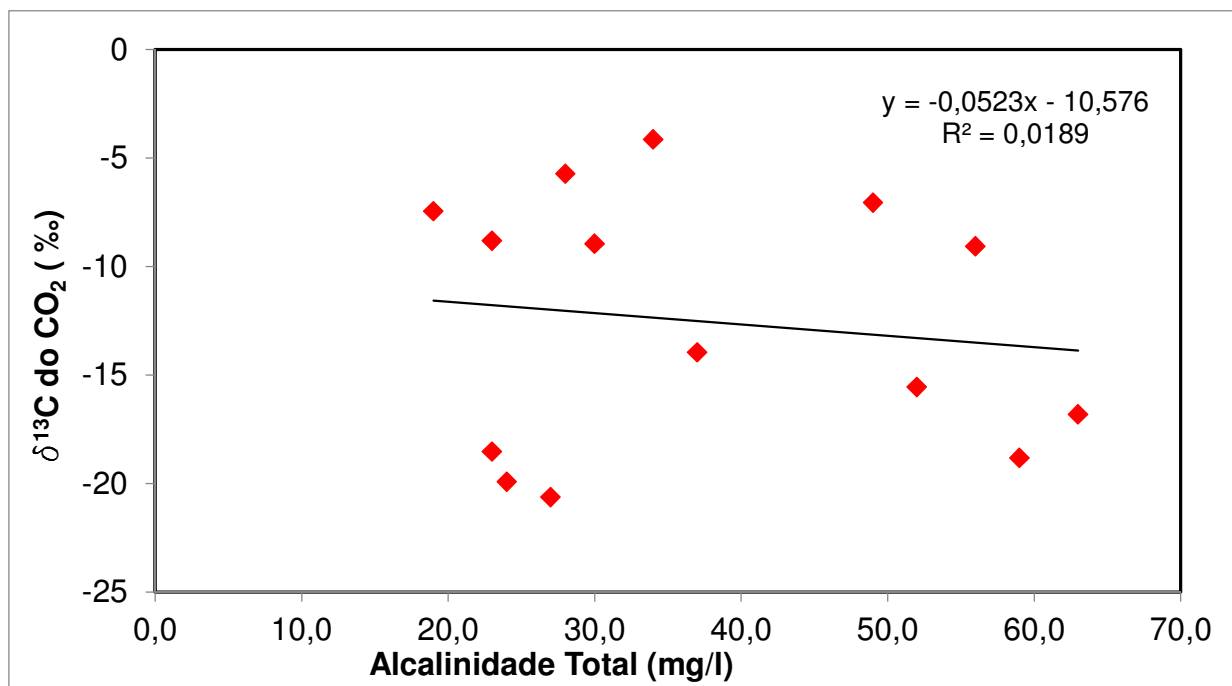


Figura 36 – Gráfico de dispersão dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$  em função dos valores de Alcalinidade Total em águas subterrâneas.

A não correspondência entre os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  às concentrações de BTEX e  $\text{CH}_4$  sugere que a biodegradação não altera os valores do  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$  dissolvido na água subterrânea. Concentrações elevadas de  $\text{CH}_4$  teoricamente representariam condições metanogênicas mais intensas, que se expressariam por valores mais positivos  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$ .

As amostras oriundas de poços não afogados representam uma mistura do  $\text{CO}_2$  dissolvido na água subterrânea e  $\text{CO}_2$  presente na zona não saturada do solo, ao passo que as amostras de poços afogados representam exclusivamente o  $\text{CO}_2$  dissolvido em águas subterrâneas e a diferença da assinatura isotópica do C destes dois conjuntos de poços foi comparada. A partir da observação da **Tabela 8**, é possível verificar que os valores de concentração de  $\text{CO}_2$  na maior parte dos poços não-afogados são superiores a 50000 ppm e não puderam ser analisadas com o padrão secundário empregado. Nas amostras de poços não-afogados onde foi possível realizar a quantificação do  $\delta^{13}\text{C}$ , verifica-se que a variação destes valores é bastante similar ao dos poços afogados.

A comparação entre os resultados das duas campanhas de amostragem, conduzidas em Fevereiro de 2014 e Abril/Maio de 2104, indica que existem diferenças

muito significativas nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  das amostras coletadas para o mesmo poço. Em virtude da impossibilidade de alterações biogeoquímicas tão profundas em sub-superfície no período de tempo considerado, admite-se que tais variações são decorrentes em problemas durante a execução da amostragem.

Outra característica notória encontrada é que os valores  $\delta^{13}\text{C}$  das duas campanhas de amostragem se ajustam segundo uma função exponencial para as concentrações de  $\text{CO}_2$  da amostra como pode ser observado nas **Figuras 37 e 38**.

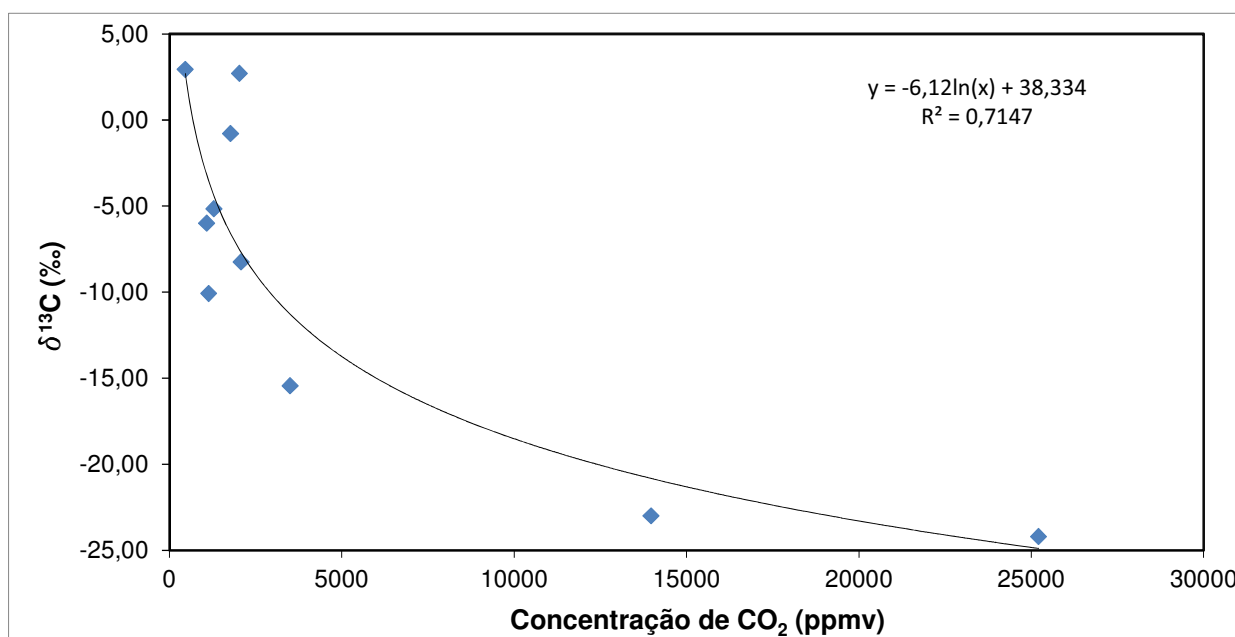


Figura 37 – Gráfico de dispersão dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e concentração de  $\text{CO}_2$  da primeira campanha de amostragem em Fevereiro de 2014

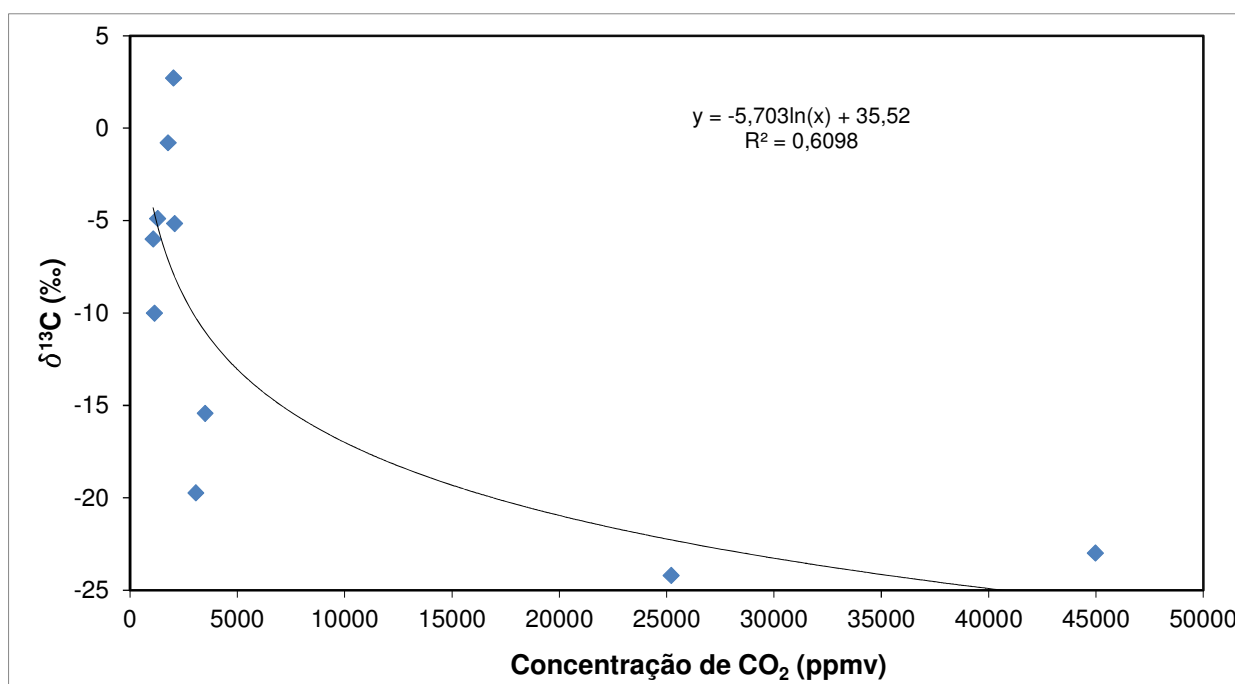


Figura 38 – Gráfico de dispersão dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e concentração de  $\text{CO}_2$  da segunda campanha de amostragem em Abril e Maio de 2014.

As Figuras 37 e 38 indicam que o valor obtido de  $\delta^{13}\text{C}$  torna-se mais negativo à medida que a concentração de gás carbônico aumenta, obedecendo à uma função não linear. Diante deste comportamento, aventou-se a possibilidade das variações nas assinaturas do carbono ser decorrente da ineficiência da vedação do poço durante a amostragem, o que resultou no ingresso de ar atmosférico para o seu interior. O possível influxo de ar atmosférico no poço teria como consequência uma mistura em proporções variáveis do gás inicialmente dissolvida em águas subterrâneas com o ar atmosférico. Para testar esta hipótese, foi empreendido um cálculo dos valores resultantes da mistura em proporções variáveis de ar atmosférico e um gás, cuja concentração de  $\text{CO}_2$  e  $\delta^{13}\text{C}$  é teoricamente representativa para uma condição natural.

A amostragem de  $\text{CO}_2$  atmosférico na área de estudo indicou um valor de concentração de 463,66 ppm e um  $\delta^{13}\text{C}$  de -5,63‰ e tais valores foram adotados como valores representativos para o ar atmosférico da área neste cálculo. Admitindo-

se que a concentração natural de  $\text{CO}_2$  na área de estudo é de 50000 ppmv, e o  $\delta^{13}\text{C}$  de -23, 1‰, que representa o valor médio esperado para águas subterrâneas cuja cobertura do solo é representada por plantas C3, como exposto por Clark & Fritz (2004).

Os resultados do cálculo destas diferentes proporções de mistura gerou uma curva de mistura, que expressam os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  em função da concentração de  $\text{CO}_2$ . A comparação dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  em função das concentrações de gás carbônico das amostras com a curva de mistura está representada na Figura 8.

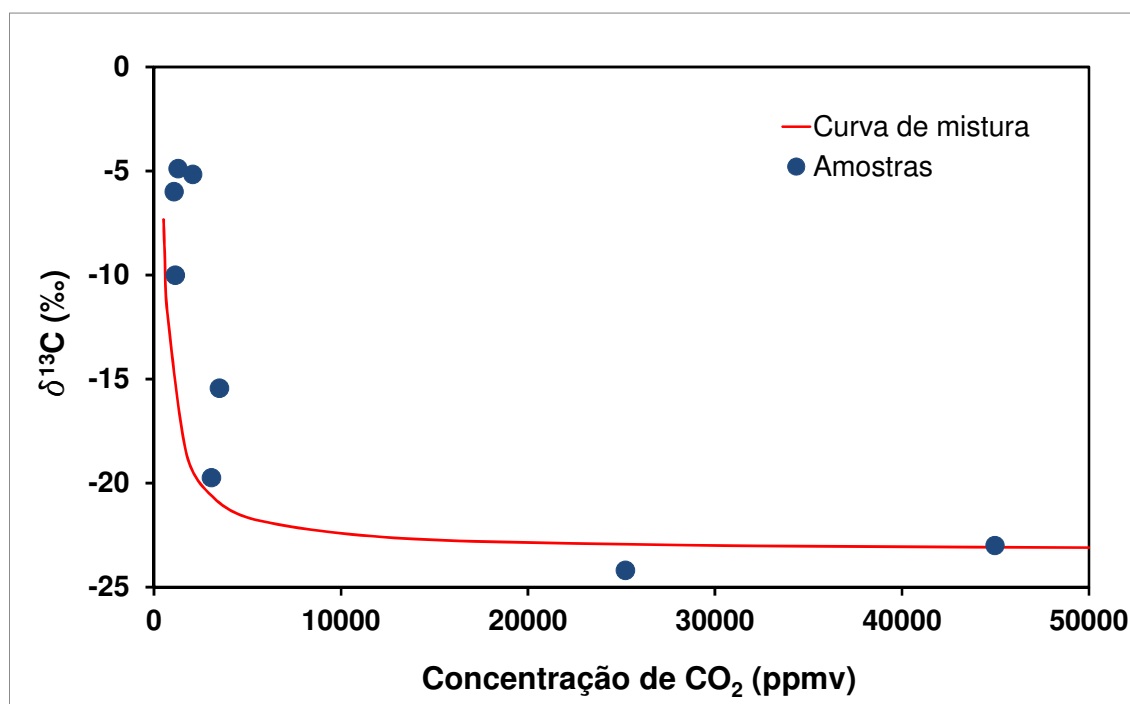


Figura 39 – Dispersão dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e concentração de  $\text{CO}_2$  e comparação com a curva de mistura.

Como é possível observar na Figura 39, as variações do  $\delta^{13}\text{C}$  em função da concentração de  $\text{CO}_2$  das amostras estão próximas à curva de mistura e sugerem que os valores obtidos em campo são decorrentes de misturas entre o  $\text{CO}_2$  dissolvido na água subterrânea e ar atmosférico. Neste caso, à medida que a proporção de ar atmosférico aumenta, as concentrações  $\text{CO}_2$  caem e o  $\delta^{13}\text{C}$  torna-se mais positivo.

Diante deste fato, é possível afirmar que a biodegradação não interfere na assinatura isotópica original do carbono.

Com vistas a reforçar que os resultados de  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$  é homogêneo em toda a área e que as variações nos resultados são decorrentes da mistura em diferentes proporções de ar atmosférico, foi empreendido a análise de “Keeling Plot” proposto por Pataki *et al* (2003). Este método permite a identificação da assinatura isotópica do carbono de uma fonte específica com diferentes proporções de mistura com outra fonte. Tal método consiste em identificar o intercepto da reta gerada pela regressão no ajuste dos pontos de  $\delta^{13}\text{C}$  em função do inverso da concentração de  $\text{CO}_2$  fornece o  $\delta^{13}\text{C}$  do gás de interesse em a interferência da mistura.

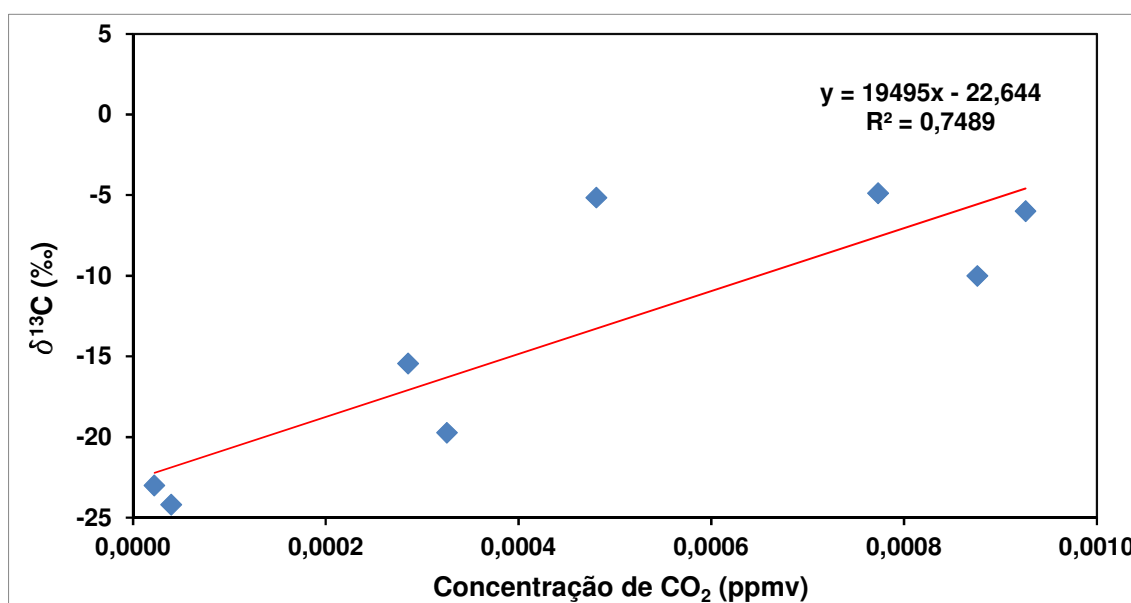


Figura 40 – “Keeling plot” com os resultados obtidos para a segunda campanha de amostragem.

Por meio desta análise, verifica-se que o  $\delta^{13}\text{C}$  do gás carbônico dissolvido na água subterrânea é -22,64‰, que representa valores próximos das condições naturais esperadas.

A tendência esperada era que diante de uma intensidade mais elevada da biodegradação via metanogênese, haveria uma maior produção de  $\text{CO}_2$  com  $\delta^{13}\text{C}$  mais positivo e por consequência deveria existir uma relação inversa ao observado nas amostras analisadas, onde concentrações mais elevadas de  $\text{CO}_2$  seria acompanhada de um crescimento dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ .

Com bases em todas as observações aqui citadas, é possível afirmar que a biodegradação na área de estudo não altera o  $\delta^{13}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$  dissolvido na água ou presente na zona não saturada do solo. As variações nas assinaturas do carbono são decorrentes da ineficiência da vedação do poço durante a amostragem, o que resultou no ingresso de ar atmosférico para o seu interior. A entrada de ar atmosférico no poço teve como consequência uma mistura em proporções variáveis do gás do solo/águas subterrâneas.

O que se assumido após a conclusão deste trabalho é que em experimentos laboratoriais com culturas microbianas, sem a influência do  $\text{CO}_2$  naturalmente presente no solo, a assinatura deste gás é fortemente modificado pela biodegradação de hidrocarbonetos. Contudo, em condições de campo, tal modificação pode não se expressar de maneira significativa.

O fato da biodegradação não alterar a assinatura isotópica original do  $\text{CO}_2$  é condizente com as condições teoricamente reinantes, onde a concentração natural de  $\text{CO}_2$  supera em várias ordens de grandeza a massa de  $\text{CO}_2$  produzido pela biodegradação de hidrocarbonetos.

A posterior análise da assinatura isotópica do carbono no DIC, bem como do  $\text{CH}_4$  permitirão elucidar os mecanismos envolvidos na biodegradação de hidrocarbonetos. A biodegradação de BTEX mediante a redução do Fe (III) produz  $\text{HCO}_3^-$  cuja assinatura é diferente da assinatura do  $\text{CO}_2$  produzido pela metanogênese e conseqüentemente apresentará resultados distintos.

A área do PM 38 é coberta por plantações de cana de açúcar, plantas com o ciclo fotossintético C4 que apresentam o intervalo de  $\delta^{13}\text{C}$  na faixa de -16 ‰ a -1 ‰ e um valor médio de -9 ‰ de acordo com Clarck & Fritz (1999).

A amostra de branco da área permitiu verificar que a concentração de  $\text{CO}_2$  atmosférico é 426,30 ppm e o  $\delta^{13}\text{C}$  é em torno de + 1,42‰.

Como esperado a concentração de CO<sub>2</sub> no poço PM 38 (poço não afogado) é muito superior à concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico.

O valor do  $\delta^{13}\text{C}$  para o gás coletado no poço PM 38 (-14,70 ‰) está coerente com o intervalo especificado para área com plantas do ciclo fotossintético C4.

## 9 – CONCLUSÕES

Este trabalho pretendeu elaborar uma proposta metodológica para coleta de gás carbônico em sub-superfície para a avaliação da efetividade dos processos de atenuação natural, bem como demonstrar sua aplicabilidade para fins práticos.

Os resultados atestam que a metodologia empregada é promissora e possibilita uma caracterização isotópica rápida e de baixo custo operacional para amostragem com vistas ao entendimento das reações de biodegradação de áreas impactadas por hidrocarbonetos. As metodologias alternativas para amostragens de CO<sub>2</sub> do solo para identificação dos processos de biodegradação se baseiam na execução de sondagens para posterior amostragem de gás do solo, o que torna este procedimento dispendioso e lento. De maneira similar, a extração de CO<sub>2</sub> de águas subterrâneas requer a amostragem de grande volume de água subterrânea para posterior extração em laboratório.

Diante da escassez na literatura de trabalhos abordando tais assuntos, o intuito desta pesquisa se destinou a verificar os impactos da assinatura isotópica do CO<sub>2</sub> dissolvido na água subterrânea diante das reações de biodegradação de hidrocarbonetos. Embora os resultados apresentados não coadunem com os conceitos previamente estabelecidos, este trabalho contribuiu para o aprimoramento do entendimento dos mecanismos de fracionamento isotópicos do carbono em áreas contaminadas por hidrocarbonetos.

Face à elevada quantidade de CO<sub>2</sub> presente na zona não saturada do solo e, conseqüentemente em dissolvidos em águas subterrâneas de aquíferos rasos e não-confinados, as reações de metanogênese e posterior oxidação do metano não promovem alterações mensuráveis na assinatura natural do isótopo do carbono.

Os resultados obtidos por outros autores em culturas conduzidas em condições laboratoriais permitiram avaliar alterações significativas na assinatura isotópica de CO<sub>2</sub> em condições metanogênicas. Entretanto é necessário ressaltar que em condições de campo, tal análise pode ser comprometida em virtude da elevada quantidade de CO<sub>2</sub> naturalmente presente no solo e em águas subterrâneas rasas.

Problemas operacionais registrados foram representados pela não estanqueidade dos poços de monitoramento durante a amostragem em virtude de falhas nos procedimentos empregados. Recomenda-se a adoção de alternativas para melhorar a vedação da boca do poço de maneira mais eficiente, de modo a se obter resultados mais significativos. Ressalta-se que a metodologia proposta pode ser empregada para amostragem de outros gases em poços de monitoramento tais como CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> para fins de análise isotópica e entendimento dos processos de biodegradação.

## 10 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMOS,R,T, *et al*, **Methane Oxidation in a Crude Oil Contaminated Aquifer: Delineation of Aerobic Reactions at the Plume Fringes**, Journal of Contaminant Hydrology 125, p. 13-25, 2011.

Águas Subterrâneas Impactadas por Gasolina. **Engenharia Sanitária, e Ambiental**. Vol, 12 –nº3,p. 259-265, 2007.

ALMEIDA ,F,F,M, de, **Geologia do Estado: Grupo São Bento, Boletim do Instituto Geográfico de Geológico**, São Paulo ,nº 41,p.85-101, 1964.

ALMEIDA, R,M,R; SRACEK O, **Revista Saneamento Ambiental** – nº79, p.29, 2001.

AMOS, R.T.; BEKINS, B.A.; DELIN. G.N.; COZZARELLI, I.M.; BLOWES, D.W.; KIRSHTEIN, J.D. Methane oxidation in a crude oil contaminated aquifer: Delineation of aerobic reactions at the plume fringes. Journal of Contaminant Hydrology. 125, pgs 13-25. 2011.

AMOS, R.T.; BLOWES, D.W. Versatile direct-push profiler for the investigation volatile compounds near the water table. *Water Resources Research*, Vol. 44, pages 1 -9, 2008.

ANDERSON, R. T; LOVLEY, D,R. **Anaerobic Bioremediation of Benzene Under Sulfate Reducing Conditions in a Petroleum Contaminated Aquifer**, n°34, p. 2261-2266, 2000.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API, **Interactive LNAPL Guide** – acessado em <http://ai-ec.ai.org>.

APPELO, C. A. J; POSTMA, D. **Geochemistry, Groundwater and Pollution**, 2<sup>a</sup> ed, Amsterdam: Balkema Publishers, p. 650, 2005.

ARNETH, J. D; MATZIGKEIT, U. **Variations in the Carbon Isotopic Composition and Production Yield of Various Pyrolysis Products Under Open and Closed System Conditions**, n° 10, p. 1067-1071, 1985.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL- ASTM - **Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied to Petroleum Released**, 1995.

BAEDECKER, M, J. **Evolution of the contaminant plume in an aquifer contaminated with crude oil**, 1996.

BOUCHARD, D; HÖHENER, P; HUNKELER, D. **Carbon Isotope Fractionation During Volatilization of Petroleum Hydrocarbons And Diffusion Across a Porous Medium: A Column Experiment**, *Environ, Sci, & Technol*, 2008.

BOUCHARD, D; HUNKELER, D; HÖHENER, P. **Carbon Isotope Fractionation During Aerobic Biodegradation of N-Alkanes And Aromatic Compounds in Unsaturated Sand**, *Geochem*, p. 23-33, 2008.

BRASIL ,N, I. **Processamento de Petróleo e Gás**, p. 30 – 55, 2011.

CAPUANO,R,N;JOHNSON,M,A. **Geochemical Reactions During Biodegradation/Vapor Extraction Remediation of Petroleum Contamination in the Vadose Zone**, *Ground Water*,n°34,p.31-40, 1996.

CARNIER, N, D. **Análise das Series Temporais de Monitoramento de Nível d'Água em Poços no Aquífero Rio Claro**, 2006.

CERLING, T,E. **The Stable Isotopic Composition of Modern Soil Carbonate and its Relationship to Climate**. P. 229–240, 1984.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, **Manual para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas**, Convênio CETESB/GTZ, 1999/2001.

CHAPELLE, F.H; LOVLEY, D, R. **Groundwater Microbiology & Geochemistry** – New York , John Wiley & sons Inc, p.424, 1992.

CHATZIS, I ; DULLIEN,F,A,L. **Dynamic Immiscible Displacement Mechanisms in Pore Doublets: Theory Versus Experiment**, Journal Colloid Interface Science ,n° 91,p.199, 1983.

CHERNICHARO,C,A,L. **Reatores Anaeróbicos**, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, 1997.

CHRISTENSEN, T,H; BJERG, P,L; BANWART, S,A; JAKOBSEN, R; HERON, G; ALBRECHTSEN, H,J. **Characterization of Redox Conditions in Groundwater Contaminant Plumes**, n°45, p. 165-241, 2000.

CLARK, I, D;FRITZ, P. **Environmental Isotopes in Hydrogeology**, p.80-195, 1999.  
CONRAD, M, E; DALEY, P ,F; FISCHER, M,L; BUCHANAN, B,B; LEIGHTON, T; KASHGARIAN, M. **Combined 14C and 13C monitoring of in situ biodegradation of petroleum hydrocarbons**, p. 1463–1469, 1997.

CORSEUIL, H ,X; WEBER,W, J. **Potential Biomass Limitations on Rates of Degradation of Monoaromatic Hydrocarbons by Indigenous Microbes in Subsurface** p.1407-1414, 1994.

CORSEUIL, H, X; NUNES, C, C. **Importância do Etanol na Atenuação Natural de Águas Subterrâneas Impactadas por Gasolina**, Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, vol.12, nº3, p. 259-265, 2007.

CRAIG,H. **The isotopic geochemistry of water and carbono in geothermal areas**, p.17-53, 1963.

CUNNINGHAM,J,A;RAHME,H;HOPKINGS,G,D;LEBRON,C;REINHARD,M. **Enhanced in Situ Bioremediation of BTEX Contaminated Groundwater by Combined Injection of Nitrate and Sulfate**, Environmental Science and Technology,vol.35,nº8, 2001.

DAWSON, T, E; BROOKS,P,D. **Fundamentals of Stable Isotope Chemistry and Measurement**, 2001.

DEINES, P; LANGMUIR, D; HARMON, R, S. **Stable Carbon Isotope Ratios And The Existence Of A Gas Phase In Evolution Of Carbonate Groundwaters**, Geochimica ,nº 38, p. 1147-1164, 1974.

DEMPSTER, H,S; SHERWOOD-LOLLAR, B; FEENSTRA, S. **Tracing organic contaminants in groundwater: a new methodology using compound specific isotopic analysis**, Environmental Science and Technology 31,p. 3193–3197, 1997.

FATORELI, L. **Proposta de Avaliação de Risco Ecologico para Contaminações de Petróleo e Derivados: Estudo de Caso**, 2005.

FAVERA, C, H, D. **Sites Contaminados por Hidrocarbonetos: Principais Técnicas de Remediação e Exemplo de Aplicação**, 2008.

FEISTHAUER, S; SEIDEL, M; BOMBACH, P; TRAUBE, S; KNÖLLER, K; WANGE, M; FACHMANN, S; RICHNOW, H, H. **Characterization of the relationship between microbial degradation processes at a hydrocarbon contaminated site using isotopic methods**. Journal of Contaminant Hydrology, 133, p.17 – 29, 2012.

FEISTHAWER, S; SIEGERT, M; SEIDEL, M. **Isotopic fingerprinting of methane and CO<sub>2</sub> formation from aliphatic and aromatic hydrocarbons**, p.482-490, 2010.

FEITOSA, F, A, C *et al.* **Hidrogeologia Conceitos e Aplicações**, 3<sup>o</sup> edição, p. 398, 2008.

FERNANDES, A, J. **Tectônica Cenozóica na Porção Media da Bacia do Rio Piracicaba e sua Aplicação à Hidrogeologia**, 1997.

FERNANDES, M. **Atenuação Natural da Contaminação de Aquifero Submetido a Derramamento de Gasolina**, 2002.

FERREIRA, S, B. **Estudos Laboratoriais para Avaliação do Potencial de Contaminação de Água e de Solo por Gasolina Oxigenada**, 2000.

FETTER, C, W. **Applied Hydrogeology**, Columbus, Merrill, p.592, 1994.

FETTER, C, W. **Contaminant Hydrogeology**, 2<sup>ed</sup> New York, Macmillan, p. 500, 1999.

FISCHER, A; THEUERKORN, K; STELZER, N; GEHRE, M; THULLNER, M; RICHNOW, H,H. **Applicability of Stable Isotope Fractionation Analysis for the Characterization of Benzene Biodegradation in a BTEX**, p. 3689 – 3696, 2007.

FRIEDLI, H; LOTSCHER, H; STAUFFER, B. **Ice Core Record of Record of the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C Ratio of Atmospheric CO<sub>2</sub> in The Past Two Centuries**, p. 237-238, 1986.

GALANTE, G, C, S. **Plumas de Contaminação por Hidrocarbonetos em Diferentes Cenários Hidrogeológicos Paulistas**, 2008.

GAMES L, M; HAYES J, M; GUNSALUS R, P. **Methane-Producing Bacteria: Natural Fractionations of the Stable Carbon Isotopes**, p.1295–1297, 1978.

GUIMARÃES, C, H, D. **Avaliação de Risco Ambiental de Sítios Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo**, 2003.

HÄNER, A *et al.* **Degradation of p-xylene by a Denitrifying Enrichment Culture**, 1995.

Harrington, R,R; Poulson, S,R ; Drever, J,I; Colberg, P,J,S; Kelly, E,F. **Carbon isotope systematics of monoaromatic hydrocarbons: vaporization and adsorption experiments**, Organic Geochemistry 30, p. 765–775, 1999.

HASUI, Y; DANTAS, A,S,L; CARNEIRO, C,D,R; BISTRICHI, C,A. **O Embasamento Pré-Cambriano e o Paleozoico em São Paulo, In: SÃO PAULO (Estado)**, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, Mapa Geológico do Estado de São Paulo, São Paulo,PROMOCET, 1981,vol.1,p.12-45,Escala 1:50,000.

HESTERBER, G. R; SIEGENTHALER, U. **Production and Stable Isotopic Composition of CO<sub>2</sub> in a Soil Near Bern**, p. 197–205 (1991).

HOEFS, H. **Stable Isotope Geochemistry**. 6<sup>a</sup> Edição. Springer. p. 285, 2009.

HUNKELER, D; ANDERSEN, R; ARAVENA, R; BERNASCONI, S.M; BUTLER, B.J. **Hydrogen And Carbon Isotope Fractionation During Aerobic Biodegradation of Benzene**, p. 3462-3467, 2001.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo**, São Paulo, Pró Minério/Promocet, Escala 1:500.000, 1981.

KAO,C,M;WANG,C,C. **Control of BTEX Migration by Intrinsic Bioremediation at a Gasoline Spill Site**, Waters, vol. 34, n<sup>o</sup>13, p. 3413-3423, 2000.

KAIPPER, B, I, A. **Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados por Óleo Diesel**, 2003.

KEMBLOWSKI, M,W; CHIANG, C,Y. **Hydrocarbon Thickness Flutuations in Monitoring Wells, Ground Water**, v28, p.244-252, 1990.

KEELING, C.D. **The Concentration and Isotopic Abundance of Atmospheric Carbon Dioxide in Rural Areas**. p. 322 –334, 1958.

KEELING, C.D, *et al.* **Aspects of Climate Variability in the Pacific and the Western Americas**, p. 165-236 , 1989.

LAJTHA, K; MARSHALL, J, D. **Sources of Variation in The Stable Isotopic Composition of Plants**, 1994.

LANDMEYER, J.E. **Assessment of natural attenuation of aromatic hydrocarbons in ground water near a former manufactured gas plant**, p.79-292, 1998.

LOURENÇO, E, S, O. **Avaliação Físico-Química da Remediação de Solos Contaminados por BTEX**, 2006.

LOVLEY, D,R; WOODWARD, J,C; CHAPELLE, F,H. **Rapid Anaerobic Benzene Oxidation With a Variety of Chelated Fe(III) Forms**, vol. 62,p. 288-291, 1996.

O'LEARY, M. H. **Carbon Isotopes in Photosynthesis**. p. 328–336 , 1998.

MANUAL DO USUÁRIO – CCIA-36-EP. **CO<sub>2</sub> Carbon Isotope Analyzer** – Los Gatos Research (LGR), California – USA.

MARIOTTI, A; GERMON, J, C; HUBERT, P; KAISER, P; LETOLLE, R; TARDIEUX, A; TARDIEUX, P. **Experimental Determination of Nitrogen Kinetic Isotope Fractionation: Some Principles; Illustration for the Denitrification and Nitrification Processes**, 1981.

MARTINELLI, L, A, *et al.* **Utilização das Variações Naturais de  $\delta^{13}\text{C}$  no Estudo de Cadeias Alimentares em Ambientes Aquáticos: Pricípios e Perspectivas**, 1988.

MARTINS, D, O. **Estudo do Controle de Emissões de Compostos Orgânicos Voláteis em Tanques de Armazenamento de Produtos Químicos**, 2004.

MANCINI, S.A, *et al.* **Carbon and Hydrogen Isotopic Fractionation During Anaerobic Biodegradation of Benzene**, p. 191 – 198, 2003.

MECKENSTOCK, R.U., *et al.*  **$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  Isotope Fractionation of Aromatic Hydrocarbons During Microbial Degradation**. *Environ Microbiol.* p. 409 – 414, 1999.

MECKENSTOCK, R, U; MORASCH, B; GRIEBLER, C; RICHNOW, H,H. **Stable Isotope Fractionation Analysis as a Tool to Monitor Biodegradation in Contaminated Aquifers**. p. 215 – 255 , 2004.

MELO S, M. **A Formação Rio Claro e Depósitos Associados: Sedimentação Neocenozóica na Depressão Periférica Paulista**, 1995.

MOOK, W.G; BOMMERSON, J.C; STAVERMAN, W.H. **Carbon Isotope Fractionation Between Dissolved Bicarbonate and Gaseous Carbon Dioxide**. p. 169-176, 1974.

MORASCH, B; RICHNOW, H.H; SCHINK, B; MECKENSTOCK, R, U. **Carbon and Hydrogen Stable Isotope Fractionation During Aerobic Bacterial Degradation of Aromatic Hydrocarbons**. p. 5191–5194, 2002.

NOBRE,M,M; NOBRE,R,C, M. **Remediação de Solos: Técnicas Alternativas Melhoram Desempenho, Química e Derivados**, n°417, 2003.

NUNES, C, C; CORSEUIL, H,X. **A Importância da Biodegradação Anaeróbica em Aquíferos Impactados por Gasolina e Etanol**, In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 23, 2005.

OLIVEIRA, E. **Contaminação de Aquíferos por Hidrocarbonetos Provenientes de Tanques de Armazenamento Subterrâneos**, 1992.

PATAKI, D.E.; EHLERINGER, J.R.; FLANAGAN, L.B.; YAKIR, D.; BOWLING, D.R.; STILL, C.J.; BUCHMANN, N.; KAPLAN, J.O.; BERRY, J.A. The application and interpretation of Keeling plots in terrestrial carbon cycle research. *Global Biogeochemical Cycles*, V. 17, n° 1, pages 1-22. 2003.

PEDE, M ,A, Z. **Flutuação do Lençol Freático e sua Implicação na Recuperação de Hidrocarbonetos: Um Estudo de Caso**, 2009.

PEREIRA ,L,A. **Isótopos Estáveis em Estudos Ecológicos: Métodos, Aplicações e Perpectivas**, 2007.

PETROLEO BRASILEIRO S.A. **Ficha de Inspeção de Segurança de Produtos Químicos-FISPQ** , 2002.

POULSON, S,R; DREVER, J,I. **Stable isotope (C, Cl, and H) fractionation during vaporization of trichloroethylene**, Environmental Science and Technology 33, p.3689–3694, 1999.

REVESZ, K. ;COPLEN, T.B.; BAEDECKER, M.J.; GLYNN, P.D. Methane Production and Consumption Monitored by Stable H and C Isotope Ratios at a Crude Oil Spill Site Bemidji, Minnesota. Applied Geochemistry, Vol. 10, p. 505-516, 1995.

RICHNOW,H,H;ANNWEILER,E;MICHAELIS,W;MECKENSTOCK,R,U. **Microbial in Situ Degradation of Aromatic Hydrocarbons in a Contaminated Aquifer Monitored by Carbon Isotope** ,p.101-120, 2003.

RICHNOW; H.H. ; VIETH, A.; KASTNER, M. ;SCHIRMER, M.;WEI,H.; GODEKE, S.; MECKENSTOCK, R. U. **Monitoring in Situ Biodegradation of Benzene and Toluene by Stable Carbon Isotope Fractionation** , 2004.

RICHNOW, H.H; MECKENSTOCK, R.U; REITZEL, L.A; BAUN, A; LEDIN, A., CHRISTENSEN, T.H. **In Situ Biodegradation Determined by Carbon Isotope Fractionation of Aromatic Hydrocarbons in an Anaerobic Landfill Leachate Plume** Journal of Contaminant Hydrology 64, p. 59–72, 2003.

REVESZ, K ;COPLEN, T.B;BAEDECKER, M.J. ; GLYNN, P.D. **Methane Production and Consumption Monitored by Stable H and C Isotope Ratios at a Crude Oil Spill Site Bemidji**, Minnesota. Applied Geochemistry, Vol. 10, p. 505-516, 1995.

SAVI, C; SALLES, F ,A,F; PENNER, G,C; MILIORINI, L,F; ARAUJO, S,A. **Atenuação Natural Monitorada de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo (TPH) em Águas Subterrâneas, estudo de Caso**, I Congresso Internacional De Meio Ambiente Subterrâneo, 2008.

SCHNEIDER, M,R; SILVEIRA,O,D; CORSEUIL,H,X. **Intemperismo da Gasolina com Etanol em Sistemas Subsuperficiais**, Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, 2005.

SCHREIBER, M,E; BAHR J,M. **Nitrate-Enhanced Bioremediation of BTEX-Contaminated Groundwater: Parameter Estimation from Natural-Gradient Tracer Experiments**, *Journal of Contaminant Hydrology* , 2002.

SHINODA,Y;SAKAI,Y;UENISHI,H;UCHIHASHI,Y;HIRAISHI,A;YUKAWA,H;KATO,N. **Aerobic and Anaerobic Toluene Degradation by a Newly Isolated Denitrifying Bacterium, *Thauera sp***, 2004.

SILVA, M,A,B, da. **Sistema de Classificação Fuzzy para Áreas Contaminadas**, 2005.

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.

SOARES, L.C.R. **Estudo do Comportamento da Pluma de Benzeno em Fase Dissolvida na Água Subterrânea sob a Influência do Sistema de Remediação Integrado: Injeção de Ar e Extração de Vapores do Solo, no Município de Cubatão-SP** , 2012.

SILBORG,S,M,C,F. **Biorremediação de Aquíferos Contaminado com Hidrocarbonetos**, 1997.

SRACEK, O; ALMEIDA, R, M ,R, de. **Atenuação Natural de Compostos Orgânicos**, Saneamento Ambiental, nº 79 , p. 29 – 35, 2001.

SUCHOMEL, K, H ; KREAMER, D,K; LONG, A. **Production and transport of carbon dioxide in a contaminated vadose zone: a stable and radioactive carbon isotope study**, p. 1824–1831, 1990.

SZKLO, A; ULLER,V,C. **Fundamentos do Refino de Petróleo** 2° edição – Editora Interciência.

THULLNER, M; FISCHER, A; RICHNOW, H, H; WICK, L, Y. **Influence of Mass Transfer on Stable Isotope Fractionation** , 2012.

United States Environmental Protection Agency – USEPA, **A Citizen's Guide to Monitored Natural Attenuation**, [www.epa.gov/superfund/sites](http://www.epa.gov/superfund/sites).

United States Environmental Protection Agency – USEPA – **How to Effectively Recover Free Product at Leaking Underground Storage Tank Sites**, EPA/510-R-96-001, 1996.

United States Environmental Protection Agency –USEPA - **A Citizen's Guide to Monitored Natural Attenuation**, 2001.

VEIZER, J; GODDERIS,Y; FRANÇOIS,L,M. **Evidence for Decoupling of Atmospheric CO<sub>2</sub> and Global Climate During the Phanerozoic**, Nature 408,p.698-701, 2002.

VEIZER, J; HOEFS, J. **The Nature of <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C Secular Trends in Sedimentary Carbonates**, p.1387-1395, 1986.

VOGEL, J.C; GROOTES, P.M; MOOK, W.G. **Isotope Fractionation Between Gaseous and Dissolved Carbon Dioxide**, p. 255-258, 1970.

WIEDEMEIER, T; WILSON,J,T; KAMPBELL, D,H;MILLER, R,N; HANSEN, J,E. **Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater** vol, I Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, San Antonio, 1995.

WHITICAR, M, J. **Carbon and Hydrogen Isotope Systematics of Bacterial Formation and Oxidation of Methane**, p. 291–314, 1999.

WILKES, H; BOREHAM, C; HARNNS, G; ZENGLER, K; RABUS, R; **Anaerobic Degradation and Carbon Isotopic Fractionation of Alkylbenzenes in Crude Oil by Sulphate-Reducing Bacteria**, p.101– 115, 2000.