



CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DE CO₂ DISSOLVIDO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM ÁREA CONTAMINADA POR QUEROSENE DE AVIAÇÃO, MUNICÍPIO DE PAULÍNIA (SP)

ISOTOPIC CHARACTERIZATION OF DISSOLVED CO₂ IN GROUNDWATER IN A CONTAMINATED AREA WITH JET FUEL IN THE MUNICIPALITY OF PAULÍNIA (SP)

Rogério Bordignon¹; Elias Hideo Teramoto²; Hung Kiang Chang³; Emílio Carlos Bassinello Hespagnol⁴

Artigo recebido em: 24/10/2014 e aceito para publicação em: 22/01/2016.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v29i3.27979>

Resumo: Uma nova metodologia de amostragem de gases dissolvidos em águas subterrâneas, em poços de monitoramento com seção filtrante abaixo do nível d'água é descrita neste trabalho. Os testes realizados, empreendendo a amostragem de CO₂ dissolvido em águas subterrâneas em uma área contaminada por querosene de aviação no município de Paulínia, SP, foram bem sucedidos e indicam que a metodologia é válida para os fins pretendidos. Diversos trabalhos atestam que a biodegradação é responsável por alterações nos valores do $\delta^{13}\text{C}$ do CO₂, carbono inorgânico dissolvido e CH₄ dissolvido na água subterrânea. As análises das amostras coletadas pela metodologia proposta indicam que na maioria das amostras a biodegradação não modificou a assinatura isotópica do CO₂ dissolvido na água subterrânea. Esses resultados decorrem das elevadas concentrações de CO₂ encontradas no solo e dos valores naturais de $\delta^{13}\text{C}$ da área serem também empobrecidos em ^{13}C (~ -24,1 ‰), o que faz com que assinatura isotópica associada à biodegradação não fique evidente na maioria dos casos. Dessa forma, deve-se ter precaução na interpretação direta dos resultados isotópicos do CO₂ coletado nos poços de monitoramento.

Palavras-chaves: $\delta^{13}\text{C}$, CO₂. Assinatura isotópica. Biodegradação. BTEX. Querosene de aviação.

Abstract: A new method of dissolved gas sampling in groundwater monitoring wells with screen section below water table is presented in this paper. Sampling of dissolved CO₂ was successfully conducted in a jet fuel contaminated groundwater in the city of Paulínia/SP. Several studies have confirmed that biodegradation is responsible for changes in the values of $\delta^{13}\text{C}$ of CO₂, CH₄ and DIC (dissolved inorganic carbon) present in the groundwater. The analysis of the samples collected by the proposed methodology indicated that in the majority of the samples biodegradation did not change significantly the isotopic signature of the dissolved CO₂ in the aquifer. This can be explained by high concentrations of CO₂ in the soil of the region and depleted natural values of $\delta^{13}\text{C}$ (~ -24.1‰), which masks the isotopic signature produced by biodegradation processes. Thus, one must exercise caution in interpreting isotopic values of CO₂ collected in monitoring wells.

Keywords: $\delta^{13}\text{C}$, CO₂. Isotopic signature. Biodegradation. BTEX. Jet fuel.

1 INTRODUÇÃO

O carbono é um dos elementos químicos mais comumente empregados no entendimento de processos geoquímicos, biológicos e físicos, que são responsáveis por taxas específicas de fracionamento isotópico. Durante o processo de fracionamento isotópico do carbono no CO₂ do solo, as moléculas com

isótopos pesados tendem a ser degradadas mais lentamente do que aquelas com isótopos mais leves, tendo em vista que os microorganismos consomem preferencialmente moléculas isotopicamente mais leves, no caso ^{12}C (MECKENSTOCK ET AL., 2004). Segundo Clark & Fritz (1997) o ^{13}C é um excelente traçador da evolução do carbonato em águas subterrâneas em razão das largas variações deste isótopo nos mais diversos reservatórios

¹ Pós-graduação em Geociências e Meio Ambiente (bordega@petrobras.com.br)

²⁻⁴ LEBAC - Laboratório de Estudo de Bacias (eh_teramoto@yahoo.com.br; chang@rc.unesp.br; emilio_spagnol@yahoo.com.br)

de carbono terrestres (cálcarios, petróleo, metano, etc).

Como descrito por Clark & Fritz (1997), a atmosfera representa, em termos volumétricos, o menor reservatório de carbono, com uma concentração média de 360 ppmv ou uma pressão parcial de 10^{-3,5}. O CO₂ atmosférico advém de fontes oceânica, biológica e antropogênica.

Conforme O'Leary (1988), o processo de fracionamento que ocorre durante a fotossíntese das plantas promove maior absorção de ¹²C do ar atmosférico do que ¹³C, de forma que a massa de C nas plantas apresenta composição isotópica distinta daquela da atmosfera. Quando a vegetação morre e se decompõe no solo, bactérias aeróbicas transformam a maior parte da matéria orgânica em CO₂. Com isso, as concentrações deste gás no solo são mais elevadas do que na atmosfera. Segundo Clark e Fritz (1997), Brook et al. (1993), Appelo e Postma (2005), Kessler e Harvey (2001), dentre outros, a pressão de CO₂ (pCO₂) no solo varia amplamente em diferentes regiões, podendo alcançar valores 100 vezes superiores aos valores observados na atmosfera (pCO₂ = 10^{-1,5} atm).

Dependendo da via metabólica empregada para fixação do CO₂, as plantas podem ser classificadas em três grupos distintos, a saber: C3 (Ciclo de Calvin), C4 (Ciclo de Hatch-Slack) e CAM (Ciclo de metabolismo ácido das crassuláceas), como descrito por Clark & Fritz (1997). É observável que o $\delta^{13}\text{C}$ de cada um destes grupos de plantas possui intervalos de valores específicos em razão do fracionamento isotópico distinto, associado a cada mecanismo metabólico empregado. As plantas C3 tem um $\delta^{13}\text{C}$ médio de -22‰, enquanto as plantas C4 possuem um $\delta^{13}\text{C}$ médio de -12,5‰.

O gás carbônico gerado pela atividade bacteriana no solo retém a assinatura isotópica da matéria orgânica vegetal da qual se originou, uma vez que tal processo não ocasiona fracionamento isotópico (CLARK; FRITZ, 1997). Assim, o $\delta^{13}\text{C}$ de CO₂ do solo coberto por plantas é em média -27 ‰ (VOGUEL, 1993). Porém, como atestado por Cerling (1984) e Hesterberg & Siegenthaler

(1991), o movimento de CO₂ no solo, em função de processos difusivos, induz a um enriquecimento de cerca de +4 ‰ em $\delta^{13}\text{C}$ de CO₂. Por esse motivo, o valor de $\delta^{13}\text{C}$ de CO₂ do solo em áreas cobertas por plantas C3 é cerca de -23 ‰ (CLARK & FRITZ, 1997).

O movimento descendente da água que recarrega o aquífero carrega consigo o CO₂ do solo para porções mais profundas. A solubilização do CO₂ do solo em águas subterrâneas induz a um fracionamento de -1,1%. Desse modo, aquíferos não carbonáticos e cobertos por plantas C3 possuem CO₂ dissolvido com $\delta^{13}\text{C}$ médio de -24,1‰ (CLARK & FRITZ, 1997).

A biodegradação de matéria orgânica nos aquíferos pode promover alterações na assinatura isotópica original do CO₂ dissolvido em águas subterrâneas. Em virtude dessas alterações, a assinatura isotópica do carbono inorgânico dissolvido (DIC) ou do CO₂ 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 CO₂ com $\delta^{13}\text{C}$ similar aos desses compostos. Neste caso, se a assinatura isotópica do carbono que compõe o hidrocarboneto biodegradado for -35‰, o CO₂ produzido pela biodegradação possuirá esta mesma assinatura. Por outro lado, Landmeyer *et al.* (1996) afirmam que ocorrem alterações pouco significativas com CO₂ advindo de biodegradação de hidrocarbonetos.

No caso das reações de metanogênese, em que a matéria orgânica é convertida para metano, Games *et al.* (1978), Aravena *et al.* (1995), Feinsthauer *et al.* (2004), Babalane *et al.* (1987), dentre outros, verificaram que a biodegradação de compostos orgânicos no aquífero, via metanogênese, produz CH₄ empobrecido em ¹³C e CO₂ enriquecido em ¹³C.

Amos *et al.* (2011) e Revez *et al.* (2005) demonstraram que durante o transpor-

te do CH₄ há uma tendência de decréscimo nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ do CO₂ na água subterrânea, que se faz acompanhar de um decréscimo nas concentrações de CH₄. A perda de CH₄ explica-se pela oxidação desse composto, mediada por ação bacteriana que produz um CO₂ mais leve. Os resultados de Amos et al. (2011) mostram que cerca de 57% das variações no $\delta^{13}\text{C}$ do DIC são oriundas da oxidação de CH₄, indicando que esta reação deve ser contemplada no entendimento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos.

Segundo Browne (2004), a amostragem de gás dissolvido e os procedimentos analíticos constituem técnicas de difícil execução. Por esse motivo, poucas são as técnicas encontradas na literatura que tratam da amostragem de CO₂ dissolvido em água subterrânea. Dentre as referências disponíveis, pode-se citar a proposta por Amos e Blowes (2008), que se baseia na utilização de sondagens *direct-push*, acopladas a uma bomba de bexiga que realiza a amostragem de água e gás na zona vadosa. Uma técnica alternativa foi apresentada por Browne (2004), em que a extração de gases se dá pelo bombeamento de água através de um tubo com diâmetro estreito o suficiente para impor uma pressão hidrostática inferior à pressão de gases dissolvidos na água, promovendo a ebulição destes gases. McLeish et al. (2007) propuseram um método de amostragem passiva, com um tubo extrator de gás por difusão acoplado a um cromatógrafo gasoso GC. Contudo, em geral as amostras de gás são analisadas a partir de água subterrânea, que é bombeada e armazenada em recipientes de vidro, fechados sem *headspace*, como mostrado por Heaton & Vogel (1981) e Clark et al. (1994).

Nesse contexto, o presente trabalho vem propor e avaliar uma nova metodologia de amostragem de gases dissolvidos em águas subterrâneas, operacionalmente sim-

ples e de baixo custo. Para essa avaliação foram efetuados testes em uma área contaminada por querosene de aviação, situada no município de Paulínia, SP. Esses testes buscaram identificar a existência de alterações na assinatura isotópica do carbono no CO₂ dissolvido em águas subterrâneas e sua relação com a atuação de reações de biodegradação de hidrocarbonetos que contaminam o solo.

2 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada na região de Campinas (SP), na porção nordeste do município de Paulínia (Figura 1).

Conforme Fernandes (1997), na região Campinas são identificáveis rochas graníticas pré-cambrianas do Embasamento Cristalino, depósitos glácio-marinhos permocarboníferos do Subgrupo Itararé, rochas intrusivas básicas jurocretáceas relacionadas à Formação Serra Geral, depósitos cenozoicos pertencentes à Formação Rio Claro e extensos depósitos aluvionares recentes.

O aquífero na área de estudo, representado pelas rochas da Formação Rio Claro, de idade cenozoica, é raso e predominantemente não confinado. Este aquífero é composto por litotipos diversos, depositados em ambiente fluvial meandrante. A diversidade litológica impõe uma forte heterogeneidade local, cujos valores de condutividade hidráulica, determinados por *slug tests*, variam de $7,39 \times 10^{-8}$ m/s para lamitos, até um máximo de $6,72 \times 10^{-4}$ m/s para arenitos microconglomeráticos (TERAMOTO, 2015). Os corpos de arenitos microconglomeráticos e arenitos argilosos, que representam antigos depósitos de canal amalgamados, se concentram em uma faixa aproximadamente leste-oeste, e lateralmente estão em contato com litotipos pelíticos (Figura 2).

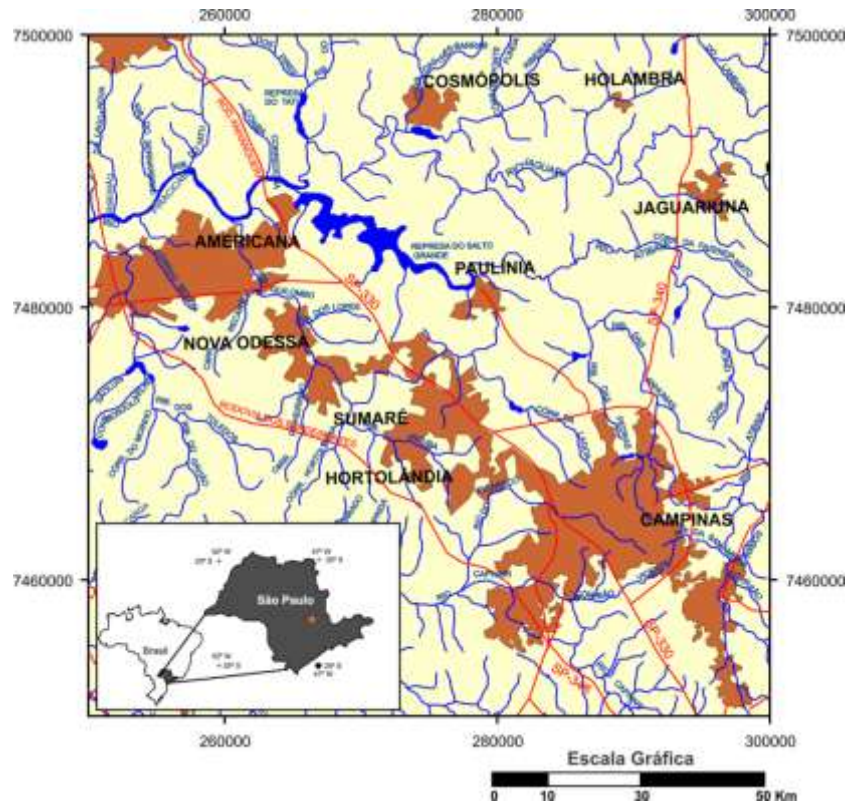


Figura 1 – Localização do município de Paulínia, onde se encontra a área de estudo
Figure 1 – Location of the municipality of Paulínia, where the study area is located

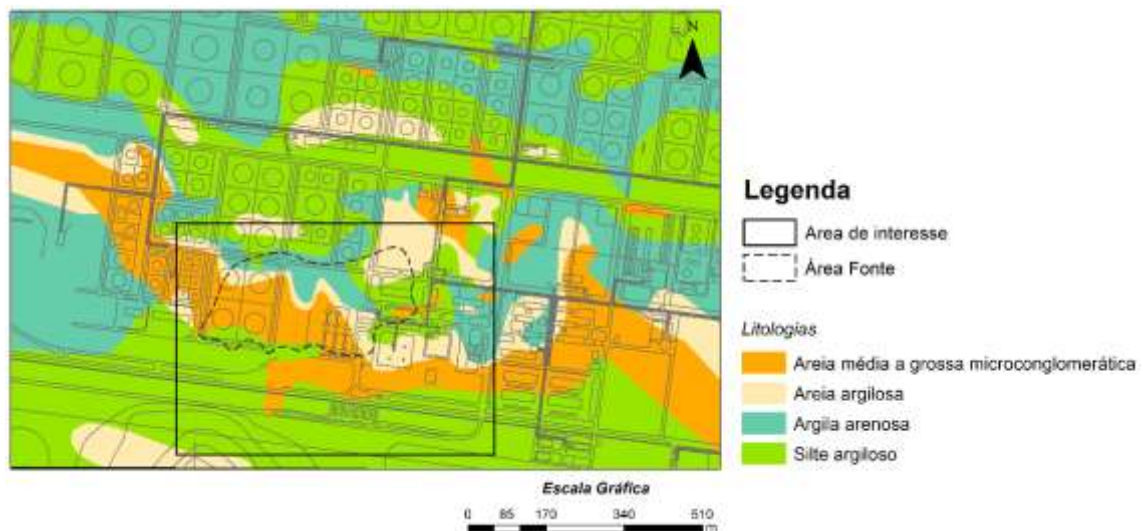


Figura 2 – Distribuição das litofácies na porção superior da zona saturada da área de interesse (TERAMOTO, 2015)

Figure 2 - Distribution of lithofacies in the upper portion of the saturated zone of the area of interest (TERAMOTO, 2015)

A área-fonte de querosene de aviação trapeado ou residual possui aproximadamente 500 m de comprimento por 350 m de largura, com uma pluma dissolvida de BTEX

(benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos)

pouco expressiva. Atualmente, a área de estudo possui 104 poços de monitoramento empregados para o sistema de extração

multifásica e 20 poços de bombeamento (Figura 3).

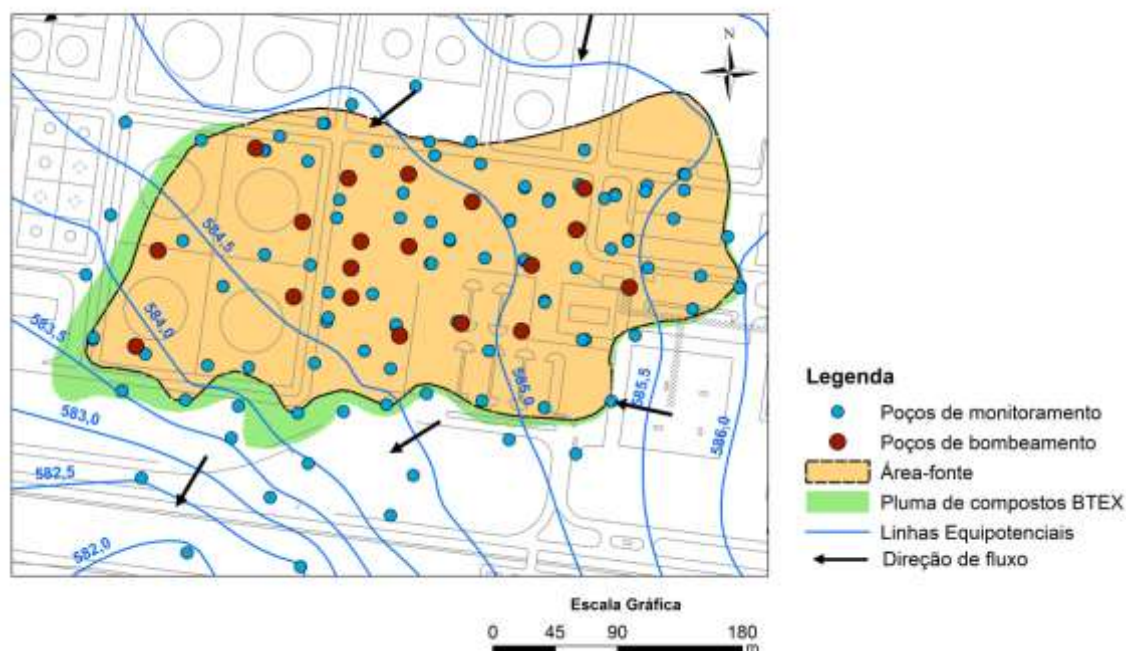


Figura 3 – Distribuição da área-fonte e pluma dissolvida de BTEX, e localização de poços de monitoramento e bombeamento

Figure 3 - Dissolved BTEX plume and monitoring and pumping wells

Na área de estudo, como descrito por Pede (2009), a espessura de fase livre nos poços de monitoramento, bem como o volume de LNAPL (*Non Aqueous Phase Liquid*) 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, as espessuras de fase livre aumentam nos poços de monitoramento e é registrado aumento na recuperação do volume de óleo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento metodológico ora proposto presta-se à amostragem do gás carbônico dissolvido em águas subterrâneas, a partir de poços de monitoramento. A metodologia parte da premissa de que a aplicação de vácuo no interior do poço promove a extração do CO₂ dissolvido na água subterrânea, *Águas Subterrâneas* (2015) 29(3): 301-314.

bem como aquele presente no solo, que ingressa no poço pela seção filtrante na zona não saturada. A vantagem desta metodologia é que sua execução pode ser realizada em poços de monitoramento já existentes, com equipamentos simples e de maneira rápida. Ressalta-se ainda que a amostragem de gás por efervescência induzida não requer a amostragem de água subterrânea para posterior extração de CO₂ dissolvido em laboratório.

Os trabalhos se desenvolveram segundo as etapas a seguir descritas.

3.1 Seleção dos poços a serem amostrados

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

A imposição de vácuo no interior dos poços afogados induz a volatilização dos gases inicialmente solubilizados na água subterrânea, permitindo sua amostragem. Uma

vez que o intuito era amostrar exclusivamente o CO₂ dissolvido em águas subterrâneas, foram selecionados apenas os poços afogados para amostragem. Em poços não afogados, o CO₂ amostrado é em parte oriundo do gás presente no solo, que ingressa no poço pela seção filtrante na zona não saturada durante a imposição de vácuo no poço fechado.

3.2 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.

Em seguida, o poço é vedado hermeticamente com um lacre apropriado, ao qual é introduzida uma mangueira plástica de 2 mm até uma profundidade situada a 3 metros acima do nível d'água. A purga do poço se dá pelo contínuo bombeamento do ar presente no interior do poço lacrado, com o empre-

go de uma bomba peristáltica. Esse procedimento dura o tempo necessário para que todo o ar atmosférico inicialmente presente no interior do poço seja removido. A estimativa do tempo necessário para efetuar a purga do poço é calculada a partir do volume de ar no interior do poço e da vazão de ar extraído pelo bombeamento.

3.3 Amostragem

A amostragem se faz pela contínua remoção do ar presente, por bombeamento, que faz com que a pressão no interior do poço lacrado seja progressivamente reduzida. Dessa forma, a pressão total de gases dissolvidos na água se torna maior que a pressão no interior do poço, induzindo o particionamento do CO₂, inicialmente dissolvido na água, para o ar no interior do poço.

Após a remoção de todo o ar presente no interior do poço, 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 4).



Figuras 4 – Conexão do *Tedlar bag* à bomba peristáltica no poço de monitoramento
Figures 4 – Connecting the *Tedlar bag* to the peristaltic pump in the monitoring well

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

3.4 Análise laboratorial

As concentrações de CO₂ nas amostras gasosas, bem como os valores de razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ foram determinados empregando-se 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). As análises foram conduzidas no modo Batch, que utiliza pequenos volumes de amostra (< 500 mL).

O limite de operação do aparelho é de 25000 ppmv de CO₂, e concentrações superiores não podem ser diretamente mensuradas. Entretanto, quando os valores de concentração são superiores a 25000 ppmv e abaixo de 50000 ppmv, foi adotado o método de *Keeling Plot*, descrito por Pataki *et al.* (2003), para determinar os valores de $\delta^{13}\text{C}$ a partir da diluição da amostra com um gás padrão em diferentes proporções. Este método é empregado para identificar a assinatura isotópica do CO₂ de uma amostra misturada em proporções variáveis com outra amostra contendo este gás. Para o emprego deste método, é necessário que as duas amostras distintas de gás carbônico possuam concentrações e assinaturas isotópicas diferentes. 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 CO₂. O intercepto da reta no gráfico fornece o $\delta^{13}\text{C}$ do gás de interesse sem a interferência da mistura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Testes prévios

Com vistas a testar, em caráter preliminar, a nova metodologia, foram conduzi-

dos ensaios em poços de monitoramento existentes no Campus da UNESP de Rio Claro, SP. O município de Rio Claro se situa a aproximadamente 100 Km da área de estudo e compartilha de contextos geológicos e hidrológicos similares, o que torna possível comparar seus resultados aos da área de estudo.

O gás a ser amostrado do poço de monitoramento representa uma mistura de ar atmosférico e gases que se particionam na água subterrânea em razão da aplicação de vácuo. Tendo em vista que as concentrações e a assinatura isotópica do CO₂ dissolvido na água subterrânea ostentam grandes diferenças, torna-se possível avaliar a eficiência da metodologia de amostragem.

Os testes empreendidos foram realizados a partir da coleta de alíquotas de gás do interior do poço de monitoramento, removidas em diferentes intervalos de tempo. Este procedimento visou identificar as variações das concentrações e a assinatura isotópica do CO₂ em diferentes estágios de amostragem. A premissa deste teste é que no início da amostragem existe uma grande proporção de ar atmosférico no interior do poço e, a partir da remoção contínua dos gases do poço, a proporção de ar atmosférico cai e a proporção de gases que são particionados da água cresce. Neste caso, é esperado que a concentração de CO₂ cresça progressivamente e o $\delta^{13}\text{C}$ se torne proporcionalmente mais negativo. Se a aplicação do vácuo não induzir ao desprendimento do gás da água subterrânea, as concentrações de CO₂ irão ser progressivamente reduzidas, e a assinatura isotópica deste gás se manterá inalterada.

A Tabela 1 apresenta os resultados de concentração de CO₂ e $\delta^{13}\text{C}$ para as diferentes alíquotas coletadas no poço de monitoramento da UNESP. A concentração de CO₂ aumenta em função do tempo transcorrido de amostragem e o $\delta^{13}\text{C}$ torna-se mais negativo. Tal comportamento é explicado pela remoção contínua da mistura de gases do interior do poço de monitoramento, que promove a diminuição da proporção de ar atmosférico e incrementa a proporção de CO₂ anteriormente dissolvido na água subterrânea.

Tabela 1 – Concentração de gás carbônico e $\delta^{13}\text{C}$ para as diferentes alíquotas coletadas no poço da UNESP, em função do tempo transcorrido de amostragem

Table 1 - Carbon dioxide concentration and $\delta^{13}\text{C}$ for different collected aliquots on the UNESP well depending on the sampling time elapsed

Alíquota	Tempo (min)	Concentração de CO ₂ (ppmv)	$\delta^{13}\text{C}$
1 ^a	1,5	7336,2	-21,0
2 ^a	6,0	8104,9	-21,2
3 ^a	10,0	9767,6	-22,3

4.2 Modelo Conceitual para $\delta^{13}\text{C}$ na área de estudo

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 CO₂ na área de estudo.

A premissa adotada no modelo conceitual aqui sugerido é que existe uma combinação de fontes distintas de CO₂ no solo com assinaturas isotópicas distintas. Em virtude da presença de árvores de grande porte, com o predomínio de eucaliptos, é esperado que a matéria orgânica vegetal possua uma assinatura isotópica compatível com plantas C3, qual seja, $\delta^{13}\text{C}$ em torno de - 24,1 ‰.

Entretanto, o carbono inorgânico dissolvido na água subterrânea, além de sua composição natural possui contribuição de outras fontes, como: a) CO₂ produzido por metanogênese, com $\delta^{13}\text{C}$ mais enriquecido em relação ao hidrocarboneto biodegradado; b) CO₂ com $\delta^{13}\text{C}$ mais fracionado, isto é, mais negativo que o CO₂ naturalmente presente, em função da oxidação do CH₄.

Em virtude da ocorrência de biodegradação via metanogênese na área fonte

(porção onde se registra a presença de LNAPL residual ou trapeado no meio poroso), é esperado que o CO₂ possua $\delta^{13}\text{C}$ mais positivo que os valores naturais (-24,1‰). Por outro lado, a jusante da área fonte, a progressiva oxidação do metano transportado pelo fluxo de água subterrânea é responsável pela produção de CO₂ mais leve, isto é, mais depletado em $\delta^{13}\text{C}$. Desse modo, espera-se que o $\delta^{13}\text{C}$ tenda a se tornar progressivamente mais negativo a jusante da área-fonte.

Desconhecendo-se, *a priori*, a assinatura isotópica dos hidrocarbonetos biodegradados e do CH₄, torna-se inviável avaliar quantitativamente o grau de fracionamento em função de tais processos; contudo, tendências gerais podem ser identificadas.

4.3 Determinação da concentração de CO₂ e $\delta^{13}\text{C}$ na área de estudo

A amostragem de gás foi empreendida apenas nos poços com seção filtrante abaixo do nível d'água, de modo a se analisar exclusivamente o CO₂ dissolvido na água subterrânea. O mapa com a localização dos poços de monitoramentos amostrados é apresentada na Figura 5.

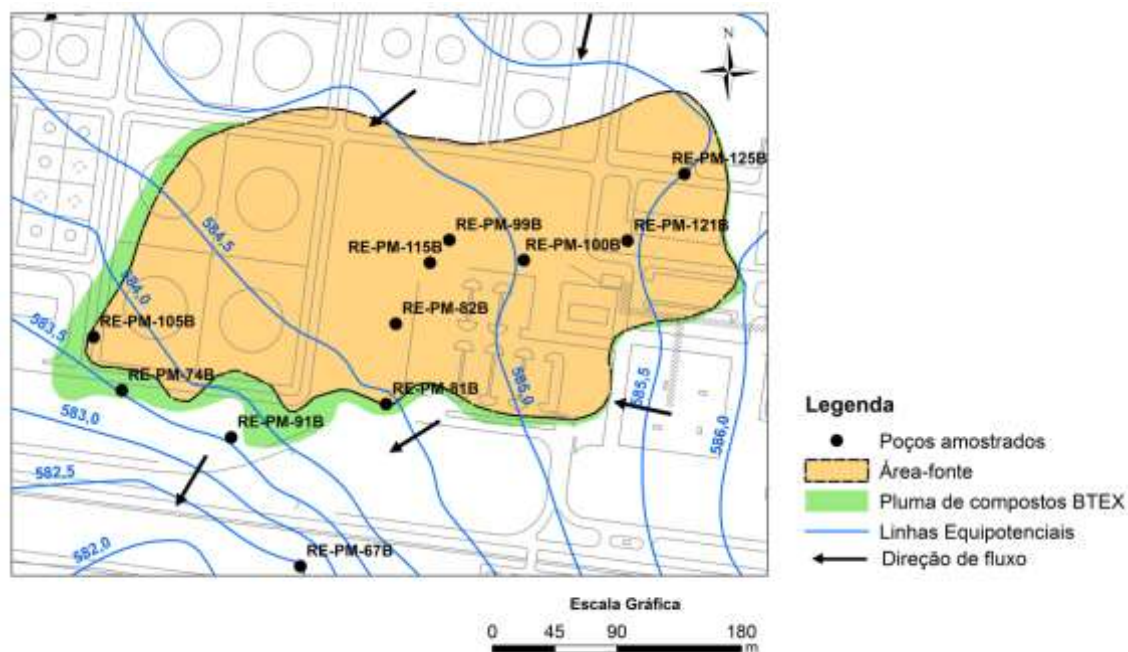


Figura 5 – Mapa da localização dos poços de monitoramento onde foi empreendida a amostragem de CO₂
Figure 5 - Map of monitoring wells location where the CO₂ sampling was performed

Os resultados das concentrações de CO₂ e $\delta^{13}\text{C}$ apresentados na Tabela 2 evidenciam que as amostras possuem concentrações de CO₂ superiores à do ar atmosférico (463,7 ppmv), com valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais negativos. Com relação aos valores esperados para o CO₂ natural dissolvido em águas subterrâneas na área de estudo (-24,1‰), as amostras em geral apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais positivos. Contudo, três amostras (5, 6 e 7) exibem valores de $\delta^{13}\text{C}$ abaixo de -24,1‰. No poço de monitoramento correspondente à amostra 11 foi realizada a coleta de duas amostras distintas para fins de comparação.

É importante notar que o modelo conceitual previa que a assinatura isotópica do CO₂ seria mais positiva na área-fonte, em virtude da intensidade da biodegradação via metanogênese, e se tornaria progressivamente mais negativa a jusante da área-fonte, em virtude da oxidação do metano gerado pela biodegradação. Contudo, os resultados obtidos não obedecem ao comportamento previsto, e as variações identificadas na assinatura isotópica do carbono devem ser atribuídas a outros fatores.

Diante das variações do $\delta^{13}\text{C}$ observadas na Tabela 2, é provável que as variações nas assinaturas do carbono sejam decorrentes da ineficiência na remoção de todo o ar atmosférico que permaneceu no interior do poço de monitoramento após o poço ter sua boca lacrada durante o processo de purga. Tendo em vista que as taxas de remoção de ar atmosférico do interior do poço não são lineares, caindo exponencialmente com a queda de pressão na parte interna do poço durante o processo de purga, as estimativas de volume de ar removido durante o processo de purga se mostraram errôneas. Neste caso, o cálculo prévio do volume de ar atmosférico no interior do poço e o emprego de um fluxômetro para avaliar os volumes de gases extraídos permitem estimar o tempo necessário para que se complete a purga do poço. Contudo, no presente estudo, com o emprego do método de *Keeling Plot* foi possível separar a contribuição do CO₂ do ar atmosférico e o CO₂ dissolvido em águas subterrâneas nas amostras obtidas, o que não comprometeu os resultados obtidos.

Embora oriundas de poços distintos, as amostras utilizadas no *Keeling Plot* se comportam como se oriundas de um único

poço, sugerindo que a assinatura isotópica do carbono possui o mesmo valor em todas as amostras utilizadas nesta análise, independente da concentração de compostos BTEX. Assim, as variações verificadas nas concentrações de CO₂ e no $\delta^{13}\text{C}$ são decorrentes da mistura

com ar atmosférico em diferentes proporções. O intercepto da reta mostrado na Figura 4 representa a assinatura isotópica natural do CO₂ dissolvido na água subterrânea, que é de -24,29 ‰, valor este próximo do valor teórico natural esperado de -24,1‰.

Tabela 2 – Resultados das análises das amostras de CO₂ com espectrômetro a laser. As amostras com $\delta^{13}\text{C}$ mais negativos que os valores naturais esperados para a área estão destacados em negrito

Table 2 - Results of analysis of CO₂ samples with laser spectrometer. The samples with more negative $\delta^{13}\text{C}$ than natural values expected for the area are highlighted in bold

Amostra	Concentração de CO ₂ (ppmv)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Localização da amostra
Ar atmosférico	463,7	-5,6	Ar atmosférico
RE-PM-81B	25214,3	-24,2	Área-fonte
RE-PM-99B	1141,3	-10,0	Área-fonte
RE-PM-115B	9577,6	-23,6	Área-fonte
RE-PM-100B	42503,2	-29,7	Área-fonte
RE-PM-121B	40868,7	-27,8	Área-fonte
RE-PM-105B	13517,7	-25,7	Área-fonte
RE-PM-105B	44981	-23,0	Área-fonte
RE-PM-105B	6809	-22,7	Fase Dissolvida
RE-PM-91B	2127	-13,8	Fase Dissolvida
RE-PM-74B	5742,3	-21,1	Fase Dissolvida
RE-PM-67B (1)	1079,7	-6,0	Jusante da F.dissolvida
RE-PM-67B (2)	29144,1	-22,6	Jusante da F.dissolvida

Nesse caso, teria ocorrido a mistura, em proporções variáveis, do gás inicialmente dissolvido em águas subterrâneas com o ar atmosférico restante no poço. Com vistas a testar a hipótese de que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do CO₂ são homogêneos em toda a área e que as variações nos resultados são decorrentes da

mistura em diferentes proporções de ar atmosférico, empreendeu-se a análise pelo método de *Keeling Plot*. Ressalta-se que esta análise foi conduzida apenas para as amostras com valores mais positivos que os valores naturais. O *Keeling Plot* para o conjunto dessas amostras está ilustrado na Figura 6.

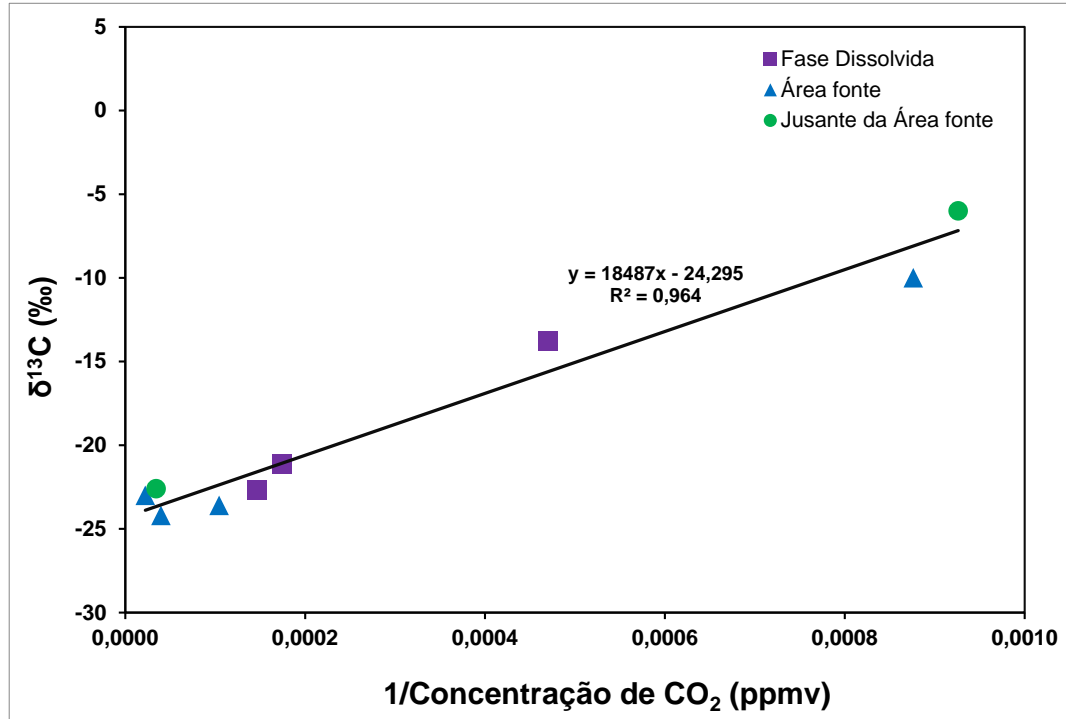


Figura 6 – Keeling plot das amostras estudadas, exceto as que apresentaram modificações decorrentes da mistura com CO₂ produzido pela biodegradação de compostos BTEX

Figure 6 - Keeling plot analysis for the samples shown in Table 1, except for the samples that showed changes resulting from mixing with CO₂ produced by biodegradation of BTEX compounds

Para reforçar a teoria de que os valores obtidos são resultado da mistura do CO₂ dissolvido em águas subterrâneas e do CO₂ presente no ar atmosférico no poço, foi empreendido um teste adicional. Este teste consistiu na comparação entre os valores de δ¹³C e concentração de CO₂ com valores desses mesmos parâmetros calculados para diferentes proporções de mistura entre o ar atmosférico e um gás, cujos parâmetros concentração de CO₂ e o δ¹³C são teoricamente representativas de uma condição natural. Adicionalmente, presumiu-se que a concentração natural de CO₂ na água subterrânea da área de

estudo é de 46366 ppmv (concentração 100 vezes superior à do ar atmosférico na área), e δ¹³C de -24,1‰, que representa o valor médio esperado para águas subterrâneas com cobertura do solo por plantas C3. A partir do cálculo da mistura em proporções variadas entre o CO₂ atmosférico e o CO₂ dissolvido em águas subterrâneas, foram estimadas as concentrações e as assinaturas isotópicas do CO₂ em tais misturas. Os resultados do cálculo destas diferentes proporções de mistura geraram uma curva de mistura, que expressa os valores de δ¹³C em função da concentração de CO₂ (Figura 7).

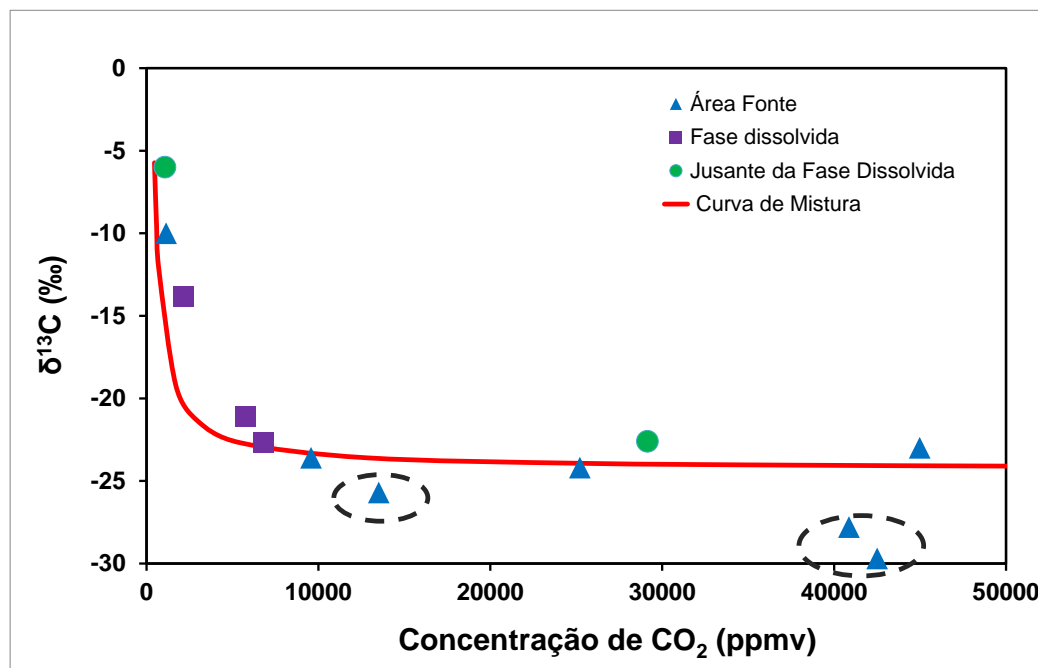


Figura 7 – Dispersão dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de concentração de CO₂ em diferentes contextos de contaminação e a comparação com a curva de mistura. Três amostras coletadas na área fonte, delimitadas por linhas tracejadas, apresentam valores mais negativos

Figure 7 - Dispersion of $\delta^{13}\text{C}$ and CO₂ concentration values in different contexts of contamination compared with the blend curve. Three samples at the source zone (inside dashed lines) have more negative values

As variações de $\delta^{13}\text{C}$ das amostras em função da concentração de CO₂ estão próximas à curva de mistura para 9 das 12 amostras analisadas, sugerindo que os valores obtidos em campo são decorrentes de misturas entre o CO₂ dissolvido na água subterrânea e o ar atmosférico. Neste caso, à medida que a proporção de ar atmosférico aumenta, as concentrações de CO₂ caem e o $\delta^{13}\text{C}$ torna-se mais positivo.

A partir desses resultados é possível afirmar que a biodegradação não altera de maneira generalizada a assinatura isotópica original do gás carbônico presente no aquífero. Três amostras coletadas na área-fonte, contudo, apresentam valores mais negativos (Figura 7), indicando contribuição diferente para a mistura, resultado da influência de CO₂ produzido pela biodegradação de compostos BTEX na área fonte.

Em experimentos laboratoriais de microssistemas conduzidos com o emprego de culturas microbianas que consomem compostos BTEX, o $\delta^{13}\text{C}$ reflete exclusivamente o fracionamento isotópico gerado pela biodegrada-

ção, tendo em vista que a biodegradação de hidrocarbonetos é, neste caso, a única fonte de CO₂. Contudo, em condições de campo, tal modificação pode não se expressar de maneira significativa, pois ocorre a mistura com uma grande quantidade de CO₂ naturalmente presente em aquíferos rasos, oriundo do equilíbrio com uma pressão parcial de CO₂ que pode alcançar valores 100 vezes superiores aos encontrados na atmosfera.

Desse modo, o fato de a biodegradação não alterar a assinatura isotópica original do CO₂ na maioria das amostras analisadas é condizente com as condições reinantes, em que a concentração de CO₂ supera em várias ordens de grandeza a massa de CO₂ produzido pela biodegradação de hidrocarbonetos.

5 CONCLUSÕES

Tendo em vista que a metodologia aqui empregada permitiu a amostragem de CO₂ em águas subterrâneas, supõe-se que a mesma metodologia pode ser empregada para amostragem de outros gases em poços de mo-

nitoramento, tais como CH₄ e N₂, para fins de análise isotópica e entendimento dos processos de biodegradação. Testes posteriores permitirão avaliar se esta metodologia é aplicável para a amostragem dos gases mencionados.

Para aprimoramento dessa metodologia, devem ser empreendidos esforços para um controle mais efetivo do volume de ar removido durante o processo de purga, para assegurar que todo o ar atmosférico seja removido do interior do poço.

Os resultados analíticos da assinatura isotópica do carbono e da concentração de CO₂ obtidos em conformidade com a metodologia apresentada atestam que as modificações na assinatura isotópica do CO₂ dissolvido em águas subterrâneas, ocasionadas pela biodegradação de hidrocarbonetos, em determinadas situações podem não se manifestar como o previsto. Isso porque, em condições de campo, a elevada pressão parcial de CO₂ na zona não saturada do solo e em águas subterrâneas rasas inibe modificações ex-

pressivas na assinatura isotópica original do CO₂ dissolvido na água subterrânea. Assim, devido às elevadas concentrações de CO₂ encontradas, recomenda-se a utilização de aparelhos capazes de realizar a análise em amostras de gases com 100% de gás carbônico.

Apesar de a maioria dos valores de δ¹³C do CO₂ não acusarem modificações em função da biodegradação de hidrocarbonetos, três das amostras analisadas apresentaram valores de δ¹³C mais negativos que os valores naturais, indicando a influência de CO₂ produzido pela biodegradação de compostos BTEX na área-fonte. Este comportamento contraria o modelo conceitual previamente concebido, que admitia a existência de δ¹³C mais positivo na área-fonte.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Petrobras, Fundunesp e CNPQ pelo subsídio ao desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 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**, v. 125, p. 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**, v. 44, p. 1-9, 2008.
- APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. **Geochemistry, groundwater and pollution**. 2ª Edição. Balkema, 649 págs. Amsterdã, Holanda. 2005.
- ARAVENA, R.; WASSENAAR, L.; BARKER, J.F. Distribution and isotopic characterization of methane in a confined aquifer in southern Ontario, Canada. **Journal of Hydrology**, v. 173, n. 1-4, p. 51-71. 1995.
- BALABANE, M.; GALIMOV, E.; HERMANN, M.; LETOLLE, R. Hydrogen and carbon isotope fractionation during experimental production of bacterial methane. **Organic Geochemistry**, v. 11, n. 2, p. 115-119, 1987.
- BROOK, G.A. FOLKOFF, M.E.; BOX, E.O. A world model of soil dioxide. **Earth Surface Processes and Landforms**, v. 8, p. 79-88. 1983.
- BROWNE, B.A. Pumping-induced ebullition: an unfified and simplified method for measuring multiple dissolved gases. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 5729-5736. 2004.
- CONRAD, M, E; DALEY, P ,F; FISCHER, M,L; BUCHANAN, B,B; LEIGHTON, T; KASHGARIAN, M. Combined ¹⁴C and δ¹³C monitoring of in situ biodegradation of petroleum hydrocarbons. **Environmental science & technology**, v. 31, n. 5, p. 1463-1469, 1997.
- CERLING, T.E. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. **Earth Planet Science Letters**, v. 71, p. 229-240. 1984.
- CLARK, I.D.; FRITZ, P. **Environmental Isotopes in Hydrogeology**, Lewis Publishers. 331 pp. 1997.
- CLARK, J. F.; WANNINKHOF, R.; SCHLOSSER, P.; SIMPSON, H. J. Gas exchange rates in the tidal

- Hudson River using a dual tracer technique. **Tellus**, v. 46B, p. 274-285. 1994.
- 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**, v. 133, p. 17 – 29, 2012.
- FERNANDES, A. J. Tectônica Cenozóica na Porção Média da Bacia do Rio Piracicaba e sua Aplicação à Hidrogeologia. Tese de Doutorado, USP. 1997.
- GAMES, L. M.; HAYES, J. M.; GUNSALUS, R. P. Methane-Producing Bacteria: Natural Fractionations of the Stable Carbon Isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, n. 2, p.1295–1297, 1978.
- HARRINGTON, R. R.; POULSON, S.R.; DREVER, J.I.; COLBERG, P.J.S.; HEATON, T. H. E.; VOGEL, J. C. “Excess air” in groundwater. **Journal of Hydrology**, v. 50, p. 201-216. 1981.
- HESTERBERG, R.; SIEGENTHALER, U. Production and stable isotopic composition of CO₂ in a soil near Bern, Switzerland. **Tellus B**, v. 43, n. 2, p. 197-205, 1991.
- HUNKELER, D.; ANDERSEN, R.; ARAVENA, R.; BERNASCONI, S.M; BUTLER, B.J. Hydrogen And Carbon Isotope Fractionation During Aerobic Biodegradation of Benzene, **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 17, p. 3462-3467, 2001.
- KEELING, C. D. The Concentration and Isotopic Abundance of atmospheric Carbon Dioxide in Rural Areas. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 13, n. 4, p. 322 –334, 1958.
- KESSLER, Toby J.; HARVEY, Charles F. The global flux of carbon dioxide into groundwater. **Geophysical Research Letters**, v. 28, n. 2, p. 279-282, 2001.
- LANDMEYER, J. E.; Chapelle, F. H.; Petkewich, M. D.; Bradley, P. M. Assessment of natural attenuation of aromatic hydrocarbons in groundwater near a former manufactured-gas plant, South Carolina, USA. **Environmental Geology**, v. 34, n. 4, p. 279-292, 1998.
- MCLEISH, K.; RYAN, M.C.; CHU, A. Integrated sampling and analytical approach for common groundwater dissolved gases. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 24, p.8388–8393. 2007.
- MECKENSTOCK, MORASCH, B.; GRIEBLER, C.; RICHNOW, H.H. Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 75, n. 3, p. 215-255, 2004.
- O’LEARY, M. H. Carbon isotopes in photosynthesis. **Bioscience**, v. 38, p. 328–336. 1998.
- 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, p. 1-22. 2003.
- PEDE, M, A, Z. Flutuação do lençol freático e sua implicação na recuperação de hidrocarbonetos: um estudo de caso. Tese de Doutorado em Geociências e Meio Ambiente, UNESP – Rio Claro/SP. 2009.
- PELZ, O.; CHATZINOTAS, A.; ANDERSEN, N.; BERNASCONI, S. M.; HESSE, C.; ABRAHAM, W. R.; ZEYER, J. Use of isotopic and molecular techniques to link toluene degradation in denitrifying aquifer microcosms to specific microbial populations. **Archives of Microbiology**, v. 175, n. 4, p. 270-281, 2001.
- REVESZ, K.;COPLIN, 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**, v. 10, p. 505-516, 1995.
- 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. **Environmental Science & Technology**, v. 24, n. 12, p. 1824-1831, 1990.
- TERAMOTO, E.H. **Estudo da efetividade da Atenuação Natural de compostos BTEX em uma área contaminada por querosene de aviação**. Tese de Doutorado em Geociências e Meio Ambiente, 238 f. 2015.
- VAN DE VELDE, K. D.; MARLEY, M. C.; STUDER, J.; WAGNER, D. M. Stable Carbon Isotope Analysis to Verify Bioremediation and Bioattenuation. *In*: HINCHEE, R. E.; DOUGLAS G. S.; ONG, S. K. **Monitoring and Verification of Remediation**, Battelle Press, Ohio, p. 241-257. 1995.
- VOGEL, J.C; GROOTES, P.M; MOOK, W.G. Isotope Fractionation Between Gaseous and Dissolved Carbon Dioxide. **Zeitschrift für Physik**, v. 230, n. 3, p. 255-258, 1970.