

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Isótopos de Carbono na Investigação da Contaminação de Águas
Subterrâneas por Produtos Derivados de Petróleo**

Pietro Salomão de Sá

Orientadora: Prof. Dra. Veridiana Teixeira de Souza Martins (IGc-USP)
Co-orientador: Prof. Dr Thiago Luis Felipe Britto (IEE-USP)

Monografia de Trabalho de Formatura
(TF 22/46)

SÃO PAULO
2022

Dedico este trabalho à Irene.
Espero que a senhora esteja orgulhosa,
onde quer que esteja.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que fizeram parte de alguma forma de quem eu sou hoje e de o que eu acredito. Em especial aos meus pais, Carla e Paulo, estes estiveram sempre ao meu lado e se hoje sou quem sou, é por eles. A Irene, minha vó, que tenho certeza que se estivesse entre nós, estaria orgulhosa de quem eu sou hoje. A minha noiva Giovanna que nunca deixou de me apoiar durante toda a graduação, que me ensinou, me ensina e ensinará muito ainda.

Agradeço em especial a minha orientadora Veridiana por toda a paciencia e auxílio, sem você nada disso seria possível. Agradeço ao meu co-orientador Thiago por ser tão compreensivo e gentil comigo, a Natália do laboratório por toda ajuda nas análises, ao Paulinho por toda ajuda e ensinamento no campo e a ANP por todo apoio ao longo dos dois últimos anos e auxílio financeiro.

Agradeço a todos os meus colegas do IGC por toda a caminhada e companheirismo, com vocês tudo foi mais fácil. Em especial Pombinha, Juliana, Vitória, Gabi, Ricardo e Magmar. A GeoJr por tudo que me proporcionou e ao Cepege por toda felicidade.

Agradeço a todos os professores do IGC, vocês são os que tornam esse curso tão especial como é.

Agradeço a mim, por não ter desistido nos momentos mais difíceis e perseverado.

RESUMO

Isótopos de Carbono na Investigação da Contaminação de Águas Subterrâneas por Produtos Derivados de Petróleo (TF22/46)

Aluno: Pietro Salomão de Sá

Orientadora: Prof. Dra. Veridiana Teixeira de Souza Martins (IGc-USP)

Co-orientador: Prof. Dr Thiago Luis Felipe Britto (IEE-USP)

A necessidade por água nas grandes metrópoles aumenta proporcionalmente ao crescimento da população mundial, principalmente em épocas de escases de água superficial potável as águas subterrâneas se tornam cada vez mais vitais para o mecanismo urbano atual. A exploração indevida desse recurso aliada com atividades industriais potenciais contaminadoras tornou a investigação ambiental cada vez mais necessitada de métodos mais complexos para conclusão de embates ambientais.

O seguinte trabalho avalia utilização de isótopos de carbono na investigação da contaminação de águas subterrâneas por produtos derivados de petróleo em análise de *bulk* com a utilização de um absorvente composto por um polímero de silício.

A análise de razões isotópicas já é declaradamente aceita e até utilizada em países do hemisfério norte com maior acesso a analisadores elementais e métodos de análise de razões isotópicas. Essas análises ocorrem nos mais diversos setores forenses, como o ramo alimentício, investigações sobre narcóticos, perícia criminal, saneamento e claro, investigações ambientais.

O método avaliado se demonstra eficaz para a identificação das razões isotópicas de carbono em combustíveis derivados do petróleo. Por ter baixo custo associado e rapidez de ensaio, este método pode apresentar uma nova ferramenta de grande auxílio no mercado de investigação ambiental brasileiro. Mercado este que caminha a passos lentos na inserção de análises isotópicas em seu escopo de serviços disponíveis.

ABSTRACT

Carbon Isotopes used in the Investigation of Groundwater Contamination by Petroleum
Products
(TF22/46)

Aluno: Pietro Salomão de Sá

Orientadora: Prof. Dra. Veridiana Teixeira de Souza Martins (IGc-USP)

Co-orientador: Prof. Dr Thiago Luis Felipe Britto (IEE-USP)

The need for water in large cities increases proportionally to the growth of the world population, especially in times of shortages of potable surface water, groundwater becomes increasingly vital for the current urban mechanism. The undue exploitation of this resource, combined with potentially polluting industrial activities, has made environmental investigation increasingly necessary for more complex methods to conclude environmental conflicts.

The following work evaluates the use of carbon isotopes in the investigation of groundwater contamination by petroleum products in bulk analysis using an absorbent composed of a silica polymer.

The analysis of isotopic ratios is already widely accepted and even used in countries in the northern hemisphere with greater access to elemental analyzers and methods of analyzing isotopic ratios. These analyzes occur in the most diverse forensic sectors, such as the food industry, investigations into narcotics, criminal expertise, sanitation and, of course, environmental investigations.

The evaluated method proves to be effective for the identification of carbon isotopic ratios in petroleum-derived fuels. Due to its low associated cost and test speed, this method can present a new tool of great help in the Brazilian environmental research market. This market is moving slowly towards the inclusion of isotopic analyzes in its scope of available services.

SUMÁRIO

<u>AGRADECIMENTOS</u>	II
<u>RESUMO</u>	III
<u>ABSTRACT</u>	IV
<u>1. INTRODUÇÃO</u>	1
<u>2. METAS E OBJETIVOS</u>	4
<u>3. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	5
<u>3.1. CENÁRIO ATUAL DE PUBLICAÇÕES INTERNACIONAIS SOBRE O TEMA</u>	5
<u>3.2. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS</u>	7
<u>3.3 ISÓTOPOS</u>	12
<u>3.3.1. FUNDAMENTOS DE ESTUDOS ISOTÓPICOS E OS ISÓTOPOS DO CARBONO</u>	12
<u>3.3.2. ANÁLISES ISOTÓPICAS</u>	14
<u>3.3.3. ESTUDOS DE CASOS DE CONTAMINAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS COM ISÓTOPOS DE C</u>	16
<u>4. MATERIAIS E MÉTODOS</u>	17
<u>4.1. SIMULAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO</u>	18
<u>4.2. TRABALHO DE CAMPO: COLETA</u>	23
<u>4.3. ANÁLISE LABORATORIAL</u>	27
<u>5. RESULTADOS OBTIDOS</u>	30
<u>6. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</u>	31
<u>7. CONCLUSÕES</u>	36
<u>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	38

1. INTRODUÇÃO

A escassez de água no mundo pode estar ligada tanto a uma demanda maior em relação à oferta, como infraestrutura inadequada ou falta de gestão (UN, 2022). O progresso técnico, científico e econômico, iniciado no século XX, fomentou o aumento da demanda pelos recursos hídricos do Planeta (UN, 2022). As águas subterrâneas tem desempenhado fundamental papel para se minimizar os impactos associados à escassez hídrica e manter os ecossistemas e a vida (Zektser & Everett, 2004). Em áreas urbanas, as águas subterrâneas contribuíram muito para o desenvolvimento das cidades, mas também estão suscetíveis à múltiplas contaminações e em maiores concentrações do que em áreas rurais (Kuroda and Fukushi, 2009). Além do nitrogênio, presente em esgotos, fossas, efluentes industriais, aterros sanitários e outros, há muitas contaminações relacionadas a metais e compostos orgânicos em meios urbanos (Kuroda and Fukushi, 2009).

Em grandes metrópoles como São Paulo o consumo de produtos derivados do petróleo é vital para o funcionamento diário da cidade. Desses usos, se destaca neste momento o consumo de combustíveis em postos de gasolina, que mais comumente é relacionado ao abastecimento de automóveis. Os combustíveis consumidos nestes lugares são derivados do petróleo, que através do refino e diversos outros processos entrega o produto para o consumidor final. Estes produtos podem ser encontrados na forma de gasolina, diesel e entre outros, todos hidrocarbonetos de cadeia complexa.

O Petróleo é um produto composto majoritariamente por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) e Hidrocarbonetos Saturados (SHs) (Liu et al., 2022). Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) são compostos orgânicos semivoláteis (SVOC) e compostos orgânicos hidrofóbicos formados por dois ou mais anéis aromáticos, constituídos de átomos de carbono e hidrogênio (Gao et al., 2018). Os Hidrocarbonetos Saturados (SHs) são compostos orgânicos voláteis (VOC) que possuem somente ligações simples entre os átomos de carbono (Alcanos) (Sethi and Di Molfetta, 2019).

A existência dos derivados de petróleo gerou avanços tecnológicos que redirecionaram rumo da sociedade moderna ao avanço, em contrapartida sua utilização trouxe consigo a liberação dos PAHs e SHs nos solos, corpos d'água e atmosfera. Esses compostos são extremamente nocivos para a saúde, principalmente os PAHs que apresentam contaminações de longa duração e que tem capacidade de se transportar por grandes distâncias desde sua origem, devido sua alta mobilidade (Gao et al., 2018).

A cidade de São Paulo contou e conta com uma alta atividade industrial e uma forte dependência do consumo de combustíveis fósseis, essa concentração do consumo levou que diversas áreas da cidade obtivessem restrições de uso de água, medidas de remediação,

investigações e avaliações de contaminantes e entre outros processos relacionados a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). Devido às intensas atividades relacionadas ao uso de combustíveis fósseis, há casos nos quais não se sabe de fato a origem de um contaminante pois há diversas origens possíveis, desde o próprio armazenamento na própria área avaliada como aporte externo de contaminantes (Rocha and Nishio, 2016). Neste caso, se faz necessário em diversas ocasiões definir com acurácia a real origem do contaminante.

Em geral a identificação dos 16 PAHs (Tabela 1) dos quais são os contaminadores prioritários pela USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) é realizada em valores absolutos a partir da análise química de amostras coletadas nas diferentes matrizes. Portanto, não há distinção característica entre o mesmo composto químico. Em um cenário de uma investigação de alta complexidade onde há possibilidade de aporte externo e atividade poluidora *in situ* não há como afirmar com certeza a origem do contaminante ou até se de fato este ocorre por atividade antrópica.

A caracterização isotópica, dessa forma, se mostra de suma importância para a continuidade do uso de combustíveis fósseis, com a manutenção ambiental e a mitigação dos riscos à saúde (Ya et al., 2022). Há diversas formas de se avaliar e classificar os derivados de petróleo. Neste trabalho será realizada a análise isotópica de carbono a fim de verificar as diferenças e semelhanças dos produtos derivados de petróleo de duas diferentes bandeiras.

Tabela 1: Principais características físicas e químicas dos 16 HPAs prioritários definidos pela USEPA

HPA	Fórmula química	Nº de anéis	Registro CAS	Solubilidade em água	Ponto de fusão (°C)
Acenafteno	C12 H10	3	83-29-9	34	95
Acenaftileno	C12 H8	3	208-96-8	393	92
Antraceno	C14 H10	3	120-12-7	0,05-0,07	2,164
Benzo(a) antraceno	C18 H12	4	56-55-3	001	157
Benzo(a) pireno	C20 H12	5	50-32-8	00,028	1,781
Benzo(b) fluoranteno	C20 H12	5	205-99-2	-----	167
Benzo(g,h,i) perileno	C22 H12	6	191-24-2	00,026	2,783
Benzo (k) fluoranteno	C20 H12	5	207-08-9	-----	2,157
Criseno	C18 H12	4	218-01-9	0,002	2,538
Dibenzo(a,h) antraceno	C22 H14	5	52-70-3	00,005	2,666
Fenantreno	C14 H10	3	85-01-8	1,0-1,3	1,005
Fluoranteno	C16 H10	4	206-44-0	026	1,088
Fluoreno	C13 H10	3	86-73-7	19	115
Indeno (1,2,3- c,d)pireno	C22 H12	6	193-39-5	-----	1,636
Naftaleno	C10 H8	2	91-20-3	32	81
Pireno	C16 H10	4	129-00-00	014	1,504

USEPA=United States Environmental Protection Agency; CAS= Chemical Abstracts Service; HPAs= Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Fonte: (Rocha and Nishio, 2016)

Levando em conta a jurisprudência do Brasil em relação aos passivos ambientais, apesar do proprietário da área ser responsável pela remediação (Viegas, 2016), caso este suspeite que sua posse não é a causadora ou originária natural da contaminação, há respaldo da lei para suaproteção.

Segundo a lei Nº 12.300, de 16 de março de 2006:

“Artigo 16 - Os responsáveis pela degradação ou contaminação de áreas em decorrência de suas atividades econômicas, de acidentes ambientais ou pela disposição de resíduos sólidos, deverão promover a sua recuperação ou remediação em conformidade com procedimentos específicos, estabelecidos em regulamento.”

Nesses termos, do ponto de vista comercial, se demonstra a necessidade de um ambiente, no qual se saiba distinguir com maior precisão a origem de um contaminante, levando em conta que os custos de remediação são extremamente superiores a uma investigação complexa na maioria dos casos. Do ponto de vista ambiental, se caso remediado uma área e não constatado a ocorrência de aporte externo para seu devido tratamento, o risco

a saúde humana ainda estará em perigo iminente. Do ponto de vista tecnológico utilização do método isotópico já se vem provando eficiente na investigação de contaminantes (Teixeira e De Abreu, 2018), a contribuição e incentivo científico em direção ao rigor da preservação do meio ambiente se torna nesta ocasião um dever cívico e não somente acadêmico.

Em tradução, segundo Ya et al (2022):

"A importância da identificação da fonte do PAH é resumida pelos seguintes aspectos: a quantificação de fontes fornece uma base importante para a formulação científica de estratégias e políticas eficazes de remediação de proteção ambiental (Teixeira et al., 2015); (2) como potenciais rastreadores geoquímicos, a identificação da fonte PAH pode ser usada para caracterizar impactos antropogênicos no meio ambiente (Hudson et al., 2008); e (3) distinguir- guiar as fontes de PAHs é de preocupação prática e jurídica. Assim, a identificação de fontes do PAH é frequentemente um objetivo fundamental dos estudos forenses ambientais (Boehm et al., 2018; Stout et al., 2015), especialmente no caso de eventos de poluição ambiental acidental, incluindo derramamentos de óleo, locais industriais contaminados e contaminação de carvão não queimado (Achten & Hofmann, 2009; Short et al., 2007; Yim et al., 2012)."

Em resumo, os pontos apresentados por diversos autores identificam a necessidade de caracterizar os contaminantes por motivações ambientais, forenses, jurídicas, estratégicas e políticas. Nesse âmbito, o trabalho a ser realizado parte de uma premissa literária e necessidade atual de uma contribuição científica em território nacional brasileiro para o suporte dessas motivações.

As implicações ambientais, jurídicas e financeiras numa situação de erro causado por uma incerteza do método de investigação ambiental são infinitas e os danos podem ser irreparáveis. Portanto, se faz necessário a validação de um método mais acessível e próximo da realidade brasileira.

2. METAS E OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é introduzir um método de análise de assinatura isotópica de derivados de petróleo no Centro de Pesquisas em Geocronologia e Geoquímica Isotópica - Laboratório de Isótopos Estáveis – CPGeo – LES. O equipamento de análise elementar acoplado a um espectrômetro de massa, que permite análises isotópicas simultâneas de H, C, N, O e S no mesmo material, trabalha com compostos sólidos. Há a necessidade de adaptar o método com a introdução de um absorvente, para tornar as amostras líquidas viáveis no equipamento. No caso, o método apresenta muita rapidez e valor mais baixo em comparação com métodos que analisam os isótopos de cada elemento em

separado.

Para que o trabalho cumpra seu objetivo, é necessário que as amostras coletadas de derivados de petróleo apresentem valores compatíveis com a literatura, isso permitirá aferir a qualidade e confiabilidade do método. Portanto, outro objetivo deste trabalho é comparar os resultados obtidos com dados existentes na literatura.

Essa análise propõe contribuir com as futuras investigações que podem se beneficiar da implementação do método em território nacional, permitindo gerar dados, discussões e argumentações em consonância com o avanço das tecnologias dos setores ambientais. Além de discutir a viabilidade do método como ferramenta para diferenciar produtos derivados de petróleo.

Além de permitir mais uma ferramenta para o setor ambiental, a introdução do uso de absorventes químicos dentro do laboratório tem um benefício que amplia os horizontes deste trabalho. A utilização desses absorventes também é realizada em diversas outras análises de inúmeras outras áreas do conhecimento, como o ramo alimentício com a análise de vinhos, a análise isotópica de solos betuminosos para avaliação de origem, a avaliação forense de derramamento de petróleo em água do mar, estudos de algas e entre diversos outras áreas que podem beneficiar tanto o laboratório, como toda a comunidade acadêmica interna ou externa à Universidade de São Paulo.

3. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cenário atual de publicações internacionais sobre o tema

As análises isotópicas de carbono se demonstram um meio seguro para caracterizar e definir origens de derivados do petróleo, como demonstrado em Gao et al. (2018), Liu et al. (2022) e Ya et al. (2022), entre diversas outras grandes contribuições. Foi feita uma pesquisa detalhada realizada na plataforma "Scopus". As palavras chave utilizadas nesta pesquisa apresentam a seguinte sintaxe: ""Isotopic signatures" OR "Fingerprint analysis" OR "stable carbon isotopic signatures" AND "Source identification" AND "PAHs" OR "polycyclic aromatic hydrocarbons" OR "petroleum hydrocarbons"" onde a função "OR" define substitutos e sinônimos de um termo a ser procurado e a função "AND" define um termo adicional inserido na busca.

A pesquisa retornou 234 documentos relacionados diretamente ao tema, destes montantes são apresentadas as características nas figuras 1 a 3. Nota-se que a quantidade de publicações que mencionam os termos procurados vem aumentando significativamente desde 2016 (Figura 2). Só em 2021 foram mais de 40 publicações sobre o tema. A maior parte

dos trabalhos foi publicado por instituições e equipes chinesas (Figuras 1). A maior parte dos trabalhos está ligada à área ambiental (42,3%) e Terra e Planetas (18,6%), conforme indicado pelo gráfico da figura 3..

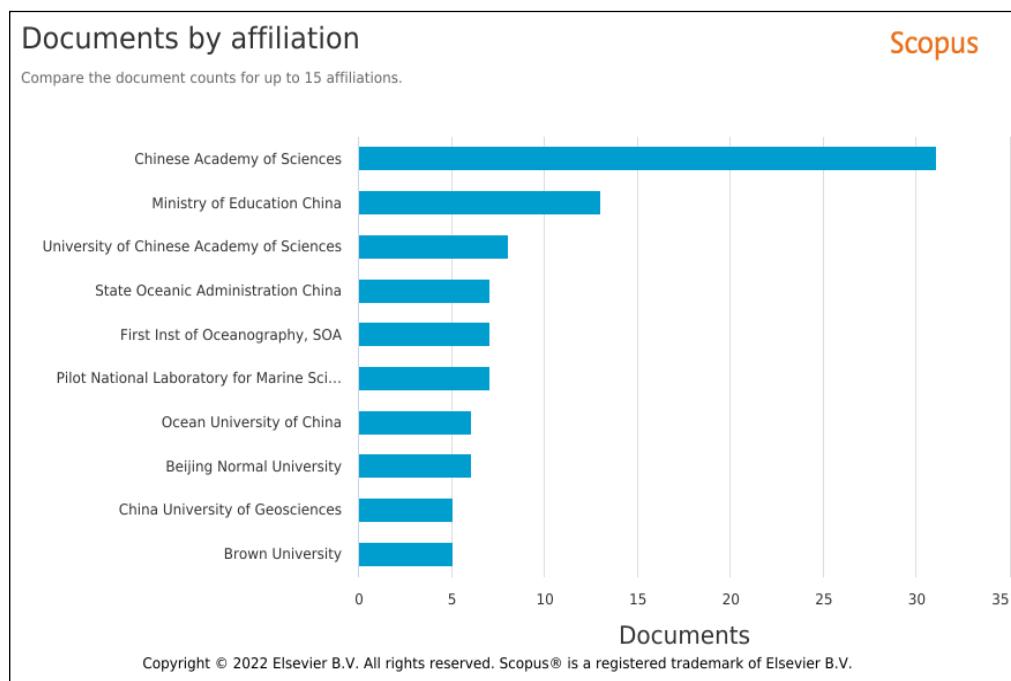


Figura 01: Documentos por instituições (SCOPUS, 2022).

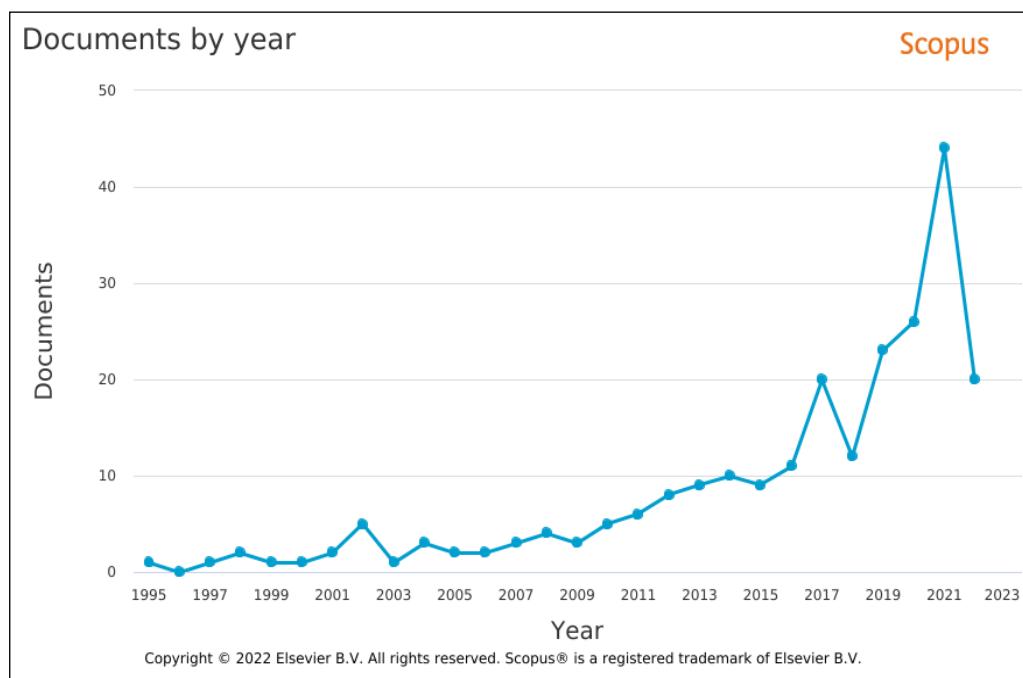


Figura 02: Documentos por ano de publicação (SCOPUS, 2022).

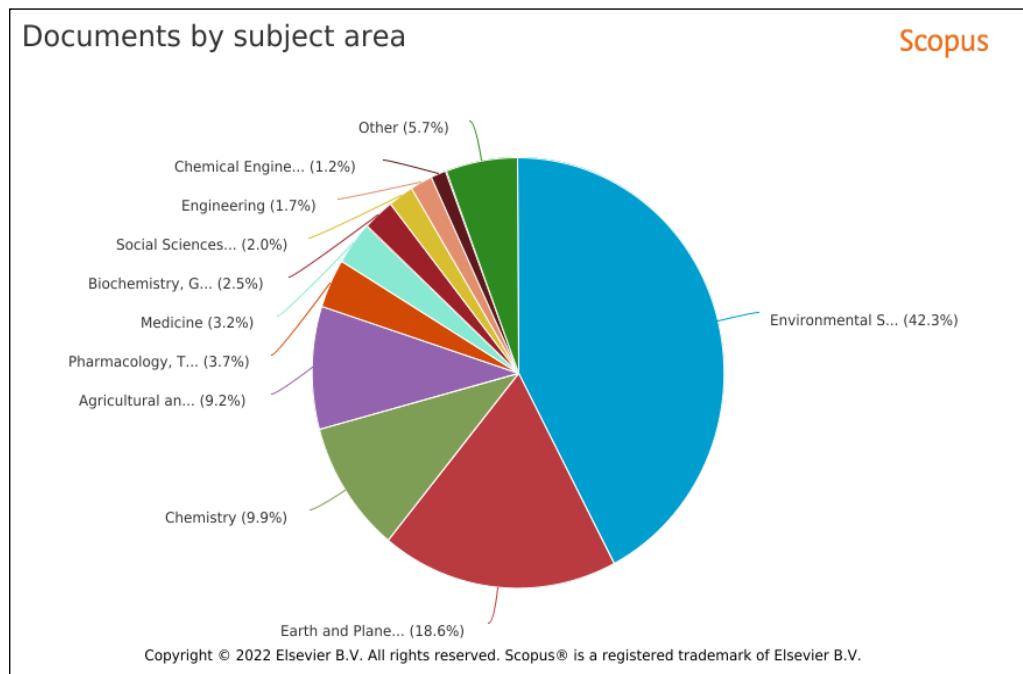


Figura 03: Documentos por área de estudo (SCOPUS, 2022).

3.2. Contaminação de Águas Subterrâneas

A água é um recurso essencial para a manutenção da vida e do Planeta Terra. A grande maioria da água no planeta é concentrada no mar (97%). Dos 3% restantes, , apenas 0,3% corresponde à água superficial e 30% à água subterrânea. A água subterrânea representa 0,9% de toda a água no planeta e contribui significativamente como fonte no mundo todo. Estima-se, segundo McDonald et al (2014), que 4 em 5 cidades utilizam 78% de seu consumo em águas superficiais e cerca dos restantes 20% são provindos de águas subterrâneas. Todos os dias são utilizados 1.219,8 bilhões de litros de água superficial e 292.6 bilhões de litros de água subterrânea, esta é a quantidade de água potável utilizada diariamente no planeta (The Groundwater Association and Mullen, 2022).

Segundo Hassan Omer (2020), para a água ser considerada potável ela deve:

- Ser incolor e deve apresentar grau 0 em qualquer escala de cor.
- Não ser boa condutora de eletricidade.
- Ser inodoro.
- Ser neutra e ter PH próximo de 7.0 em temperatura ambiente.
- Obter quantidade de minerais dentro dos limites de potabilidade.
- Além de não conter nenhum contaminante natural ou não, sendo os mais comuns: agentes infeciosos, bactérias, vírus, metais pesados, compostos orgânicos e inorgânicos e entre muitos outros.

A água pode ser contaminada por meios antrópicos e/ou naturais, ambos podem inviabilizar o consumo e tornar a água um perigo à saúde humana.

Dos meios antrópicos mais comuns a contaminação se dá por: i) vazamentos na rede de esgoto (canos rompidos); ii) lixo de materiais perigosos (Hospitalares, farmacêuticos, industriais e etc.); iii) aterros sanitários; iv) pesticidas e; v) armazenamento inadequado de produtos contaminantes, como gasolina, óleos, produtos químicos e etc. Desses citados, todos são produtos relacionados a atividades antrópicas, porém há fontes naturais de contaminação envolvendo o próprio ciclo hidrológico e as rochas com as quais a água interage, que podem conter minerais com elementos nocivos à saúde, quando em quantidades elevadas, como o chumbo, o cromo hexavalente, o flúor, entre outros (Groundwater Foundation, 2022).

A água subterrânea pode ser afetada pela percolação dos fluídos contaminantes. O meio que a águas subterrâneas existem são os sedimentos e rochas que obtenham saturação de 100% de seus poros em estado saturado. No caso, quando um contaminante natural ou não entra em contato com as camadas que apresentem nível d'água e espaço não confinado de baixa permeabilidade, pode ocorrer a contaminação e percolação para outros ambientes que estejam conectados com o aquífero correspondente (Groundwater Foundation, 2022).

O consumo de águas contaminadas pode levar a diversas doenças, a curto prazo pode gerar envenenamento, hepatite, desinteria e entre outros. A longo prazo o consumo de água contaminada pode levar a diversos tipos de câncer e eventualmente a morte (Groundwater Foundation, 2022).

Há dependência das grandes cidades acerca do consumo de águas subterrâneas, porém as atividades desenvolvidas nessas áreas podem ser justamente um dos grandes causadores de contaminação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos (Sethi and Di Molfetta, 2019).

Além da água subterrânea ser uma importante fonte de água para o consumo humano, a sua utilização é declaradamente vital para diversos pilares da sociedade, como o agronegócio, agropecuária, atividades industriais e utilização residencial. Devido ao aumento da necessidade no consumo de água potável guiado pelo aumento da população, decresceu proporcionalmente a qualidade da água e aumentou a contaminação do meio subterrâneo (Motlagh et al., 2020). Para se extrair a água subterrânea se faz necessário o acesso de aparelhos até o nível de água do aquífero, que por si só já expõe a água em profundidade a contaminantes da superfície. Esse processo é intensificado em prática artesanais de retirada de água subterrânea (Kuroda and Fukushi, 2009). Outra forma de contaminar a água subterrânea é através da exposição de contaminantes no solo que podem ser levados até o aquífero através da infiltração da água de chuva ou outras águas superficiais.

Segundo a World Health Organization, 2022:

- 2 bilhões de pessoas vivem em países que passam por estresse hídrico
- 2 bilhões de pessoas ingerem água de fontes contaminadas por fezes
- Apesar dos contaminantes mais preocupantes serem arsênico, flúor ou nitrato, contaminantes emergentes como produtos farmacêuticos, pesticidas, substâncias per e polifluoroalquil (PFASs) e microplásticos estão gerando preocupações
- Água é essencial para a manutenção da higiene humana, que é uma medida fundamental para prevenir doenças diarreicas, infecções respiratórias agudas e entre outras.
- Água potável contaminada microbiologicamente pode transmitir doenças como diarréia, cólera, disenteria, febre tifóide e poliomielite e estima-se que cause 485.000 mortes por ano por diarréia.

Portanto é de extrema importância identificar fontes de contaminação que provenham de contaminação para fontes de águas e em seguida remedia-las de acordo com normativa local ou que a torne segura para saúde humana.

O trabalho de uma remediação, e seus custos passam por identificar os responsáveis, bem como a sua fonte, para assim poder ter um plano adequado de remediação. As etapas de diagnóstico ambiental que avaliam a contaminação das águas contaminadas vêm com a instalação de poços de monitoramento, estes servem para coletar água do aquífero alvo. No caso de os resultados laboratoriais apresentarem valores de contaminação acima dos valores orientadores da CETESB, novos poços de monitoramento serão planejados para a definição da pluma de contaminação do composto contaminante (CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2017). Portanto este processo pode levar tempo e muito investimento, logo o auxílio de novas técnicas nas quais se identifique com maior assertividade a fonte de contaminação facilitará as campanhas de investigação ambiental e a futura remediação da área contaminada.

O petróleo segundo Cornford (2004) é o óleo formado pela decomposição de matéria orgânica durante milhões de anos dentro dos poros e vazios de uma rocha sedimentar (Roonwal, 1986).

A cadeia produtiva do petróleo (Figura 04) está segmentada em quatro grandes grupos: Exploração, Refino, Indústria Petroquímica e Indústria de Transformação. Os produtos extraídos nos quatro grandes grupos são: i) Exploração - Líquidos de Gás Natural, Etano e Propano e Petróleo; ii) Refino - Gasolina, Óleo Diesel, Querosene, Bunker e Nafta; iii)

Indústria Petroquímica - Produção de Olefinas e Aromáticos (Olefinas, Eteno e Propeno, Aromáticos e P-xileno) e Produção de Polímeros (Polietileno, Polipropileno, Estireno/OS, PTA/PET e AA/SAP); Indústria de Transformação - Embalagens, Filmes, Componentes automotivos, Fios, Tubos, Cabos, Eletrodomésticos e Fibras (SEBRAE, 2021).

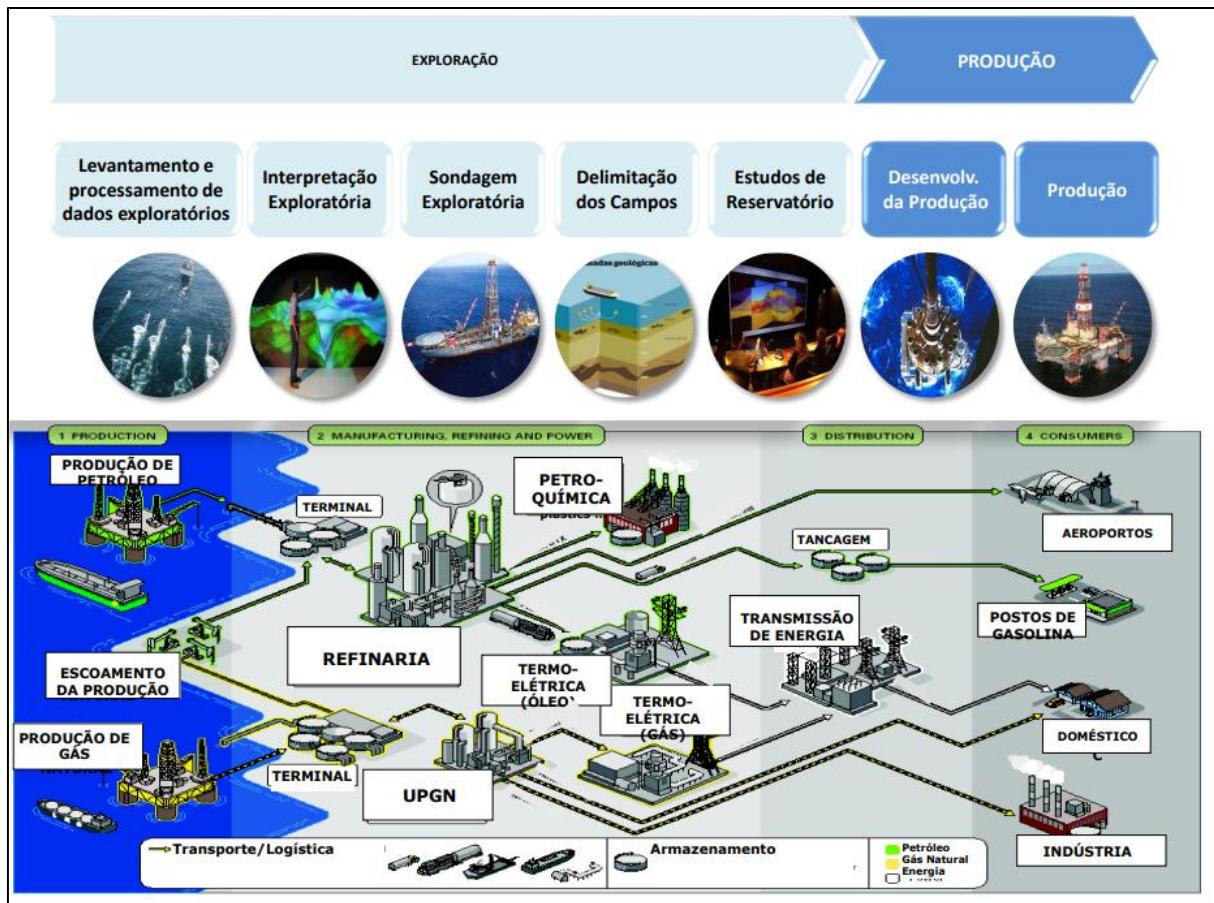


Figura 04: Cadeia produtiva do petróleo (SEBRAE, 2014)

Os métodos de prospecção são aqueles que envolvem a pesquisa, procura e descoberta de reservas de hidrocarboneto. Esses servem para prover estudos de avaliação de potencial de reservas explotáveis. Os métodos geofísicos são responsáveis para mapear em subsuperfície as anomalias de reserva que destoam de forma composicional da litologia local. Após a determinação de pontos de interesse são iniciadas as etapas de avaliação exploratória e dimensionamento da reserva com perfuração de estudos exploratórios (Frank Jahn, 2008).

Estes estudos norteiam economicamente os investimentos e decisões a exploração, em eventual investimento para criação de uma área de exploração, será necessário a instalação de uma estrutura complexa que permitirá extrair o petróleo e o gás (Roonwal, 1986).

A extração do petróleo e gás da camada que armadilha os hidrocarbonetos é acessada de forma a gerar diversos riscos associados a engenharia de construção da plataforma

extratora. Caso haja qualquer mal funcionamento estrutural dos diversos revestimentos que impedem o vazamento do conteúdo extraído, pode-se ocasionar dispersão do hidrocarboneto para outras camadas mais superficiais ou até mesmo em contato corpos hídricos subsuperficiais e/ou superficiais, podendo ainda poluir e contaminar o ar em caso de vazamento à atmosfera (Dayal and Mani, 2017).

A situação expressa de contaminação aborda a contaminação de hidrocarbonetos em somente uma etapa do processo. Há ainda a etapa de distribuição em gasodutos, navios, oleodutos e entre outros que estão sempre sujeitos a vazar petróleo e derivados de petróleo no processo de transporte. Nas áreas urbanas onde a concentração de veículos tende a ser maior, o risco de contaminação por derivados de petróleo aumenta. Esse aumento pode ser justificado pela presença de diversos postos comerciais de derivados de petróleo e outros hidrocarbonetos que os armazenam em profundidade. Para se armazenar em subsuperfície produtos como gasolina e diesel se faz necessário a presença de tanques com parâmetros de estanqueidade em ótimo estado para garantir que não polua a área ao redor (Frank Jahn, 2008).

O documentário Gasland, de Swimmer (2015), denuncia a contaminação de gás natural nos Estados Unidos, em áreas de exploração do gás natural de folhelho. Este é um dos casos mais midiáticos, pois as consequências da contaminação afetaram diretamente milhares de pessoas de forma muito evidente. Um dos ocorridos mais famosos envolve uma torneira residencial na qual a água liberada era inflamável, isto poderia ser um suposto evento de contaminação sendo a principal responsável a etapa de extração do gás. A retirada de gás de camadas como o folhelho envolve o processo de fraturamento hidráulico, que promove a inserção de líquidos em alta pressão para gerar fraturas na rocha e liberar o gás natural. Porém, o processo pode vir com ativação de fraturas entre camadas e assim conectar uma camada rica em hidrocarbonetos com um aquífero mais superficial. No caso, famílias perderam o acesso a água potável de torneira e algumas ficaram doentes pela ingestão de água contaminada.

Os riscos da ingestão desses resíduos em água é um risco associado a toda essa cadeia de produção. Há risco à saúde humana principalmente em operações que não funcionam com todos os rigores normativos de manutenção dos equipamentos de distribuição e armazenamento. As investigações ambientais exigidas por lei podem apresentar custos elevados e possuem um tempo de execução que aumenta conforme a sua complexidade (Rocha and Nishio, 2016). Porém são ferramentas importantes do Licenciamento Ambiental e garantem o cumprimento das normas e leis ambientais.

3.3 Isótopos

3.3.1. Fundamentos de Estudos Isotópicos e os Isótopos do Carbono

As tecnologias investigativas avançam rumo a simplificação desse aparato tradicional de investigação ambiental que necessita esforço exacerbado de efetivo humano. A definição de uma fonte de contaminação é definida através da construção de um modelo hidrogeológico do aquífero afetado e da pluma do contaminante. Definir o causador da contaminação é de extrema importância para a remediação ambiental da área (Sethi and Di Molfetta, 2019).

Umas das grandes contribuições para a investigação ambiental foi relacionada a inserção de estudos isotópicos. De acordo com Kaplan et al. (1997), a utilização da geoquímica como ferramenta de investigação ambiental forense é reconhecidamente eficaz para definir fontes de contaminação relacionada a petróleo. Em um de seus experimentos, demonstrou a capacidade de identificar o responsável pela contaminação de uma área dentre dois postos de gasolina potenciais contaminadores. Esses dados foram cruzados com os resultados das amostras de água e a razão isotópica de isótopos estáveis de carbono e hidrogênio. A interpretação final indicou o real contaminador, com os dados isotópicos como alicerce do argumento.

Segundo Stotler (2021), isótopos são átomos de um elemento químico que apresentam quantidade de prótons igual e massas diferentes. Dentro desta classe são encontrados isótopos radioativos que passam pelo processo de decaimento, ou seja, emitem radioatividade que provoca a conversão do elemento pai no elemento filho. Além dos radioativos, existem os isótopos estáveis que não apresentam decaimento e são comumente expressas em unidades de delta (δ) por mil (‰) em razões absolutas de valores conhecidos (padrão) e aqueles medidos na amostra.

A expressão dessa relação é definida por:

$$\delta R\% = \frac{R_{Medido} - R_{Padrão}}{R_{Padrão}} \times 1000$$

RMedido= Razão isotópica absoluta medida na amostra.

RPadrão= Razão isotópica absoluta medida no padrão.

A abundância dos materiais para definir a razão isotópica é realizada através de padrões internacionais e pode ser observado os valores dos elementos mais recorrentes no contexto de análises ambientais na tabela 01.

Tabela 01: Padrões internacionais para valores das razões isotópica (Teixeira e De Abreu, 2018).

Elemento	Isótopo	Abundância relativa (%)	Padrão Internacional*	Razão isotópica do material de referência
Hidrogênio (H)	¹ H ² H	99,984 0,0156	VSMOW	² H/ ¹ H = 0,00015576
Carbono (C)	¹² C	98,892	VPDB	¹³ C/ ¹² C = 0,011237214
	¹³ C	1,108		
Nitrogênio (N)	¹⁴ N	99,635	AIR	¹⁵ N/ ¹⁴ N = 0,0036765
	¹⁵ N	0,365		
Oxigênio (O)	¹⁶ O	99,759	VPDB ou VSMOW	¹⁸ O/ ¹⁶ O = 0,0020671
	¹⁸ O	0,0204		¹⁸ O/ ¹⁶ O = 0,0020052
Cloro (Cl)	³⁵ Cl	75,76	SMOC	³⁷ Cl/ ³⁵ Cl = 0,324
	³⁷ Cl	24,24		

*VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), VPDB (Vienna PeeDee Belemnite), AIR (Atmospheric Nitrogen), SMOC (Standard Mean Ocean Chloride). Modificado de Teixeira e De Abreu (2018).

Uma molécula de água (H_2O) pode conter diferentes combinações isotópicas formando a mesma molécula, por exemplo, a de ocorrência mais abundante na natureza seria a molécula $1\text{H}_2^{16}\text{O}$ e a menos abundante a $2\text{H}_2^{18}\text{O}$. Estes não diferem somente em massa, porém em todas as outras propriedades físicas como ponto de fusão, densidade, pressão de vapor e entre outros. Essas diferenças ocasionam ligações mais fortes ou mais fracas. Quando um evento de troca de fases ocorre, é possível ter diferentes comportamentos com as 9 combinações possíveis da água, por exemplo, com moléculas mais leves e pesadas se concentrando preferencialmente em diferentes lados da equação. Essa observação é identificada como o processo de fracionamento isotópico (Stotler, 2021).

Os isótopos se mostram aliados à investigação ambiental, podendo auxiliar na diferenciação de fontes de contaminação. No estudo de Kaplan et al. (1997) a análise de razões isotópicas de hidrogênio ($2\text{H}/1\text{H}$) e carbono ($13\text{C}/12\text{C}$) dos alvos foram usados para servir como um rastreador de fonte de contaminação de gasolinhas comerciais .

Há dois modos de se analisar os isótopos de compostos orgânicos, ou analisando os isótopos do composto integralmente (Bulk), ou extraindo as diferentes fases orgânicas deste composto (CSIA). As amostras bulk são comumente analisadas em um analisador elementar acoplados de um espectrômetro de massas para determinação de $\delta^{2\text{H}}$ via pirólise (EA-P-IRMS) e $\delta^{13\text{C}}$ e $\delta^{34\text{S}}$ via combustão (EA-C-IRMS) (Cuchet et al., 2021). Já o método CSIA – Compound Specific Isotope Analysis (Análise Isotópica de Composto Específico), consegue identificar as assinaturas isotópicas de cada fase do composto orgânico que compõe a amostra. Apesar do método ser amplamente aprovado e já utilizado comercialmente em diversos países, há dificuldade de acesso para este equipamento no Brasil, para este uso comercial (Teixeira e De Abreu, 2018).

3.3.2. *Análises isotópicas*

Segundo Elsner et al. (2012), para a investigação forense ambiental, o método CSIA é de grande uso e benefício, porém há desvantagens em relação a padronização do método em diferentes laboratórios. O CSIA é um método com barreiras, dentre elas de disponibilidade e financeira, entre outras relacionadas a condicionamento das amostras.

Para identificar as razões isotópicas dos alvos é primeiro necessário entender a necessidade do estudo. Para as amostras que não há separação e caracterização dos compostos químicos ao qual o isótopo pertence, essas são chamadas de amostras bulk. Essas amostras são comumente analisadas em um analisador elementais acoplados de um espectrômetro de massas para determinação de $\delta^{2\text{H}}$ via pirólise (EA-P-IRMS) e $\delta^{13\text{C}}$ e $\delta^{34\text{S}}$ via combustão (EA-C-IRMS) (Cuchet et al., 2021).

Para os casos que necessitam da diferenciação de compostos, o método adequado é o CSIA – Compound Specific Isotope Analysis (Análise Isotópica de Composto Específico), este consegue identificar as variações isotópicas presentes nos elementos químicos que compõe a amostra. Apesar do método ser amplamente aprovado e já utilizado comercialmente em diversos países desenvolvidos em investigações ambientais, há dificuldade de acesso para este equipamento ainda no Brasil para este uso comercial (Teixeira e De Abreu, 2018).

Nesse contexto, como demonstrado em trabalhos como Teixeira and De Abreu, 2018 e Hunkeler et al., 2008, a utilização de CSIA consegue com grande grau de acurácia definir diferentes fontes de contaminação. Entretanto, a utilização do método se restringe também a nações com recursos tecnológicos além da realidade brasileira acadêmica e do mercado da perícia ambiental (Teixeira e De Abreu, 2018).

Em relação as razões isotópicas de ^{13}C , assim como a definição de fontes de

contaminação por avaliação da abundância de ^{14}C (Gao et al., 2018; Ya et al., 2022).

Table 1. Sources of PAHs and their classification according to thermodynamics, human activities, and ^{14}C abundance (x = affirmative).

Potential sources of PAHs	Thermodynamics			Human activities		^{14}C abundance	
	Pyrogenic	Petrogenic	Biogenic	Natural source	Anthropogenic source	Fossil source	Biomass source
Grass, straw, wood combustion	x			x	x		x
Coal combustion (coke plant, residential cooking and heating, coal gas plant)	x			x	x	x	
Petroleum and gas combustion	x			x	x	x	
Vehicle exhaust (gasoline and diesel vehicles)	x				x	x	
Aircraft and ship exhaust	x				x	x	
Petroleum exploration/oil spill, raw coal exploration		x		x	x	x	
Degradation of vegetative organic substances by plants, algae, and microorganisms				x		x	x

Table 2. Compilation of reference values of $\delta^{13}\text{C}$ (\textperthousand) for biogenic bulk C, petrogenic PAHs, natural pyrogenic PAHs, and anthropogenic pyrogenic PAHs (O'Malley et al., 1994, 1997; McRae et al., 1998; McRae et al., 1999; Saber et al., 2005; Skrzypek et al., 2008; Bosch et al., 2015).

Biogenic bulk C	Petrogenic PAHs					Natural Pyrogenic PAHs		Anthropogenic pyrogenic PAHs		
	C ₄ and CAM plants	Mixed plants	C ₃ plants	Creosote	Coal	MGP tar	Biomass low temperature burning	Biomass	Liquid fossil fuel	Solid fuel
-10 to -23	-20 to -29	-24 to -33	-20 to -27	-23 to -26	-25 to -29		-15 to -29	-16 to -37	-18 to -30	-22 to -26
-25 (mostly C ₃ plants)							-27	-26 (mostly C ₃ plants)		-29

Figura 05: Tabelas demonstrando a utilização de PAHs para definição de origem extraído de Ya et al.(2022) e Gao et al.(2018), respectivamente.

Na Figura 05 é possível observar também o intervalo de valores no qual o combustíveis devem estar, estes apresentam razão isotópica de carbono entre -18 e -30, este intervalo também pode ser encontrada em diversas outras fontes como em Kaplan et al., 1997; Gao et al., 2018; Teixeira e De Abreu, 2018; Wang et al., 2018; Liu et al., 2022; Ya et al., 2022 e entre diversos outros.

As coletas de amostras no contexto de perícia ambiental são realizadas em poços de monitoramento para matriz água. Poços de monitoramento (Figura 06) são estruturas permanentes que permitem acesso a aquíferos, através dos filtros instalados na profundidade que se quer monitorar. A facilidade de coleta resultante permite um monitoramento de longo prazo para condições de contaminação na água e estudos de perícia ambiental (CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2017).

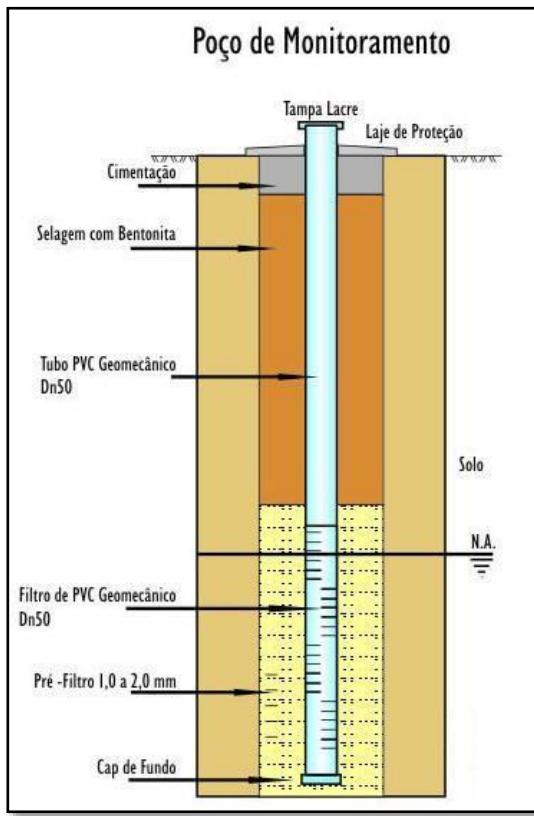


Figura 06: Poço de monitoramento. Fonte: Invest GEO.

3.3.3. Estudos de casos de contaminação de combustíveis com isótopos de C

Umas das grandes contribuições para a investigação ambiental foi relacionada a inserção de estudos isotópicos como ferramenta para auxílio das campanhas. De acordo com Kaplan et al. (1997), a utilização da geoquímica como ferramenta forense em investigações ambientais é reconhecidamente eficaz para definir fontes de contaminação relacionada a petróleo. Em um de seus experimentos, demonstrou a capacidade de identificar o responsável pela contaminação dentre dois postos de gasolina potenciais contaminadores. Esses dados foram cruzados com os resultados das amostras de água, o resultante dos dados comparava a razão isotópica de isótopos estáveis de carbono e hidrogênio. A interpretação final indicaou o real contaminador com os dados isotópicos como alicerce do argumento.

Por outro lado Wang et al., 2018 identificou que suas amostras de solo apresentavam valores abaixo do valor de referência da razão isotópica do petróleo das áreas de extração do petróleo. Sua investigação permitiu definir através dos valores de delta de carbono que o petróleo das áreas de exploração tinham conexão com a contaminação dos solos adjacentes que, mesmo com a diferença nos valores, permitiram identificar a assinatura da fonte avaliando a biodegradação do contaminante em relação ao tempo de disposição e com a análise por compostos específicos.

Coffin e Mueller (2020), utilizaram a análise isotópica de carbono, $\delta^{13}\text{C}$ e a

concentração de ^{14}C , para definir a origem da produção de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) em áreas de esgoto. A presença do isótopo estável iria indicar influência de degradação do petróleo para a geração dos gases citados. Enquanto o isótopo radiativa ^{14}C indica a presença de carbono mais recente na geração dos gases do esgoto, como CO_2 proveniente de fontes marítimas ou por geração de fitoplânctons.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o início dos trabalhos, foi feito um levantamento bibliográfico em que se definiu abordagens e adaptações para a verificação do método avaliado. Com a estrutura primária do experimento, foi possível programar e realizar as etapas seguintes de campo para a coleta das amostras alvo. Em virtude do laboratório, não foi possível realizar tudo que se poderia, que seria de grande uso para interpretação final. Porém, foi necessário se ater a um cenário mais realista de análise devido a quebra de equipamento, indisponibilidade de funções e atrasos expressivos para utilização do espaço do laboratório.

Para a etapa de campo foi necessário a utilização de materiais aprovados pelo INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia) para a coleta dentro das normas dos combustíveis. As amostras foram levadas para os laboratórios do IGC-USP, onde ocorreram as etapas de preparação de amostras e início das análises.

Para o levantamento dos dados disponíveis nos órgãos ambientais e públicos e a abordagem intelectual do trabalho, também foram considerados os procedimentos comuns de diagnósticos ambientais, utilizados no mercado de consultoria ambiental, como a utilização dos dados públicos contidos no sites do Geosampa, Datageo, Cetesb e prefeitura de São Paulo. Estes procedimentos seguem as instruções da decisão de diretoria nº 038/2017/c, de 07 fevereiro de 2017, está dispõe a aprovação do:

“Procedimento para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas”, da revisão do “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas” e estabelece “Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, em função da publicação da Lei Estadual nº 13.577/2009 e seu Regulamento, aprovado por meio do Decreto nº 59.263/2013, e dá outras providências.”

Esta direção de diretoria norteia os principais componentes necessários para concluir cada uma das etapas de gerenciamento de áreas contaminadas, assim como os métodos, orientações e obrigações do conteúdo dos relatórios. Para dar crivo e contato com a realidade de qual mercado mais irá se beneficiar com o conteúdo deste trabalho, foram considerados alguns desses procedimentos para nortear a escolha dos pontos de interesse e coleta do material.

A caracterização da assinatura isotópica dos diferentes combustíveis de uma mesma

região também discutirá se a semelhança ou diferença isotópica entre os alvos permite definir um padrão isotópico. Portanto, espera-se definir e validar uma metodologia laboratorial de baixo custo para auxiliar investigações ambientais complexas que se julgue haver incerteza de geração de contaminantes de distintas fontes.

4.1. Simulação de Contaminação

O cenário hipotético foi desenhado considerando condições de contaminação que poderiam ocorrer em situações com extensão de realidade. Para isso, parâmetros de locais contaminados determinados pela “DECISÃO DE DIRETORIA Nº 038/2017/C, DE 07 FEVEREIRO DE 2017” (CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2017), que define os procedimentos para proteção contra a contaminação das matrizes solo, água e ar.

A partir dessas orientações, três postos de gasolina foram escolhidos para serem coletadas as amostras de combustíveis e água de seus poços de monitoramento.

Quando há uma área considerada declaradamente contaminada pela CETESB, há possibilidade do material contaminante ser transportado por via subterrânea. Esse fenômeno pode alcançar externamente outras áreas ao redor de 500 metros (CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2017). Levando em conta esses parâmetros, foi encontrado uma área onde há diversos postos, sendo um deles declaradamente contaminado. A declividade e posteriormente o fluxo subterrâneo inferido também foi considerado para haver a real possibilidade de contaminação entre os postos avaliados (Figura 07).



Figura 07: Planta de localização dos postos de gasolina definidos (Pontos amarelos).

Em consulta ao GeoSampa, foi possível observar que o fluxo subterrâneo inferido segue a direção NE-SW e todos os três postos ficam próximos à cota de 724 metros (Figura 8 e 9). Dessa forma, foi possível definir os alvos para a coleta das amostras de combustíveis e água dos poços de monitoramento presentes nos postos de diferentes bandeiras.

Mapa de Postos de Gasolina



Escala:

5154



[Link: http://geosampa.prefeitura.sp.gov.br/PaginasPublicas/_SBC.aspx?id=88736](http://geosampa.prefeitura.sp.gov.br/PaginasPublicas/_SBC.aspx?id=88736)

Data e Hora: 20/11/2022 19:59:46

Legendas

Político-Administrativo

Municípios do Estado de São Paulo Curva Mestra

- DIMSAMUNICÍPIOS
- HIDROGRAFIA
- LOGRADOUROS
- SUBPREFEITURAS
- DISTRITOS
- QUADRAS MÁRIAS

Figura 08: Curvas topográficas e postos de gasolina (Geosampa, 2022).

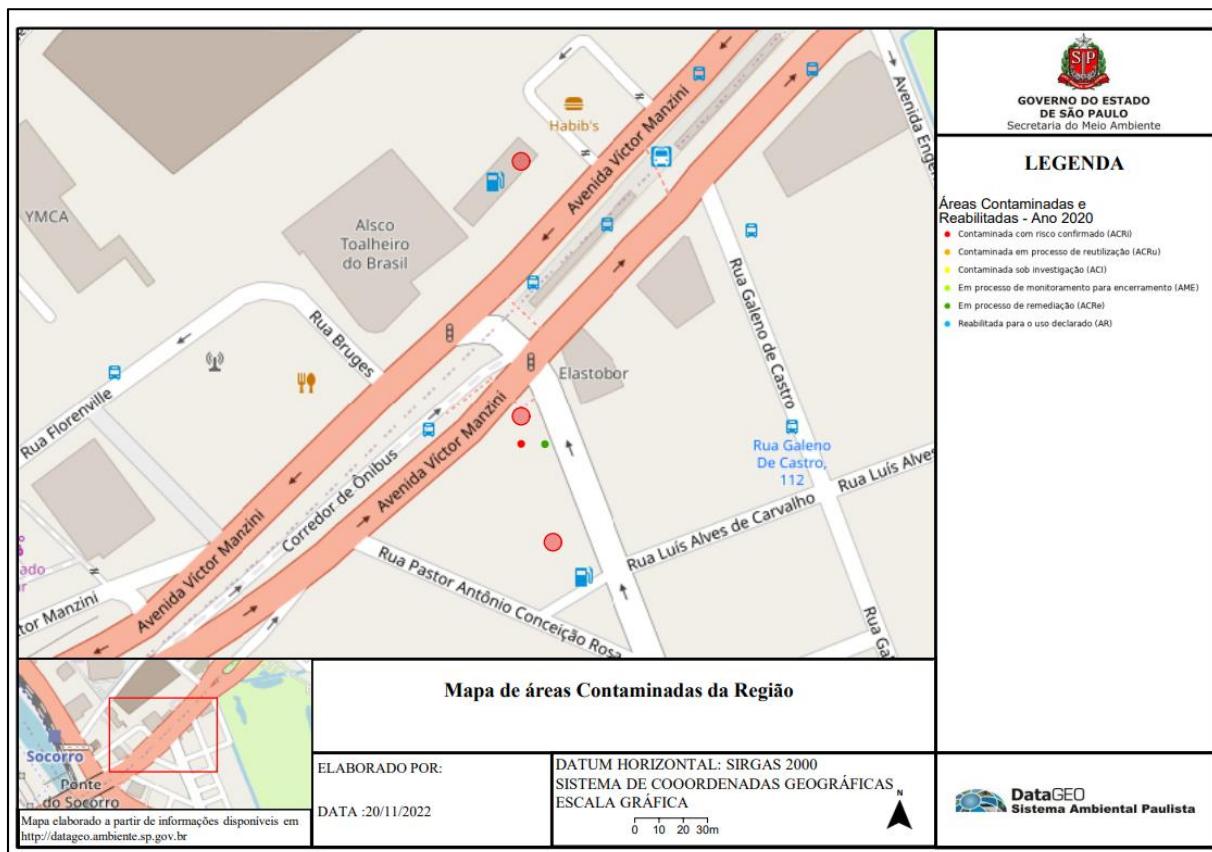


Figura 09: Localização e informação de contaminação dos postos de combustível escolhidos (DATAGEO, 2022).

Levando em conta que o posto de gasolina (AUTO POSTO JURUBATUBA LTDA), localizado no número 419 da Av. Victor Manzini, apresenta-se como área contaminada em remediação, provavelmente sua água subterrânea ainda se encontra contaminada. Para verificar os parâmetros da contaminação foi consultada a ficha de cadastro de passivos ambientais da CETESB (Figura 10) do empreendimento.

<i>Áreas Cadastradas no Estado de São Paulo</i>																																																																																
AUTO POSTO JURUBATUBA LTDA. AV. VITOR MANZINI 419 - JURUBATUBA - CEP: 4745060 - SÃO PAULO Atividade <input type="checkbox"/> indústria <input type="checkbox"/> comércio <input checked="" type="checkbox"/> posto de combustível <input type="checkbox"/> resíduo <input type="checkbox"/> acidentes <input type="checkbox"/> agricultura <input type="checkbox"/> desconhecida Coordenadas (m): fuso 23 DATUM WGS84 UTM_E 325.887,00 UTM_N 7.381.983,00 Classificação em processo de remediação (ACRe) <input type="checkbox"/> reutilização Etapas do gerenciamento																																																																																
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> <input type="checkbox"/> avaliação da ocorrência <input type="checkbox"/> medidas para eliminação de vazamento <input checked="" type="checkbox"/> investigação confirmatória <input checked="" type="checkbox"/> investigação detalhada e plano de intervenção <input checked="" type="checkbox"/> remediação com monitoramento da eficiência e eficácia <input type="checkbox"/> monitoramento para encerramento </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> <input type="checkbox"/> avaliação preliminar <input type="checkbox"/> investigação confirmatória <input type="checkbox"/> investigação detalhada <input type="checkbox"/> avaliação de risco <input type="checkbox"/> plano de intervenção <input type="checkbox"/> projeto de remediação <input type="checkbox"/> remediação com monitoramento da eficiência e eficácia <input type="checkbox"/> monitoramento para encerramento </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> <input checked="" type="checkbox"/> armazenagem <input type="checkbox"/> produção <input type="checkbox"/> manutenção <input type="checkbox"/> emissões atmosféricas <input type="checkbox"/> tratamento de efluentes <input type="checkbox"/> descarte disposição <input type="checkbox"/> infiltração <input type="checkbox"/> acidentes <input type="checkbox"/> desconhecida </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> Meios impactados <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 30%;">Meio impactado</th> <th colspan="2" style="text-align: center;">Propriedade</th> </tr> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">Dentro</th> <th style="text-align: center;">Fora</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>solo superficial</td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>subsolo</td> <td style="text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>água superficiais</td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>água subterrânea</td> <td style="text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>sedimentos</td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>ar</td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>biota</td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> </tbody> </table> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 10px;"> <input type="checkbox"/> existência de fase livre <input type="checkbox"/> existência de POPs </div> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> Medidas emergenciais <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> isolamento da área (proibição de acesso à área) <input type="checkbox"/> ventilação/exaustão de espaços confinados <input type="checkbox"/> monitoramento do índice de explosividade <input type="checkbox"/> monitoramento ambiental <input type="checkbox"/> remoção de materiais (produtos, resíduos, etc.) <input type="checkbox"/> fechamento/interdição de poços de abastecimento <input type="checkbox"/> interdição edificações <input type="checkbox"/> proibição de escavações <input type="checkbox"/> proibição de consumo de alimento </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> Contaminantes <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> metais <input type="checkbox"/> fenóis <input type="checkbox"/> outros inorgânicos <input type="checkbox"/> biocidas <input type="checkbox"/> solventes halogenados <input type="checkbox"/> ftalatos <input checked="" type="checkbox"/> solventes aromáticos <input type="checkbox"/> dioxinas e furanos <input type="checkbox"/> solventes aromáticos halogenados <input type="checkbox"/> anilinas <input type="checkbox"/> PAHs <input type="checkbox"/> radionuclídeos <input type="checkbox"/> PCBs <input type="checkbox"/> microbiológicos <input type="checkbox"/> metano <input type="checkbox"/> TPH <input type="checkbox"/> combustíveis automotivos <input type="checkbox"/> outros vapores/gases <input type="checkbox"/> outros </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> Medidas de controle institucional <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 25%;">restrição</th> <th style="width: 25%;">proposta na avaliação de risco ou no plano de intervenção</th> <th style="width: 25%;">comunicada ao órgão responsável</th> <th style="width: 25%;">implantada</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>uso de solo</td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>uso água subterrânea</td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>uso água superficial</td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>consumo alimentos</td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>uso de edificações</td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> <tr> <td>trabalhadores de obras</td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> <td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td> </tr> </tbody> </table> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> Medidas de remediação <table border="0" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;"><input type="checkbox"/> bombeamento e tratamento</td> <td style="width: 33%;"><input type="checkbox"/> oxidação química</td> <td style="width: 33%;"><input type="checkbox"/> barreira física</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> extração de vapores do solo (SVE)</td> <td><input type="checkbox"/> redução química</td> <td><input type="checkbox"/> barreira hidráulica</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> air sparging</td> <td><input type="checkbox"/> barreiras reativas</td> <td><input type="checkbox"/> biorremediação</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> biosparging</td> <td><input type="checkbox"/> lavagem de solo</td> <td><input type="checkbox"/> fitorremediação</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> bioventing</td> <td><input type="checkbox"/> remoção de solo/resíduo</td> <td><input type="checkbox"/> biopilha</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> extração multifásica</td> <td><input type="checkbox"/> recuperação fase livre</td> <td><input checked="" type="checkbox"/> atenuação natural monitorada</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> descoloração redutiva</td> <td><input type="checkbox"/> encapsulamento geotécnico</td> <td><input type="checkbox"/> outras</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> tratamento térmico in situ</td> <td><input type="checkbox"/> cobertura de resíduo/solo contaminado</td> <td><input type="checkbox"/> sem medida de remediação</td> </tr> </table> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> Medidas de controle de engenharia <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> adequação de projeto <input type="checkbox"/> impermeabilização <input type="checkbox"/> pavimentação <input type="checkbox"/> outras </div> <div style="background-color: #ff9933; color: white; text-align: center; padding: 5px;"> CEP 4746 </div>	Meio impactado	Propriedade			Dentro	Fora	solo superficial	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	subsolo	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	água superficiais	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	água subterrânea	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	sedimentos	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	ar	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	biota	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	restrição	proposta na avaliação de risco ou no plano de intervenção	comunicada ao órgão responsável	implantada	uso de solo	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	uso água subterrânea	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	uso água superficial	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	consumo alimentos	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	uso de edificações	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	trabalhadores de obras	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> bombeamento e tratamento	<input type="checkbox"/> oxidação química	<input type="checkbox"/> barreira física	<input type="checkbox"/> extração de vapores do solo (SVE)	<input type="checkbox"/> redução química	<input type="checkbox"/> barreira hidráulica	<input type="checkbox"/> air sparging	<input type="checkbox"/> barreiras reativas	<input type="checkbox"/> biorremediação	<input type="checkbox"/> biosparging	<input type="checkbox"/> lavagem de solo	<input type="checkbox"/> fitorremediação	<input type="checkbox"/> bioventing	<input type="checkbox"/> remoção de solo/resíduo	<input type="checkbox"/> biopilha	<input type="checkbox"/> extração multifásica	<input type="checkbox"/> recuperação fase livre	<input checked="" type="checkbox"/> atenuação natural monitorada	<input type="checkbox"/> descoloração redutiva	<input type="checkbox"/> encapsulamento geotécnico	<input type="checkbox"/> outras	<input type="checkbox"/> tratamento térmico in situ	<input type="checkbox"/> cobertura de resíduo/solo contaminado	<input type="checkbox"/> sem medida de remediação	<div style="margin-bottom: 10px;">  Diretoria de Avaliação de Impacto Ambiental dezembro/2020 </div> <div style="margin-bottom: 10px;"> Diretoria de Controle e Licenciamento Ambiental Página 5282 de 6434 </div>
Meio impactado	Propriedade																																																																															
	Dentro	Fora																																																																														
solo superficial	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																																																																														
subsolo	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																																																																														
água superficiais	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																																																																														
água subterrânea	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																																																																														
sedimentos	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																																																																														
ar	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																																																																														
biota	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																																																																														
restrição	proposta na avaliação de risco ou no plano de intervenção	comunicada ao órgão responsável	implantada																																																																													
uso de solo	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																																																																													
uso água subterrânea	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																																																																													
uso água superficial	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																																																																													
consumo alimentos	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																																																																													
uso de edificações	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																																																																													
trabalhadores de obras	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>																																																																													
<input type="checkbox"/> bombeamento e tratamento	<input type="checkbox"/> oxidação química	<input type="checkbox"/> barreira física																																																																														
<input type="checkbox"/> extração de vapores do solo (SVE)	<input type="checkbox"/> redução química	<input type="checkbox"/> barreira hidráulica																																																																														
<input type="checkbox"/> air sparging	<input type="checkbox"/> barreiras reativas	<input type="checkbox"/> biorremediação																																																																														
<input type="checkbox"/> biosparging	<input type="checkbox"/> lavagem de solo	<input type="checkbox"/> fitorremediação																																																																														
<input type="checkbox"/> bioventing	<input type="checkbox"/> remoção de solo/resíduo	<input type="checkbox"/> biopilha																																																																														
<input type="checkbox"/> extração multifásica	<input type="checkbox"/> recuperação fase livre	<input checked="" type="checkbox"/> atenuação natural monitorada																																																																														
<input type="checkbox"/> descoloração redutiva	<input type="checkbox"/> encapsulamento geotécnico	<input type="checkbox"/> outras																																																																														
<input type="checkbox"/> tratamento térmico in situ	<input type="checkbox"/> cobertura de resíduo/solo contaminado	<input type="checkbox"/> sem medida de remediação																																																																														

Figura 10: Ficha de Cadastro de Áreas contaminadas (CETESB, 2020).

Nesta análise foi constatado como fonte de contaminação a armazenagem do combustível dentro do perímetro do posto de gasolina, pelo grupo de contaminantes de solventes aromáticos, PAHs e combustíveis automotivos. A causa da contaminação

provavelmente se deu pela falta de manutenção e testes de estanqueidade do armazenamento de combustíveis, que pode ter levado à contaminação da água e do solo local.

4.2. Trabalho de Campo: Coleta

A coleta das amostras foi realizada durante o período da manhã do dia 30/08/2022 seguindo os procedimentos indicados pela CETESB. Para as amostras de combustível e água dos poços de monitoramento, foi utilizado um frasco de vidro borossilicato com tampa de rosca (Figura 11), que se apresenta inerte à maioria dos materiais e é recomendado pela CETESB para coleta de materiais orgânicos (CETESB e ANA,2011).

O vidro de borosilicato é composto por tríoxido de boro, isso confere um baixo coeficiente de expansão térmica ao material, ou seja, pode ser aquecido em temperaturas extremas sem quebrar. Além de obter o fator da resistência térmica, o vidro também é resistente a degradação química e ácida. Portanto, para coletas de investigações ambientais, nas quais se usará de métodos relativamente mais sensíveis que os comumente realizados, o recomendado é uso o vidro de borosilicato. O vidro de borosilicato se mostra tão seguro que é utilizado para armazenamento de resíduo nuclear e uma das camadas de protetor térmico de espaçonaves (Reynolds, 2018).



Figura 11: Foto de coleta de diesel com frascaria de borosilicato.

O quantitativo de coleta foram de 8 amostras entre os 3 postos escolhidos, por se apresentar como material pesado e de alta fragilidade, foram adquiridos 10 frascos de vidro de borosilicato produzidos pela laborglas para reservas de material.

No primeiro posto de coleta da bandeira do posto Ipiranga, foi coletado amostra de gasolina e diesel da bomba e de gasolina que provinha direto do caminhão de distribuição. Este posto foi cunhado nas amostras com a sigla P1. Este não apresentava poços de monitoramento.

No segundo posto de coleta, este sem bandeira definida e declaradamente contaminado, foram coletadas gasolina e água do poço de monitoramento. Este posto foi cunhado nas amostras com a sigla P2.

No terceiro posto de coleta, este com a mesma bandeira do primeiro posto (Ipiranga, foram coletados gasolina, diesel e água do poço de monitoramento. Este posto foi cunhado nas amostras com a sigla P3.

A coleta dos combustíveis foi realizada diretamente na bomba de gasolina, facilitando a coleta e inserção nos frascos de borossilicato, enquanto as amostras dos poços de monitoramento foram através da utilização de um bailer descartável (Figura 12) para coleta da água em poços rasos que permitam sua utilização e uma bomba de coleta de água para poços profundos e de pequeno diâmetro.



Figura 12: Bailer descartável. Fonte: <https://www.rotadoposto.com.br/equipamentos-para-postos/analise-de-combustiveis/bailer-descartavel>.

Para a coleta com o bailer é necessário não contaminar a estrutura do corpo do amostrador para não alterar as condições inertes do material amostrado. Para isso foi medida a profundidade dos poços de monitoramento antes da coleta do material (Figura 13). Portanto, para garantir que o bailer não seria inserido até o fundo do poço com possibilidade de suspender o material sedimentar durante a coleta. Em relação aos procedimentos de coleta da CETESB, as amostras foram colocadas num recipiente com gelo, para evitar a degradação do material após a retirada (CETESB e ANA, 2011).

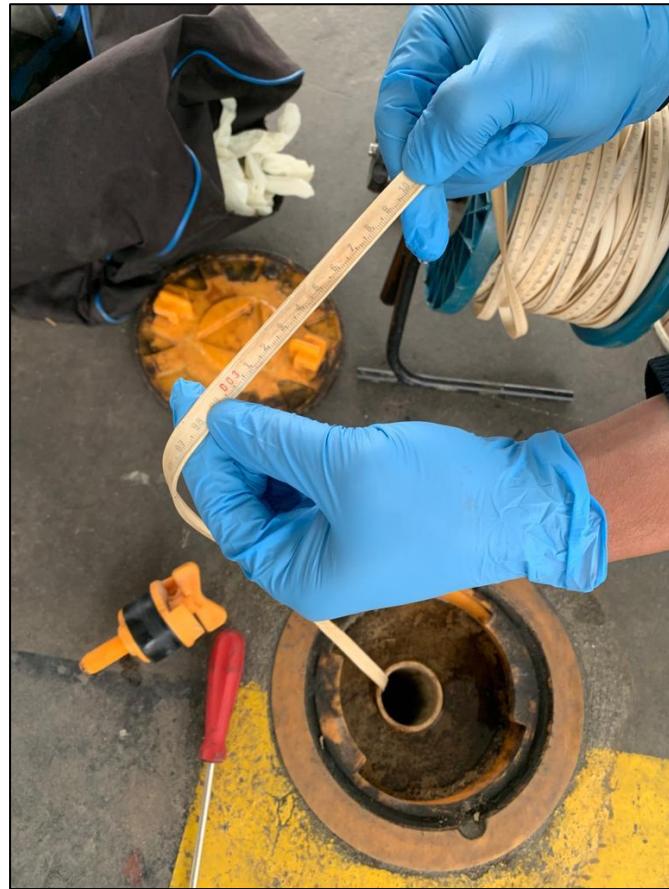


Figura 13: Medida de profundidade dos poços de monitoramento.

Para manipulação do bailer e os frascos foram utilizadas luvas de proteção descartáveis (Figura 14) próprias para manter os equipamentos inertes e longe de qualquer contaminação externa.



Figura 14: Utilização de luvas de borracha durante manuseio da coleta.

4.3.Análise laboratorial

Para a análise dos valores de deltas dos materiais coletados foi disponibilizado a utilização do espectrômetro de massa IRMS (DELTA V Advantage) (Figura 15), acoplado a um analisador elementar (IsoLink) que citado não possui adaptador para análise de materiais líquidos.

O analisador elementar é uma máquina que realiza a transformação de amostras orgânicas em gás por meio da combustão e pirólise para as análises isotópicas de O, H, C, N e S. A pirólise é executada por um forno de aquecimento de reator composto por um tubo cerâmica e um tubo de carbono vitrificado. Já a combustão utiliza forno de aquecimento de reator composto por um tubo de quartzo para combustão. O filtro presente no equipamento retem a água e dióxido de carbono gerado pelo produto da pirólise e/ou combustão. As etapas seguintes envolvem a utilização de softwares para a operação dos instrumentos, realização do ensaio e manejo dos dados.



Figura 15: DELTA V Advantage (Thermo Fisher Scientific, 2009).

Neste caso, para a análise do carbono das amostras, foi necessário a inclusão de um material absorvente para evitar perda do material por evaporação durante o experimento. O material escolhido foi o Chromosorb W 30-60 mesh (Figura 16) (Polo, 2016), produzido pela *Elemental Microanalysis* para realizar a absorção do carbono presente nas amostras de gasolina e água para permitir a utilização do equipamento disponível no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. A composição do Chromosorb W 30-60 mesh (Tabela 02) é definida por ser um polímero de sílica (SiO_2), ou seja, para análises que não

pretendam avaliar o oxigênio (O_2), o material não apresentará influência na análise.



Figura 16: Chromosorb W 30-60 mesh da *Elemental Microanalysis* (Thermo Fisher Scientific, 2012).

Tabela 02: Modificada de Thermo Fisher Scientific, 2012.

Chromosorb W 30-60 mesh	CAS	Porcentagem
Terra de diatomácea calcinada e Tratada	68855-54-9	50-70%
Dióxido de Sílica	14464-46-1	30-50%

Como recomendado pela empresa britânica produtora do Chromosorb W, *Elemental Microanalysis*:

“O Chromosorb é adicionado à folha de estanho e depois tarado na balança. A amostra líquida é então adicionada gota a gota no topo do chromosorb. A folha é então fechada e a massa líquida da amostra líquida é registrada.”

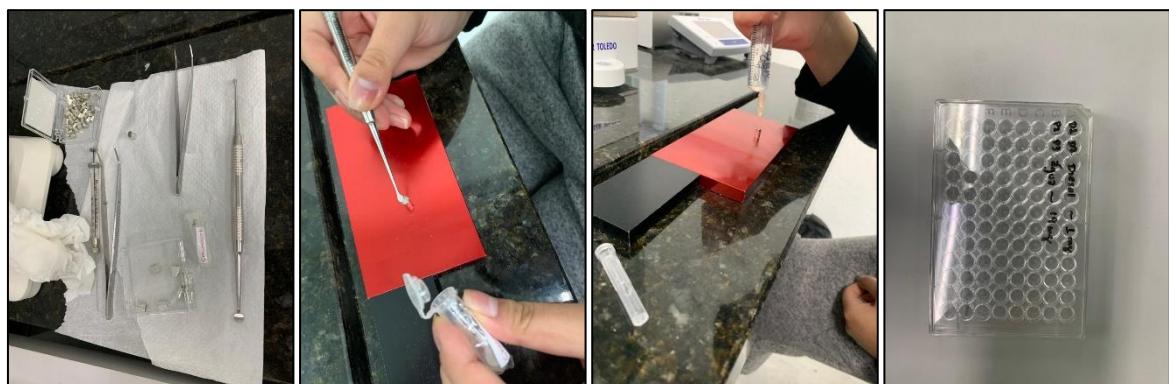


Figura 17: Materiais utilizados para preparação da cápsula de estanho, inserção do chromosorb, inserção do líquido a ser analisado e separação do material para análise, respectivamente.

A nomenclatura utilizada para nomear as amostras, com exceção do branco de amostra, seguiu a seguinte fórmula:

$$\text{Nome da amostra} = \text{Px} + \text{y} + \text{Sufixo} \text{ (Opcional)}$$

PX = Numeração do posto em ordem de coleta

Y = Primeira letra do combustível analisado.

Sufixo = Caso seja necessário incluir sufixo caso seja coletada mais de uma amostra do mesmo material, este será em ordem crescente numérica.

No caso, as amostras foram nomeadas:

- Chromosorb_Branco = Branco da amostra
- P1_G1 = Gasolina do caminhão de abastecimento coletada no posto 1
- P1_G2 = Gasolina da bomba coletada no posto 1
- P2_G = Gasolina da bomba coletada no posto 2
- P3_G = Gasolina da bomba coletada no posto 3
- P1_D = Diesel da bomba coletada no posto 1
- P3_D = Diesel da bomba coletada no posto 3

Posteriormente as amostras foram analisadas após testes de quantidade ideal para os ensaios, esse processo ocorreu durante uma rodada de ensaios experimentais que utilizou-se de fracos com conteúdo com diferentes massas. Após o teste e através da análise gráfica da resposta do equipamento em relação aos picos de carbono, foi definida a massa ideal. Os resultados foram corrigidos para os resultados de padrões com valores conhecidos, determinados pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA em português) (tabela 03). Para isso é feito um gráfico entre os valores teórico versus o valor real das amostras (Figura 25). A equação da reta gerada pela reta de correlação linear entre os pontos do gráfico é utilizada para corrigir os valores lidos pelo equipamento, para valores reais das amostras.

Tabela 03: Padrões de correção para amostras analisadas

Padrões	Valor real (d13C/12C)	Valor teórico (d13C/12C)	Valor corrigido	STDEV
IAEA-CH-3	-23.665	-24.72	-24.64	0.03
IAEA-CH-3	-23.716	-24.72	-24.70	
IAEA-CH-3	-23.697	-24.72	-24.68	
Benzoico 1	-27.609	-28.81	-28.72	0.01
Benzoico 1	-27.601	-28.81	-28.71	
Benzoico 1	-27.621	-28.81	-28.73	
Trigo	-26.173	-27.21	-27.24	0.07
Trigo	-26.28	-27.21	-27.35	

Trigo -26.303 -27.21 -27.37

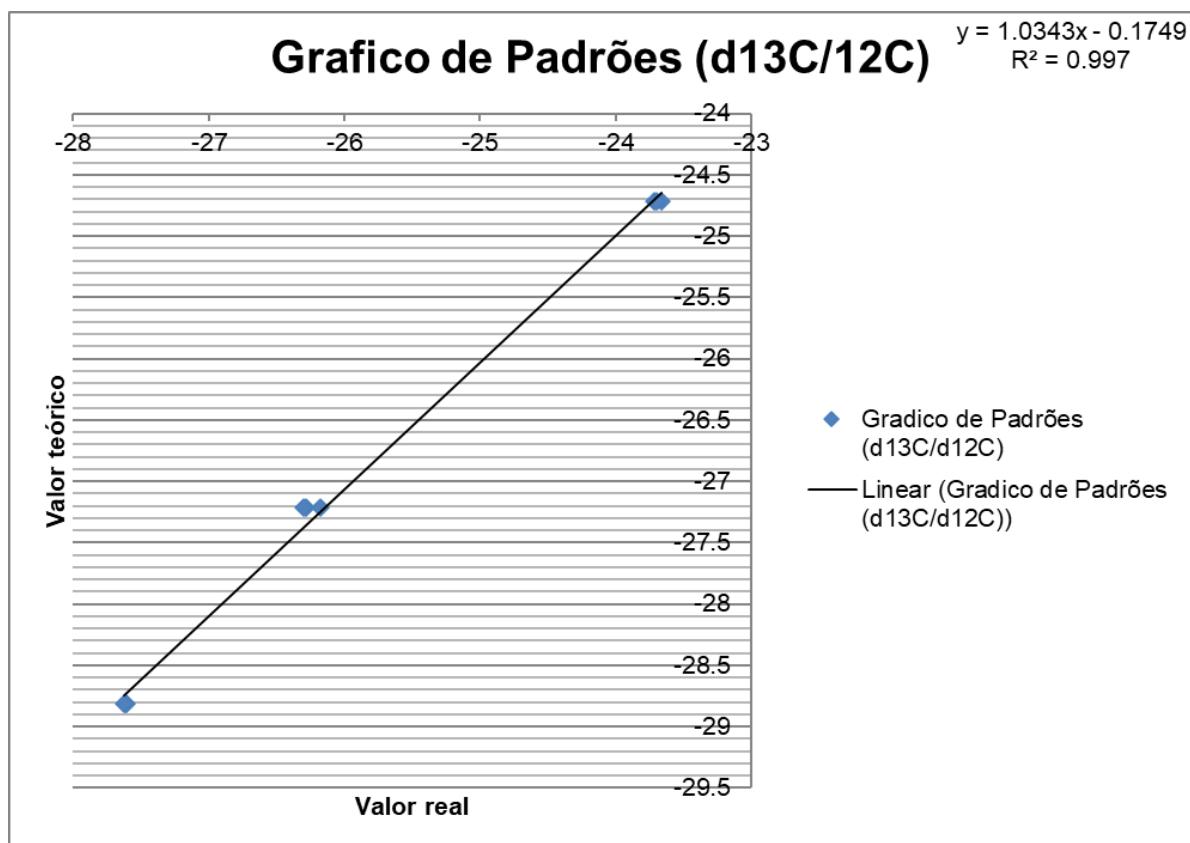


Figura 25: Gráfico de padrões de razões isotópicas.

5. RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 04

Tabela 04: Resultados dos ensaios.

Amostra	Peak Nr	Ampl.4	d13C/12 C	Valor corrigido (d13C/12C)
Chromosorb_Branco	3	330	-26.24	-27.30
P1_G1_Gasolina	3	4675	-25.52	-26.56
P1_G2_Gasolina_bomba	3	2938	-24.18	-25.17
P2_G_Gasolina_Bomba	3	1477	-26.15	-27.21
P3_G_Ipiranga_Gasolina_Bomba	3	5580	-23.66	-24.64
P1_D_Diesel_Bomba	3	4639	-24.43	-25.44
P3_D_Ipiranga_Diesel_Bomba	3	6712	-24.59	-25.60

Os dados como anteriormente citados apresentam picos compatíveis com o necessário para a geração de bons resultados.

6. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O uso do chromosorb W se mostrou deveras eficaz para a análises isotópicas do carbono. Neste caso, como em Kaplan et al (1997), a analise também provavelmente não se restringe ao carbono e pode ser expandida para o nitrogênio, hidrogênio e entre outros, com exceção do oxigênio que o chromosorb realizaria influência no resultado final.

Para o teste de viabilidade do ensaio com as quantidades preparadas foi realizado avaliação visual dos picos de carbono de cada umas das amostras, estes deveriam estar entre 1200 e 12000 (Mv) que é o parâmetro de intensidade do equipamento. Todas as amostras apresentaram intensidades compatíveis com o melhor funcionamento do equipamento, com exceção do branco da amostra Chromosorb que apresentou baixo pico ou nenhum (Figura 18). Os picos de cada um dos ensaios estão apresentados nas figuras 19, 20, 21, 22, 23 e 24

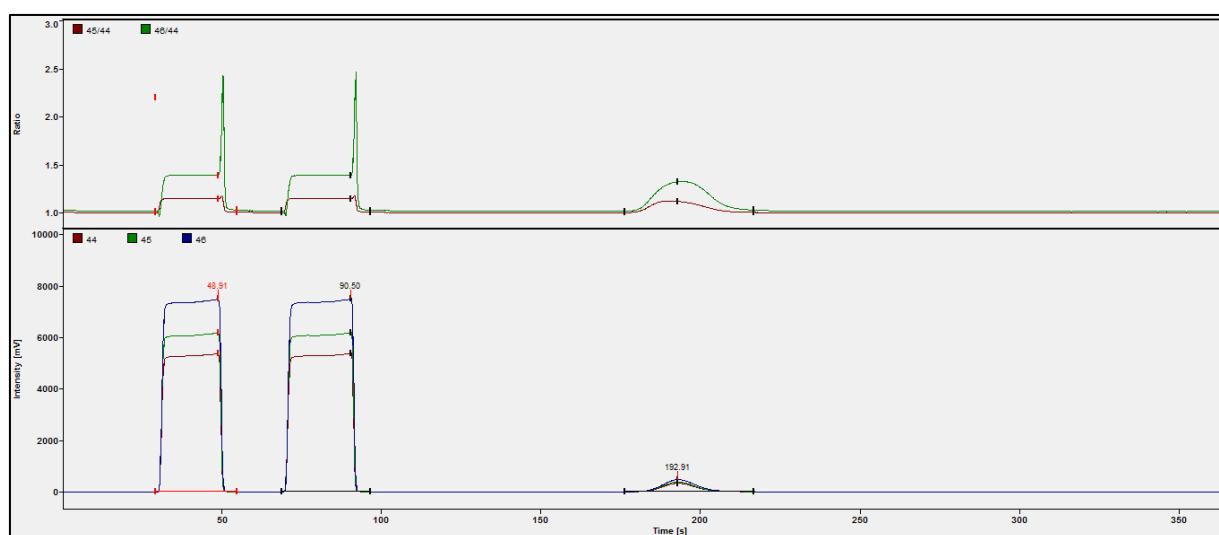


Figura 18: Pico Chromosorb, indicando valor do branco da amostra.

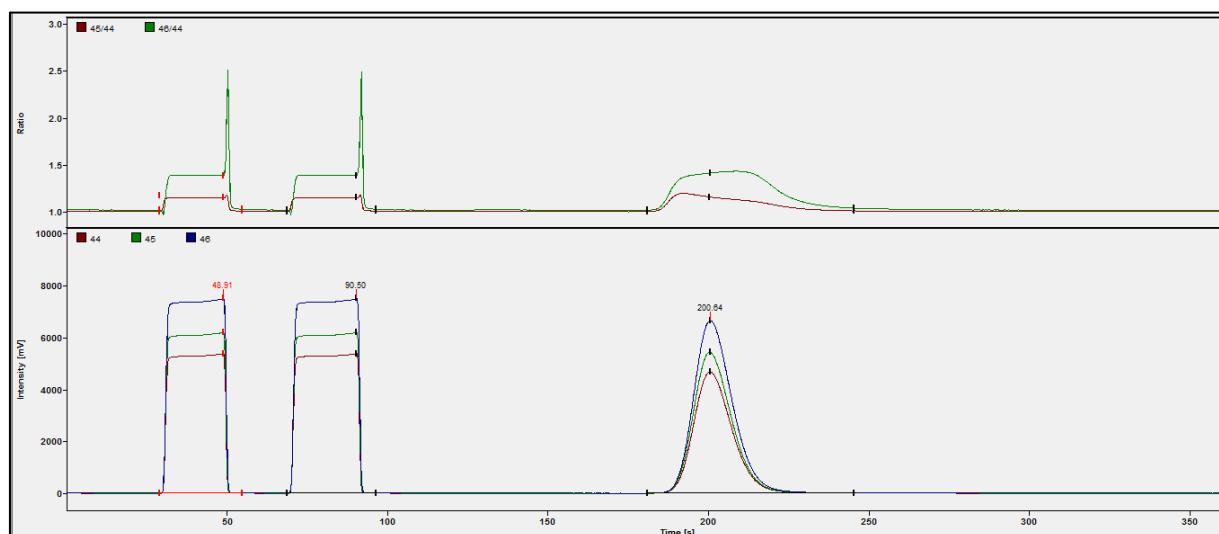


Figura 19: Pico da amostra de gasolina provinda do caminhão de abastecimento do P1 (P1-G1).

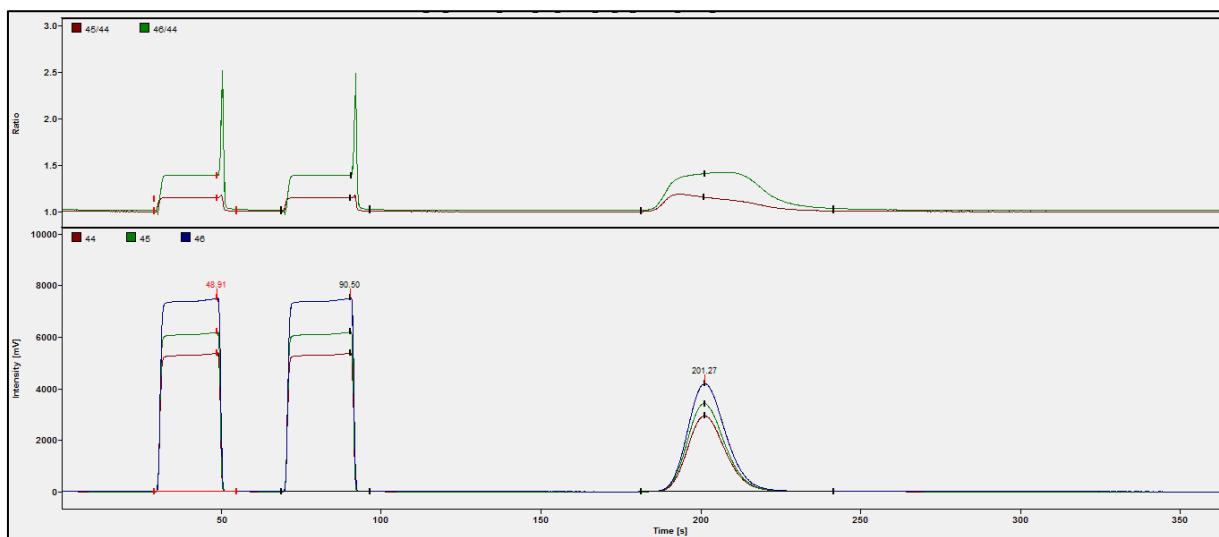


Figura 20: Pico da amostra de gasolina da bomba do P1.

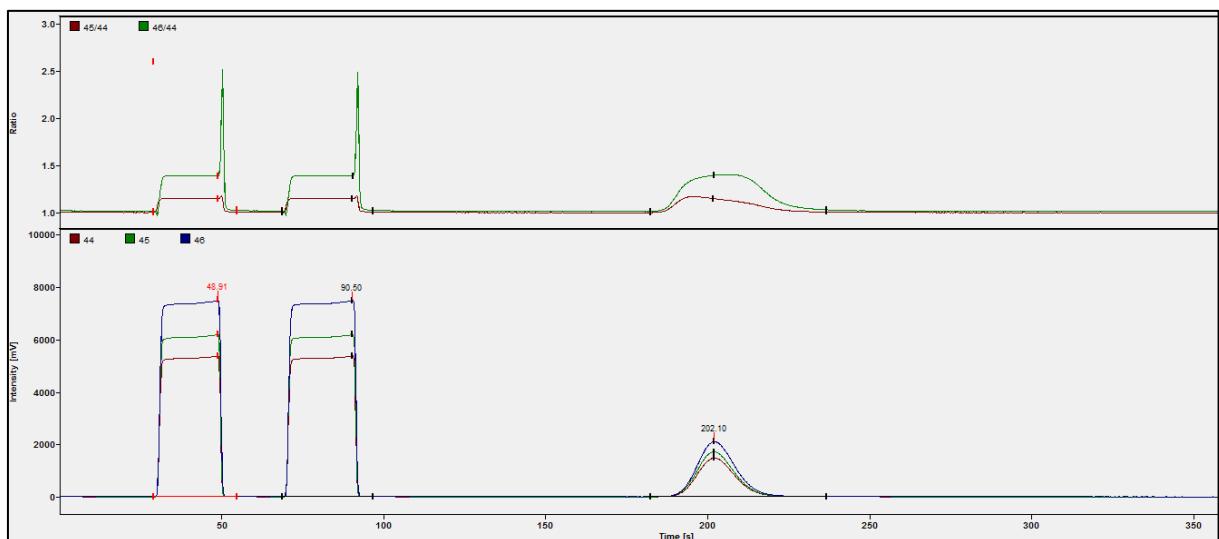


Figura 21: Pico da amostra de gasolina da bomba do P2.

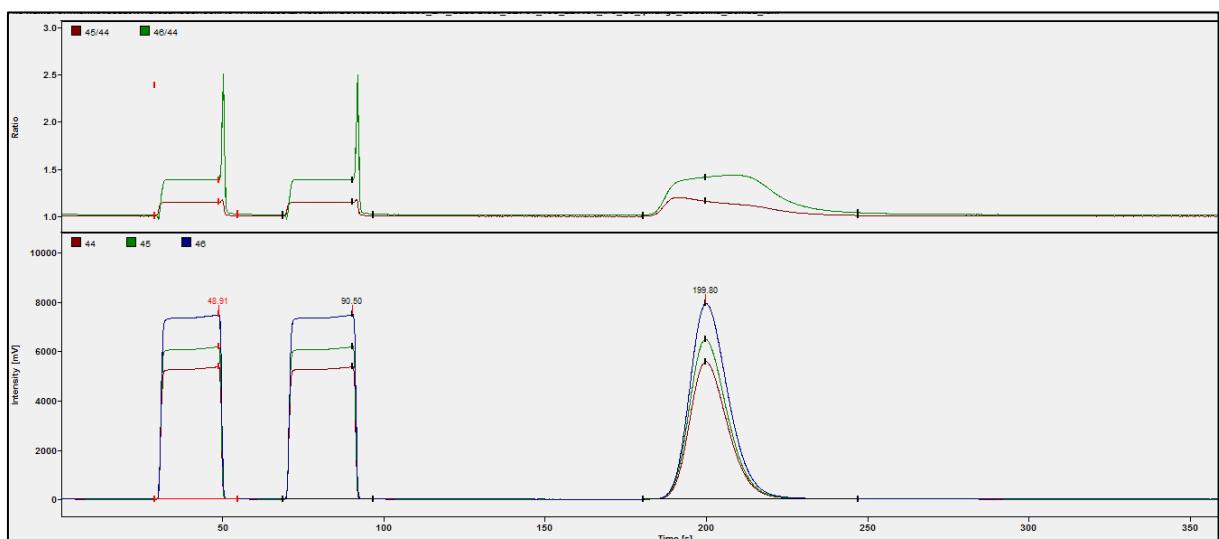


Figura 22: Pico da amostra de gasolina da bomba do P3.

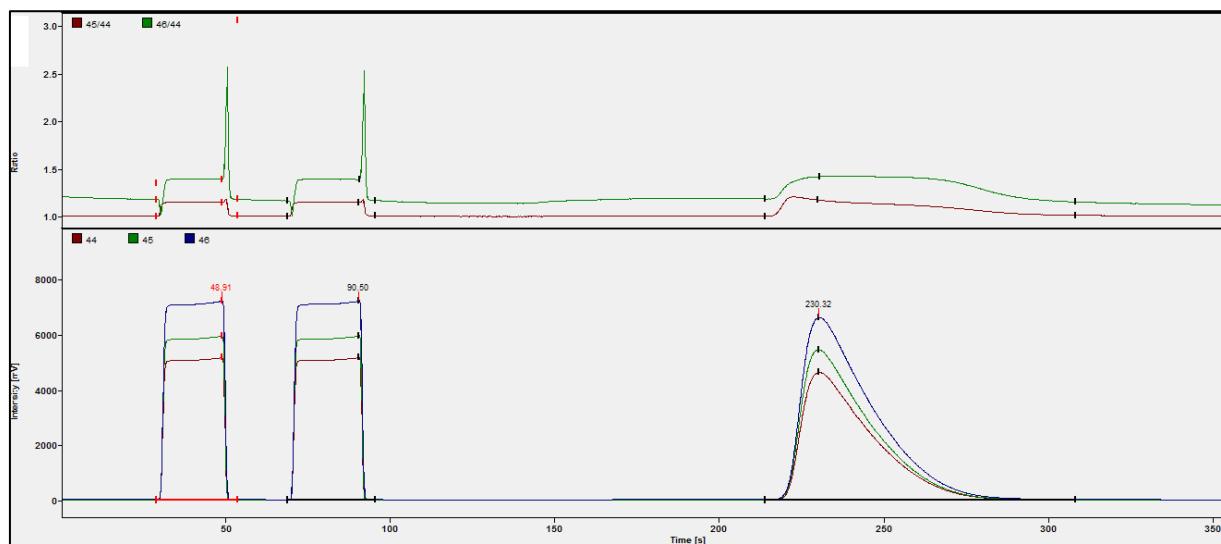


Figura 23: Pico da amostra de diesel da bomba do P1.

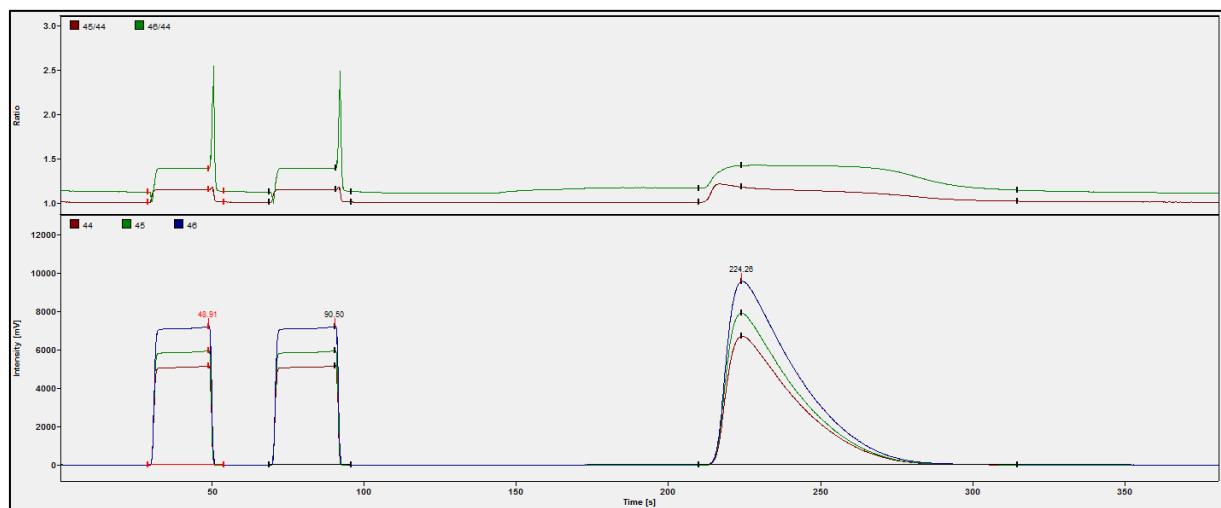


Figura 24: Pico da amostra de diesel da bomba do P3.

Os resultados apresentados na tabela 04 são compatíveis com aqueles encontrados na literatura, como demonstrado na figura 26.

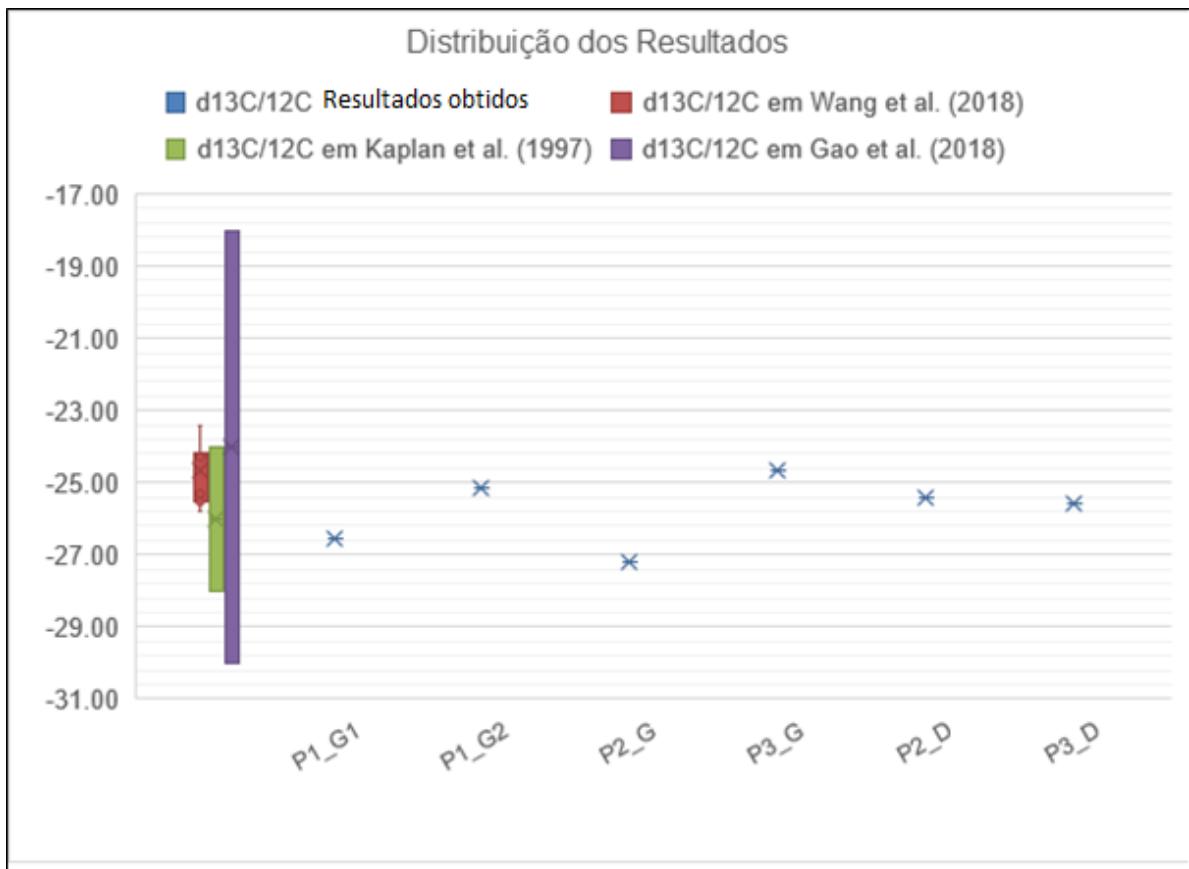


Figura 26: Gráfico de distribuição dos resultados com dados da literatura (Kaplan et al., 1997; Gao et al., 2018; Wang et al., 2018).

Como se pode observar, os dados de Wang el al (2018) que são relacionados a contaminação de solos em plataformas de petróleo se apresentam num intervalo mais curto de razão isotópica, porém o interessante é que as amostras além de não serem líquidas, passaram por processo de preparação, análise e comparação estatística completamente diferentes. Portanto a inclusão dessa literatura que apresenta, matriz (Solo), equipamento e método de preparação completamente diferentes serve de parâmetro, quando os resultados da literatura são compatíveis com aqueles apresentados neste trabalho (Wang et al., 2018).

O posto 1 que pertence a badeira Ipiranga demonstra que o armazenamento da gasolina nos tanques subterrâneos modificam as razões isotópicas do material e isso pode ser observado com a diferença entre os valores das gasolinas coletadas no posto 1. O posto 3 recebe a mesma gasolina do posto 1, e os valores das gasolinas de bomba destes postos é muito mais próxima do que aquele retirado diretamente do caminhão e armazenado em galões externos.

Em Kaplan et al. (1997), mais próximo da realidade deste estudo, é analisada a fonte de contaminação em água entre dois postos de gasolina, o método apresenta valores de razão isotópica do carbono muito próximos do que inclusive foi encontrado dentro das análises dos

combustíveis deste trabalho.

Em Gao et al (2018), diferente dos experimentos práticos dos exemplos anteriores, há uma compilação de valores dentro da literatura para combustíveis líquidos de origem fóssil. Neste caso estes podem incluir combustíveis de diversos usos e que não se restringem a aqueles de uso comum e/ou civil. Porém novamente os dados são compatíveis com aqueles encontrados nos resultados analisados neste trabalho.

Em relação ao chromosorb W, o procedimento foi realizado em conformidade com o indicado pela empresa que produz o absorvente, como indicado na figura 17. Para as amostras de gasolina foram utilizadas entre 2-3 µg de chromosorb e entre 3-5 µg de gasolina. Para as amostras de diesel os valores tiveram de ser diminuídos devido a maior concentração de carbono na composição do material, assim foi utilizado no máximo 2 µg para o diesel. Para entender como o chromosorb poderia influenciar no resultado foi realizada uma rodada de ensaio somente com o absorvente, essa rodada apresentou um pequeno pico de concentração de carbono, porém de imediato foi constatado que esse pico correspondia a carbono residual da própria capsula de estanho e não alteraria o resultado final das amostras.

O resultado abre um precedente para o mercado de avaliações ambientais e serve de ferramenta para embates jurídicos complexos, de passivos ambientais. Com a utilização da ciência dos isótopos estáveis para o uso forense na área ambiental, certamente o mercado tende somente a se beneficiar, além do atrativo financeiro, há o atrativo temporal. As amostras apresentam resultados muito mais rapidamente e o custo seria muito reduzido caso seja necessário determinar uma fonte. Em Kaplan et al. (1997), com somente uma amostra de cada posto de gasolina e 4 amostras de água foi possível identificar claramente o responsável pela contaminação, totalizando 6 amostras, um número menor do que o presente trabalho. Em Wang et al. (2018), assim como em Kaplan et al (1997), foram utilizadas 6 amostras de águas contaminadas, além da caracterização do petróleo e isso serviu de base para definir que o solo poderia não estar contaminado pelo petróleo das áreas de extração.

A utilização de uma análise *bulk*, sem a necessidade de trabalhar métodos mais completos e complexos de análises por compostos específicos, facilitará a inserção no mercado de áreas contaminadas, tanto pela disponibilidade de equipamento, quanto pela simplicidade do método.

Em todo caso, não foi possível analisar as amostras de água sob a mesma metodologia, isso se deve à quantidade de carbono dissolvido na amostra, que não está concentrada e não atinge os mesmos níveis de carbono como os combustíveis. Para essa análise seria necessária a precipitação do carbono inorgânico como carbonato presente na água e a acidificação e evaporação lenta para concentração do carbono orgânico, para então

a devida inserção no analisador ambiental. Porém agora que o método se confirma eficaz, a análise de água seria somente uma das etapas para a confirmação da fonte de contaminação.

O recomendado para futuros investigadores ambientais, leitores deste trabalho, que forem aplicar a metodologia citada, seria a comparação de duas razões isotópicas distintas, como em Kaplan et al (1997), que utiliza o C e H. Isso permitirá a devida plotagem das amostras em duas dimensões e oferecerá maior certeza dos resultados quando estes forem comparados com as amostras de água.

É importante citar também que as amostras que apresentam alto nível de biodegradação devem passar por avaliação do empobrecimento isotópico. O processo de empobrecimento isotópico pode ocasionar a diminuição proporcional de ^{13}C para o enriquecimento ^{12}C (Gao et al., 2018). Neste caso, para todos os casos é necessário uma avaliação prévia de todas as amostras coletadas, levando em conta que quanto menor o nível de biodegradação, menos complexo o processo de análise será.

O método apresenta baixo erro, no caso deste estudo será 0,01 por mil com incerteza para d13C de 0,05 por mil, ou seja, são resultados com alto nível de precisão para este tipo de ensaio.

7. CONCLUSÕES

Com o método se mostrando eficaz para a determinação de razões isotópicas de carbono em combustíveis derivados de petróleo, com a utilização do absorvente chromosorb, a abertura para a criação de uma rotina de laboratório e uma revisão metodológica com experimento que pode fornecer uma ferramenta para o mercado de gerenciamento de áreas contaminadas.

A literatura atual oferece vários conteúdos necessários para facilitar as interpretações de futuros resultados, como valores de padrões, amostras semelhantes, metodologias e como identificar a origem de compostos suspeitos com isótopos de carbono, valores de referência para petróleo e entre muitas outras orientações que permitem que os resultados sejam refinados ao ponto de se obter uma certeza desejada para o estudo.

O método ainda pode se tornar mais acessível, a substituição do chromosorb pode ser testada com outra classe de absorventes para outros ensaios. No caso, há algumas opções no mercado que possam ser testadas no futuro, como sílica gel, carvão ativado (Para análises que não incluem análise de carbono) e muitas outras adaptações que podem ser realizadas para tornar o método mais acessível financeiramente. Em relação a adaptação do próprio analisador elementar com o espectrômetro de massa para a utilização de amostras líquidas, este se mostra na ordem de dezenas a centenas de vezes mais caro, levando em conta custo

de aquisição, instalação e manutenção.

A introdução desta rotina para áreas contaminadas considerando o baixo custo do método e sua rapidez associada tenderá a facilitar o tratamento de áreas fontes de contaminação e consequentemente tenderá a tornar a disponibilidade hídrica maior e mais segura, em especial em grandes metrópoles que a utilizam em maior quantidade.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2017, Decisão de Diretoria no 038/2017/C, de 07 fevereiro de 2017: Diário Oficial Estado de São Paulo - Caderno Executivo I (Poder Executivo, Seção I), v. 127, p. 47–52, http://diariooficial.imprensaoficial.com.br/nav_v4/index.asp?c=4&e=20170210&p=1.
- CETESB, 2020, Ficha de Cadastro de Áreas contaminadas: , p. 6434, <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2021/03/Endereco.pdf>.
- CETESB, and ANA, 2011, Guia Nacional De Coleta E Preservação De Amostras.: Cornford, C., 2004, Petroleum Geology: The petroleum system: Encyclopedia of Geology, v. 124, p. 268–294, doi:10.1016/B0-12-369396-9/00247-1.
- Cuchet, A. et al., 2021, Multi-element (^{13}C , ^2H and ^{34}S) bulk and compound-specific stable isotope analysis for authentication of Allium species essential oils: Food Control, v. 126, doi:10.1016/j.foodcont.2021.108086.
- Dayal, A.M., and Mani, D., 2017, Shale Gas: Exploration and Environmental and Economic Impacts: 1–168 p.
- Elsner, M., Jochmann, M.A., Hofstetter, T.B., Hunkeler, D., Bernstein, A., Schmidt, T.C., and Schimmelmann, A., 2012, Current challenges in compound-specific stable isotope analysis of environmental organic contaminants: Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 403, p. 2471–2491, doi:10.1007/s00216-011-5683-y.
- Frank Jahn, M.C. and M.G., 2008, Hydrocarbon Exploration & Production: v. 9, 33–38 p., doi:10.1016/0148-9062(96)80031-3.
- Gao, P., Li, H., Wilson, C.P., Townsend, T.G., Xiang, P., Liu, Y., and Ma, L.Q., 2018, Source identification of PAHs in soils based on stable carbon isotopic signatures: Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 48, p. 923–948, doi:10.1080/10643389.2018.1495983.
- Groundwater Foundation, 2022, Groundwater Contamination:, <https://groundwater.org/threats/contamination/>.
- Hassan Omer, N., 2020, Water Quality Parameters: Water Quality - Science, Assessments and Policy, p. 1–18, doi:10.5772/intechopen.89657.
- Hunkeler, D., Meckenstock, R.U., Lollar, B.S., Schmidt, T.C., and Wilson, J.T., 2008, A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Ground Water Contaminants using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA): USEPA Publication, v. EPA 600/R-, p. 1–82, [papers2://publication/uuid/FD7382F3-6250-449D-9B49-9B7F20B8F1E6%5Cnwww.epa.gov/ada%5Cnpapers2://publication/uuid/4D3218BF-F0A7-44F8-8C93-0401674D7357](https://www.epa.gov/ada%5Cnpapers2://publication/uuid/FD7382F3-6250-449D-9B49-9B7F20B8F1E6%5Cnwww.epa.gov/ada%5Cnpapers2://publication/uuid/4D3218BF-F0A7-44F8-8C93-0401674D7357).
- Kaplan, I.R., Galperin, Y., Lu, S.T., and Lee, R.P., 1997, Forensic environmental geochemistry: Differentiation of fuel-types, their sources and release time: Organic Geochemistry, v. 27, p. 289–299, doi:10.1016/S0146-6380(97)87941-7.
- Kuroda, K., and Fukushi, T., 2009, Groundwater Contamination in Urban Areas: , p. 125–149, doi:10.1007/978-4-431-78399-2_7.
- Liu, Q., Xia, C., Wang, L., and Tang, J., 2022, Fingerprint analysis reveals sources of petroleum hydrocarbons in soils of different geographical oilfields of China and its ecological assessment: Scientific Reports, v. 12, p. 1–13, doi:10.1038/s41598-022-08906-6.
- McDonald, R.I. et al., 2014, Water on an urban planet: Urbanization and the reach of urban water infrastructure: Global Environmental Change, v. 27, p. 96–105, doi:10.1016/j.gloenvcha.2014.04.022.
- Motlagh, A.M., Yang, Z., and Saba, H., 2020, Groundwater quality: Water Environment Research, v. 92, p. 1649–1658, doi:10.1002/wer.1412.
- Polo, F.P., 2016, The influence of climate variability on chemical composition of European wines: a regional scale study (Italy and Slovenia):
- Reynolds, S., 2018, Material of the Month: Borosilicate:, <https://www.swiftglass.com/blog/borosilicate-material-focus>.
- Rocha, S.M., and Nishio, F.Y., 2016, Contaminação por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em Mananciais: evidências de risco à saúde no Município de São Paulo: Meio Ambiente e Sustentabilidade, v. 11, p. 19, <http://www3.sp.senac.br/hotsites/blogs/InterfacEHS/>.

- Roonwal, G.S., 1986, Exploration Methods: The Indian Ocean: Exploitable Mineral and Petroleum Resources, p. 31–50, doi:10.1007/978-3-642-95501-3_3.
- Sethi, R., and Di Molfetta, A., 2019, Groundwater Contaminants: Springer Tracts in Civil Engineering, p. 169–192, doi:10.1007/978-3-030-20516-4_9.
- Stotler, R., 2021, Geohydrology: Isotope Hydrogeology: Geohydrology: Isotope Hydrogeology., 426–441 p., doi:10.1016/b978-0-08-102908-4.00012-6.
- Swimmer, J., 2015, GasLand, in Documentary Case Studies, doi:10.5040/9781501300349.ch-007.
- Teixeira, L.G.P., and De Abreu, A.E.S., 2018, Application of Compound-Specific Isotope Analysis (CSIA) in environmental surveys to distinguish different sources of contamination: Revista do Instituto Geológico, v. 39, p. 31–41, doi:10.5935/0100-929X.20180003.
- The Groundwater Association, and Mullen, K., 2022, Information on Earth's Water:, <https://www.ngwa.org/what-is-groundwater/About-groundwater/information-on-earths-water#:~:text=Distribution%20of%20the%20water%20on%20Earth&text=Surface%20water%20is%20far%20easier,groundwater%20are%20used%20each%20day>.
- Thermo Fisher Scientific, 2009, Thermo Scientific DELTA V Advantage DELTA V Plus:, <https://www.thermoscientific.com/content/dam/dfs/ATG/CMD/CMDMarketingMaterial/MassSpectrometryCollateral/Brochures/BR30085-DELTA-V-Advantage-DELTA-V-Plus-EN.pdf>.
- UN - United Nations, The United Nations World Water Development Report 2022: Groundwater: Making the invisible visible. UNESCO, Paris, 246p.
- Viegas, E.C., 2016, Teses mostram jurisprudência ambiental consolidada no STJ: , p. 1, <https://www.conjur.com.br/2016-jul-09/ambiente-juridico-teses-mostram-jurisprudencia-ambiental-consolidada-stj#:~:text=Logo%C2%8C%20quem%20adquire%20um%20im%C3%B3vel,dever%20de%20recuperar%20a%20%C3%A9rea>.
- Wang, Y., Liang, J., Wang, J., and Gao, S., 2018, Combining stable carbon isotope analysis and petroleum-fingerprinting to evaluate petroleum contamination in the Yanchang oilfield located on loess plateau in China: Environmental Science and Pollution Research, v. 25, p. 2830–2841, doi:10.1007/s11356-017-0500-6.
- Ya, M., Wu, Y., Wang, X., Li, Y., and Su, G., 2022, The importance of compound-specific radiocarbon analysis in source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons: A critical review: Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 52, p. 937–978, doi:10.1080/10643389.2020.1843305.
- Zektser, I.S. and Everett, L.G. (2004) Groundwater Resources of the World and Their Use. UNESCO, Paris, 342p.