UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Gabriel Cavelhão

pH COMO VARIÁVEL INDICADORA EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE VAZAMENTOS PROVENIENTES DE SEQUESTRO GEOLÓGICO DE CARBONO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

Coorientadora: Dr.ª Helen Simone Chiaranda Lazzarin

Florianópolis/SC
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cavelhão, Gabriel
pH como variável indicadora em águas subterrâneas de vazamentos provenientes de sequestro geológico de carbono / Gabriel Cavelhão ; orientador, Henry Xavier Corseuil ; coorientadora, Helen Simone Chiaranda Lazzarin. - Florianópolis, SC, 2014.
134 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Sequestro geológico de CO2. 3. Água subterrânea. 4. Monitoramento geoquímico. 5. Aquífero de reatividade limitada. I. Corseuil, Henry Xavier. II. Lazzarin, Helen Simone Chiaranda. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Gabriel Cavelhão

pH COMO VARIÁVEL INDICADORA EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE VAZAMENTOS PROVENIENTES DE SEQUESTRO GEOLÓGICO DE CARBONO

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de:

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Engenharia Ambiental.

Aprovado por:

Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr. Orientador (UFSC)	Eng.ª Helen Simone Chiaranda Lazzarin, Dr.ª Coorientadora (UFSC)
Prof. Henrique de Melo Lisboa, Dr. (UFSC)	Prof.ª Alexandra Rodrigues Finotti, Dr.ª (UFSC)
Prof. Chang Hung Kiang, Dr. (UNESP – Rio Claro)	Prof. William Gerson Matias, Dr. Coordenador do Curso

Florianópolis/SC, 11 de junho de 2014.

Este trabalho é dedicado à minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Henry Corseuil, pela oportunidade de realizar o mestrado no REMA e pelas sábias orientações e ensinamentos transmitidos em cada fase da pesquisa.

À Helen Lazzarin, pela coorientação, pelas ideias, sugestões e toda sua experiência e paciência disponibilizadas durante este período.

Aos membros da banca: Dr. Henrique de Melo Lisboa, Dr.ª Alexandra Rodrigues Finotti e Dr. Chang Hung Kiang, pelas contribuições e sugestões para melhoria deste estudo.

A todos os integrantes do REMA, em especial, à Dra. Marilda Fernandes, pelos conhecimentos transmitidos, principalmente em relação às análises químicas de laboratório. À Dra. Cristina Nunes, pelos conhecimentos e sugestões com relação à análise estatística. Aos bolsistas de iniciação científica: Carlos Ferrari, Leonardo Horn, Maria Carolina Bastiani, Mariana Angeloni e à Técnica em Saneamento: Sara Silva, por todo auxílio na execução das análises e discussões debatidas em torno do tema.

Aos colegas do PPGEA e amigos, pela amizade e pelo companheirismo, desenvolvidos durante este período.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento da bolsa.

Ao Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) da Petrobras S/A, pelo financiamento da pesquisa.

À minha família, meus pais e meu irmão, pelo apoio e incentivo disponibilizados de forma incondicional.

E finalmente, a Deus, por estar guiando minhas escolhas e meu caminho a cada passo dado.

Somos o que repetidamente fazemos. A excelência, portanto, não é um feito, mas um hábito.

ARISTÓTELES

RESUMO

O sequestro geológico de carbono tem se mostrado uma importante alternativa para a redução das emissões atmosféricas de CO_2. No entanto, potenciais vazamentos, provenientes da formação armazenadora, podem atingir aquíferos e comprometer sua qualidade. O desenvolvimento de técnicas para detecção de vazamentos pode auxiliar na agilidade de adoção de medidas mitigadoras. O uso de variáveis geoquímicas como indicadoras de exsudações pode ser uma técnica viável pelo fato de a água subterrânea poder sofrer variações expressivas em alguns parâmetros geoquímicos em fases muito iniciais de seu contato com o CO_2. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar possíveis variáveis hidrogeoquímicas indicadoras da interação entre CO_2 e um aquífero de reatividade limitada para detecção de vazamentos provenientes de sequestro geológico. Para isso, foi realizada uma simulação, em campo, de vazamento de um sítio de armazenamento geológico de CO_2, por meio da injeção controlada de CO_2 diretamente na porção saturada de um aquífero de reatividade limitada. O monitoramento da água subterrânea foi realizado por meio de poços multinível e análises físico-químicas. O principal efeito da injeção de CO_2 no aquífero foi a acidificação da água subterrânea, observada pela diminuição do pH durante o experimento. Alterações de variáveis que estão relacionadas com a solubilização de íons (como alcalinidade e condutividade elétrica), não apresentaram variações significativas, devido à mineralogia de reatividade limitada do aquífero, composto predominantemente por quartzo. Alterações do potencial de oxidação-redução e do oxigênio dissolvido, ocasionadas pelo fluxo de CO_2 gasoso, não foram significativas. Considerando as características físico-químicas do solo e da água subterrânea, o pH foi a variável geoquímica que apresentou maior potencial para detecção de CO_2 nas águas subterrâneas devido a abrangência e representatividade dos efeitos neste tipo de aquífero.

Palavras-chave: Sequestro geológico de CO_2. Água subterrânea. Monitoramento geoquímico. Detecção de vazamento. Aquífero de reatividade limitada.

ABSTRACT

Carbon geologic sequestration has been pointed out as an important alternative for reducing atmospheric CO_2 emissions. However, potential leaks from the storage formation can reach shallow freshwater aquifers and compromise its quality. The development of techniques for CO_2 leak detection in shallow aquifers can assist in the promptly adoption of mitigation measures. The use of geochemical parameters as CO_2 leakage detection can be a viable technique once groundwater may suffer significant variations in some geochemical parameters in very early stages of their contact with the CO_2. Thus, the aim of this work was to evaluate possible hydrogeochemical variables indicative of the interaction between CO_2 and limited reactivity aquifer to detect leaks from geological sequestration. To accomplish this purpose, a field leak simulation was performed through the controlled release of CO_2 in the saturated portion of a limited reactivity aquifer. The monitoring of groundwater was performed by means of multilevel wells and physicochemical analyzes. The main effect of CO_2 injection into the aquifer was the acidification of groundwater, observed by the decrease in pH during the experiment. Changes of variables that are related to the solubilization of ions (i.e. alkalinity and conductivity), showed no significant variations due to limited reactivity mineralogy of the aquifer, composed predominantly of quartz. Changes of oxidation-reduction potential and dissolved oxygen, caused by the flow of gaseous CO_2, were not significant. Considering the physicochemical characteristics of the soil and groundwater, the pH was the variable that most geochemical potential for CO_2 detection in groundwater due to scope and representation of the effects in this type of aquifer.

Keywords: CO_2 geological storage. Groundwater. Geochemical monitoring. Leak detection. Limited reactivity aquifer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais mecanismos e vias de vazamento de CO_2 armazenado em formações geológicas 27

Figura 2 - Diagrama de fases do CO_2 29

Figura 3 - Modelo conceitual dos processos geoquímicos induzidos pela dissolução de CO_2 nas águas subterrâneas 31

Figura 4 - Solubilidade e estado físico do CO_2 em função da pressão e profundidade, assumindo gradiente geotermal médio de 25 °C.km.$^{-1}$ ... 33

Figura 5 – Concentração das espécies de carbonato versus pH em sistema aberto em equilíbrio com a atmosfera ($pCO_2 = 10^{-3,5}$ atm) a 25 ^{o}C. 35

Figura 6 - Mapa de Florianópolis/SC com a localização da área experimental (A) e mapa aproximado com as principais características do entorno da área (B). 44

Figura 7 - Procedimento de coleta da água subterrânea com bomba peristáltica e análise em campo com *Flow Cell*. 46

Figura 8 - Vista em planta (A) e vista em corte (B) da distribuição dos poços de monitoramento (PM) da água subterrânea em relação ao poço de injeção (PI) (escala em metros). 47

Figura 9 - Instalação dos poços de monitoramento multinível: A) Detalhe da ponteira utilizada para cravar a mangueira de polietileno; B) Cravação do tubo guia; C) Vista geral dos poços de monitoramento instalados, com detalhe para a diferenciação das profundidades. 48

Figura 10 – Variação do pH no PM 1 (A), PM 2 (B), PM 3 (C), PM 4 (D) e PM 5 (E) durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 1 a 11 dias)..... 57

Figura 11 – Variação da acidez no PM 1 (A), PM 2 (B), PM 3 (C), PM 4 (D) e PM 5 (E) durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 1 a 11 dias)..... 58

Figura 12 – Variação da alcalinidade no PM 1 (A), PM 2 (B), PM 3 (C), PM 4 (D) e PM 5 (E) durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 1 a 11 dias). 59

Figura 13 – Valores de precipitação diários e temperatura média atmosférica diária ocorridos na área experimental durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 1 a 11 dias). 60

Figura 14 – Variação da condutividade elétrica no PM 1 (A), PM 2 (B), PM 3 (C), PM 4 (D) e PM 5 (E) durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 1 a 11 dias). 62

Figura 15 – Variação do potencial de oxidação-redução no PM 1 (A), PM 2 (B), PM 3 (C), PM 4 (D) e PM 5 (E) durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 1 a 11 dias)..... 63

Figura 16 – Variação do oxigênio dissolvido no PM 1 (A), PM 2 (B), PM 3 (C), PM 4 (D) e PM 5 (E) durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 1 a 11 dias). 64

Figura 17 – Histograma (A), gráfico de probabilidade normal (B) e diagrama de caixa (C) para o pH. 75

Figura 18 – Histograma (A), gráfico de probabilidade normal (B) e diagrama de caixa (C) para a acidez. 75

Figura 19 – Histograma (A), gráfico de probabilidade normal (B) e diagrama de caixa (C) para a alcalinidade. 76

Figura 20 – Histograma (A), gráfico de probabilidade normal (B) e diagrama de caixa (C) para a condutividade elétrica. 76

Figura 21 – Histograma (A), gráfico de probabilidade normal (B) e diagrama de caixa (C) para o potencial de oxidação-redução. 77

Figura 22 – Histograma (A), gráfico de probabilidade normal (B) e diagrama de caixa (C) para o oxigênio dissolvido. 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do CO_2. 30

Tabela 2 – Caracterização físico-química do solo. 52

Tabela 3 – Caracterização físico-química da água subterrânea. 53

Tabela 4 – Concentrações de íons observadas no período de *background* [1] 67

Tabela 5 - Concentrações de íons observadas no período de *background* (continuação). 68

Tabela 6 - Concentrações de íons observadas no período de pós-injeção [1]. 69

Tabela 7 - Concentrações de íons observadas no período de pós-injeção (continuação). 70

Tabela 8 – Testes de verificação da normalidade dos dados 73

Tabela 9 – Valores de *p*, com nível de significância de 5%, na comparação de medianas[1] entre os períodos do experimento (1, 2 e 3 [2]) para o pH e condutividade elétrica 73

Tabela 10 – Estatística descritiva dos dados experimentais. 74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CE	Condutividade Elétrica
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
CEPAC	Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação sobre Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono
CIT	Carbono Inorgânico Total
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica Acoplada a Plasma Indutivo (do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)
L.Q.	Limite de Quantificação
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LEBAC	Laboratório de Estudos de Bacias
MMV	Medição, Monitoramento e Verificação
OD	Oxigênio Dissolvido
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PI	Poço de Injeção
PM	Poço de Monitoramento
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
REMA	Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNESP	Universidade Estadual Paulista
XRD	Difração de Raios-X (do inglês *X-ray Diffraction*)
ZERT	Centro de Tecnologia e Pesquisa em Emissões Zero (do inglês *Zero Emission Research and Technology Center*)

LISTA DE SÍMBOLOS

pH	Potencial hidrogeniônico
K_H	Constante da Lei de Henry
pCO_2	Pressão parcial de CO_2
xCO_2	Fração volumétrica de CO_2 seco
P_T	Pressão total
Pw	Pressão de vapor d'água
$K_{a1,}$ K_{a2} e K_{a3}	Constantes de equilíbrio
k_{CO2}	Constante de hidratação do CO_2
k_{H2CO3}	Constante de desidratação do CO_2
K_s	Constante do produto de solubilidade
Eh	Potencial de oxidação-redução

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 25
OBJETIVOS 28
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 29
2.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO CO_2 29
2.2 EFEITOS DO CO_2 SOBRE OS PROCESSOS GEOQUÍMICOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA 30
2.2.1 Dissolução de CO_2 na água subterrânea 31
2.2.2 Dissolução e precipitação mineral 35
2.2.3 Adsorção, troca iônica e complexação de íons 37
2.3 IMPORTÂNCIA DA MINERALOGIA NAS ALTERAÇÕES DOS PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS NA PRESENÇA DE CO_2 38
3 MATERIAIS E MÉTODOS 43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 51
4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO AQUÍFERO 51
4.2 EFEITOS DO AUMENTO DA pCO_2 SOBRE AS VARIÁVEIS GEOQUÍMICAS DA ÁGUA SUBTERRÂNEA 54
4.2.1 pH, acidez e alcalinidade 54
4.2.2 Condutividade elétrica, potencial de oxidação-redução e oxigênio dissolvido 60
4.2.3 Concentração e mobilidade de íons 65
4.3 REPRESENTATIVIDADE DAS ALTERAÇÕES HIDROGEOQUÍMICAS DEVIDO À INJEÇÃO DE CO_2 71
5 CONCLUSÕES 79
RECOMENDAÇÕES 81
REFERÊNCIAS 83
APÊNDICE A – Valores de mediana, quartis e *range* das variáveis analisadas 93
APÊNDICE B – Valores de *p* obtidos na análise estatística de comparação entre os períodos do experimento 99

APÊNDICE C – Dados gerais das análises geoquímicas da água subterrânea..... 105

ANEXO A – Artigo enviado à Revista Brasileira de Recursos Hídricos..... 115

1 INTRODUÇÃO

A concentração de CO_2 na atmosfera vem aumentando desde a era pré-industrial, contribuindo para a elevação da temperatura atmosférica na superfície global. O CO_2 é o principal gás de efeito estufa de longa duração, responsável por 64% da força radioativa, seguido do CH_4 (responsável por 18%) e do N_2O (com 6% de contribuição). Desde a era pré-industrial (1750) até 2011, houve um incremento de 40% na concentração de CO_2 na atmosfera, passando de 280 ppm para 392 ppm. Esse aumento se deve, principalmente, às emissões de carbono resultantes da queima de combustíveis fósseis, que, em 2010, foram de 9,1 bilhões de toneladas, seguidas das emissões provenientes das mudanças de uso do solo, que foram de 0,9 bilhões de toneladas, representando 90% e 10% das emissões totais, respectivamente (WMO, 2012). O incremento da temperatura média da superfície terrestre, devido ao aumento das emissões de gases de efeito estufa, foi de 0,6±0,2°C desde a Revolução Industrial e os modelos atmosféricos preveem um aumento de ~3°C até 2100, se as emissões antropogênicas continuarem nessa tendência (IPCC, 2007).

Alternativas para a redução das emissões atmosféricas de CO_2 têm sido desenvolvidas. Dentre as disponíveis estão a diminuição da queima de combustíveis fósseis e o desenvolvimento de fontes de energia mais limpas, como a energia eólica, energia solar, de biomassa e de hidrelétricas (KHARAKA e COLE, 2011). No entanto, com o aumento da demanda energética e a expansão da exploração de petróleo, com novas descobertas, a utilização de combustíveis de origem fóssil tende a continuar ainda por um longo período. Seguindo esta perspectiva, tecnologias de captura e sequestro de CO_2 têm sido desenvolvidas com vista à redução das emissões deste gás para a atmosfera.

O sequestro geológico de carbono tem se mostrado uma tecnologia promissora para redução em curto/médio prazo das emissões de CO_2 (IPCC, 2005). O CO_2 capturado de fontes estacionárias (indústrias, plantas energéticas) é comprimido, transportado e injetado em formações geológicas profundas (acima de 800 m de profundidade), como por exemplo, campos depletados de petróleo e gás natural, camadas de carvão e formações salinas, que possibilitam o armazenamento seguro de grandes volumes deste gás (BACHU e ADAMS, 2003; WHITE et al., 2003). Além disso, parte da infraestrutura utilizada na exploração de petróleo, principalmente os poços de extração, é útil para a injeção do CO_2 nas camadas profundas.

A problemática ambiental envolvendo o sequestro geológico de carbono está na possibilidade de vazamentos do CO_2 da formação de armazenamento para camadas mais superficiais. Esses vazamentos podem ocorrer devido à heterogeneidade do meio (presença de fraturas ou falhas geológicas) e poços de extração de petróleo abandonados, que servem de caminho para a migração do CO_2. Além disso, essa migração é facilitada pelas forças de flutuabilidade do CO_2, causadas pela diferença de densidade entre água e CO_2. A migração de CO_2 pode atingir as águas subterrâneas rasas, alterando sua qualidade, e também se acumular em regiões próximas à superfície terrestre, trazendo riscos à população e aos seres vivos em geral (GASDA; BACHU; CELIA, 2004; KLUSMAN, 2011; NORDBOTTEN et al., 2009) (Figura 1). Para identificar locais de fuga e orientar a adoção de medidas de controle emergencial, tecnologias de medição, monitoramento e verificação (MMV) do CO_2 armazenado têm sido estudadas.

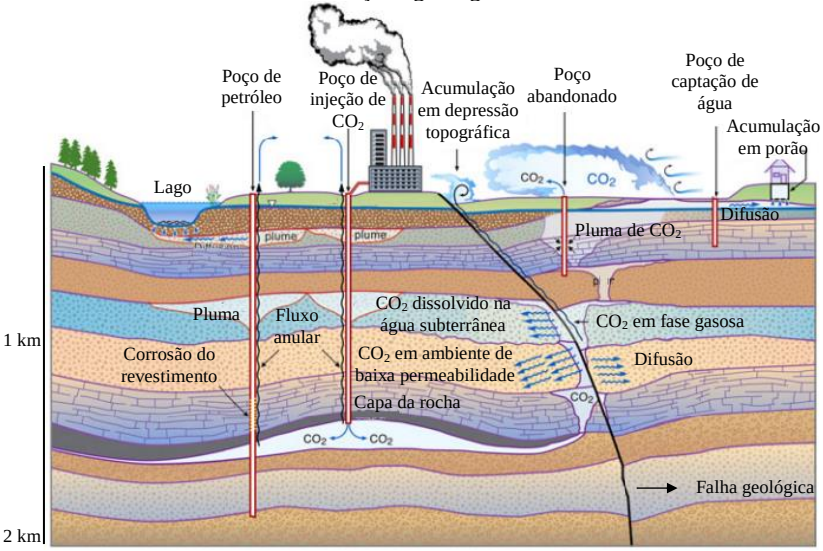
As tecnologias de MMV são divididas de acordo com o princípio de detecção (direta ou indireta) e o local de monitoramento. Dentre essas, destacam-se o monitoramento do fluxo de CO_2 atmosférico pela *Eddy Covariance* (KORRE et al., 2011; LEUNING et al., 2008; LEWICKI e HILLEY, 2012), da concentração e fluxo de gases no solo por meio de câmaras de acúmulo (JONES et al., 2009, 2011), métodos geofísicos, que determinam as variações da resistividade do meio (WHITE, 2011), monitoramento do estresse biológico, por meio de análise multiespectral de imagens da vegetação (MALE et al., 2010; ROUSE et al., 2010) e micro-organismos do solo (JONES et al., 2011; NOBLE et al., 2012), e o monitoramento geoquímico da água subterrânea por meio das alterações de variáveis geoquímicas de qualidade da água (KHARAKA et al., 2010; TRAUTZ et al., 2013; WANG e JAFFE, 2004; WILKIN e DIGIULIO, 2010). Dentro desse portfólio de tecnologias disponíveis, as relacionadas à região subsuperficial têm maior potencial para detecção de CO_2 em fases iniciais de vazamento, uma vez que esta é a primeira a ser impactada.

O entendimento do comportamento do CO_2 nas águas subterrâneas e sua interação com o arcabouço geológico são fundamentais para a determinação das variáveis geoquímicas que sofrem influência devido à entrada de CO_2 no aquífero. Este comportamento em aquíferos de reatividade limitada, com predominância de quartzo, característica de regiões de formação geológica sedimentar de origem marinha, ainda não foi completamente elucidado. Estudos, com tal propósito, em escala de campo, vêm sendo realizados e têm sido foco de pesquisas. Estes vêm sendo conduzidos pelo fato de contribuírem de

maneira mais efetiva no entendimento dessas alterações geoquímicas, comparativamente a estudos de laboratório, por serem mais representativos das condições reais, que podem ser influenciadas por fatores externos (precipitação, nível do lençol freático e heterogeneidade do solo).

Este estudo faz parte de projeto de pesquisa financiado pela Petrobras intitulado "Laboratório de Campo e Desenvolvimento de Tecnologias de Medição, Monitoramento e Verificação (MMV) de CO_2 para a Aplicação em Sítios de Armazenamento Geológico" e conta com a participação de diversas instituições, dentre elas REMA (Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente) – UFSC, CEPAC (Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação sobre Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono) – PUCRS, LEBAC (Laboratório de Estudos de Bacias) – UNESP e IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

Figura 1 - Principais mecanismos e vias de vazamento de CO_2 armazenado em formações geológicas



Fonte: Adaptado de Benson e Hepple (2005).

OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar possíveis variáveis geoquímicas indicadoras da presença de CO_2 na água subterrânea de um aquífero de reatividade limitada, para detecção de vazamentos provenientes de sequestro geológico de carbono.

Os objetivos específicos foram:

a) avaliar a influência das características físico-químicas do aquífero no comportamento das variáveis hidrogeoquímicas na presença de CO_2;

b) avaliar os efeitos do aumento da pressão parcial de CO_2 (pCO_2) sobre os processos geoquímicos na água subterrânea;

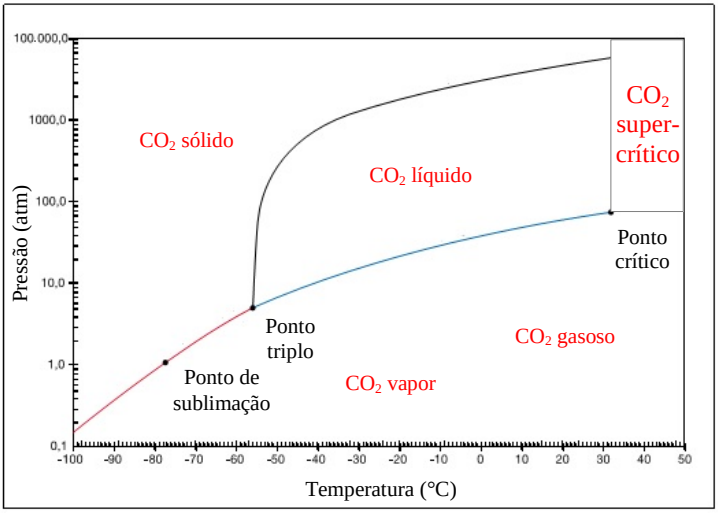
c) avaliar a representatividade das alterações geoquímicas da água subterrânea devido à presença de CO_2.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO CO_2

O dióxido de carbono (CO_2) é um composto químico simples, constituído por duas moléculas de oxigênio e uma de carbono. O CO_2 na atmosfera desempenha um papel vital no ambiente terrestre, sendo essencial para manutenção da temperatura da superfície da Terra, além de ser matéria-prima para fotossíntese. Não é inflamável e pode se apresentar na forma sólida, líquida, gasosa ou como fluido supercrítico, dependendo das condições de temperatura e pressão (Figura 2) (IPCC, 2005). Em condições normais de temperatura e pressão (0º C e 1 atm), apresenta-se na forma gasosa, cerca de 50% mais denso que o ar, sendo incolor, inodoro e ligeiramente ácido (AIGA, 2009). Um aspecto importante do estado físico do CO_2 para o sequestro geológico é o estado físico supercrítico, que ocorre em profundidades superiores a 800 m. Nessa condição, com temperatura e pressão superiores ao ponto crítico (31,1ºC e 73,9 atm, respectivamente), seu comportamento é intermediário entre um gás e um líquido, com densidade elevada (467 $g.L^{-1}$) e compressibilidade e viscosidade semelhantes à forma gasosa, contribuindo para os mecanismos de sequestro (IPCC, 2005). Na Tabela 1 são apresentadas algumas propriedades físicas do CO_2.

Figura 2 - Diagrama de fases do CO_2



Fonte: Adaptado de IPCC (2005).

Tabela 1 – Propriedades físicas do CO_2.

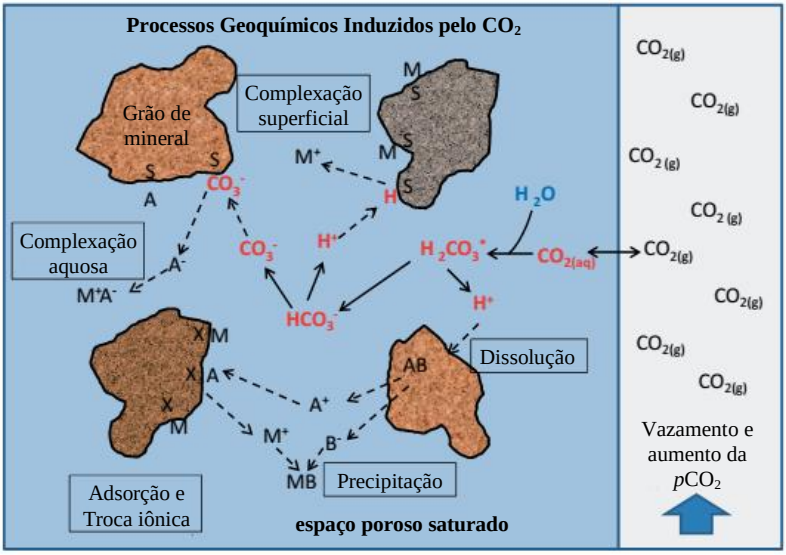
Propriedade	**Valor**
Peso molecular	44,01 $g.mol^{-1}$
Temperatura crítica	31,1 ºC
Pressão crítica	73,9 atm
Densidade crítica	467 $kg.m^{-3}$
Temperatura do ponto triplo	-56,5 ºC
Pressão do ponto triplo	5,18 atm
Ponto de ebulição	-78,5 ºC
Constante da Lei de Henry (20 ºC)	0,039 $mol.atm^{-1}.L^{-1}$
Fase gasosa	
Densidade do gás*	1,976 $kg.m^{-3}$
Volume específico*	0,506 $m^3.kg^{-1}$
Viscosidade*	13,72 $\mu N.s.m^{-2}$
Solubilidade em água*	1,716 $vol.vol^{-1}$
Entalpia*	21,34 $kJ.mol^{-1}$
Entropia*	117,2 J $mol.K^{-1}$
Entropia de formação	213,8 J $mol.K^{-1}$
Fase líquida	
Pressão de vapor (20 ºC)	58,5 atm
Densidade líquida (-20 ºC e 19,7 atm)	1032 $kg.m^{-3}$
Viscosidade*	99 $\mu N.s.m^{-2}$

*CNTP: condições normais de temperatura e pressão (0 ºC e 1,013 atm)
Fonte: Adaptado de IPCC (2005).

2.2 EFEITOS DO CO_2 SOBRE OS PROCESSOS GEOQUÍMICOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA

O aumento da concentração de CO_2 nas águas subterrâneas, dado pelo incremento da sua pressão parcial (pCO_2), causa desequilíbrio nos processos geoquímicos que controlam a química da água. Os principais processos afetados a partir da dissolução de CO_2 são a dissolução/precipitação mineral, adsorção, troca iônica e complexação de íons (CAHILL, 2013). O modelo conceitual dos processos afetados é presentado na Figura 3.

Figura 3 - Modelo conceitual dos processos geoquímicos induzidos pela dissolução de CO_2 nas águas subterrâneas



Fonte: Adaptado de Cahill (2013).

2.2.1 Dissolução de CO_2 na água subterrânea

A primeira questão a ser considerada com relação à dissolução de CO_2 na água subterrânea é a abrangência deste processo geoquímico. Este processo pode estar enquadrado em um sistema aberto ou fechado, dependendo das interações existentes entre a fase gasosa e a fase líquida (STUMM e MORGAN, 1981). No aquífero em estudo, pode-se considerar o sistema como sendo aberto, pelo fato do mesmo ser raso e não confinado, o que permite trocas gasosas com a atmosfera e até mesmo recargas diretas em decorrência das precipitações ocorridas no local.

A dissolução de CO_2 em água é determinada, principalmente, pela pressão, temperatura e salinidade. Em soluções ácidas (pH < 5), a concentração de CO_2 aquoso é expressa pela Lei de Henry (Eq. 1). Os efeitos da temperatura e salinidade são considerados por meio da constante da Lei de Henry (K_H) da equação, que é de, aproximadamente, $10^{-1,5}$ $mol.atm^{-1}.L^{-1}$ a 25 °C. Esta constante é levemente influenciada pela quantidade de íons dissolvidos, adotando-se valores de $10^{-1,47}$

mol.atm^{-1}.L^{-1} para água doce e de $10^{-1,54}$ mol.atm^{-1}.L^{-1} para água salgada. Em altas temperaturas o CO_2 é menos solúvel, apresentando valores para K_H de $10^{-1,7}$ mol.atm^{-1}.L^{-1} a 50ºC, por exemplo (BUTLER, 1982).

$$[CO_2] = K_H . pCO_2 \quad (1)$$

Em que:

$[CO_2]$ = Concentração de CO_2 dissolvido [mol.L^{-1}]
K_H = Constante da Lei de Henry [mol.atm^{-1}.L^{-1}]
pCO_2 = Pressão parcial de CO_2 [atm]

O comportamento de uma mistura de gases com relação às pressões parciais é definido de acordo com a Lei das pressões parciais de Dalton, em que, a pressão total de uma mistura de gases é igual à soma das pressões parciais de todos os gases que compõe essa mistura. A pressão parcial de cada gás é exatamente a fração da pressão total que este gás representa em função de sua fração na mistura (HOLMES e KRIMSLEY, 1976) e é expressa de acordo com a Eq. 2 (neste caso, aplicada para definição da pressão parcial de CO_2 (pCO_2)). Considerando-se a fração volumétrica de CO_2 atmosférico de 0,039% (~390 ppm) (WMO, 2012), pressão de vapor d'água de 0,023 atm a 20 ºC (STUMM e MORGAN, 1981) e pressão total da mistura de 1 atm (nível do mar), a pCO_2 atmosférica exercida na superfície dos líquidos é de $10^{-3,41}$ atm.

$$pCO_2 = xCO_2 (P_T - Pw) \quad (2)$$

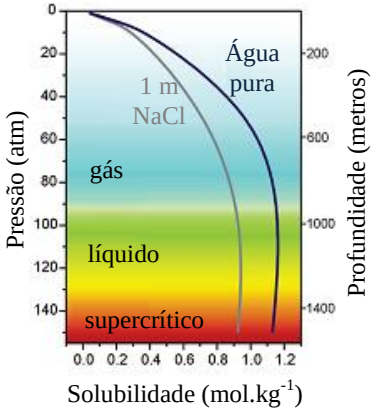
Em que:

pCO_2 = Pressão parcial de CO_2 [atm]
xCO_2 = Fração volumétrica de CO_2 seco
P_T = Pressão total da mistura de gases [atm]
Pw = Pressão de vapor d'água [atm]

Em se tratando da presença de CO_2 puro na água subterrânea, a pCO_2 tende a ser a pressão total subtraída da pressão de vapor d'água na profundidade analisada (STUMM e MORGAN, 1981). Neste caso a pCO_2 é muito maior, comparada com a pCO_2 atmosférica, pois está se tratando de CO_2 puro. Além disso, a pressão total aumenta com a

profundidade, com relação aproximada de pressão (atm)/profundidade (m) de 1:10. No projeto piloto de injeção de CO_2 realizado pelo ZERT (*Zero Emission Research and Technology Center*), em Montana/EUA, a pCO_2 máxima a 3 metros de profundidade foi de 1 atm (KHARAKA et al., 2010), cerca de 150 vezes menor à pCO_2 no experimento piloto na Formação Frio, no Texas/EUA que foi de 150 atm a 1546 m de profundidade (KHARAKA et al., 2006). Esse aumento da pCO_2 está diretamente relacionado com a concentração de CO_2 dissolvido (Lei de Henry), que tende a ser maior com o aumento da profundidade. No entanto, esse aumento da solubilidade do CO_2 é observado somente para dissolução de CO_2 gasoso. A partir da mudança de fase para líquido ou supercrítico, a solubilidade se mantém estável (Figura 4).

Figura 4 - Solubilidade e estado físico do CO_2 em função da pressão e profundidade, assumindo gradiente geotermal médio de 25 °C.km.$^{-1}$



Fonte: Adaptado de Duan e Sun (2003) apud Wilkin e Digiulio (2010).

A partir da dissolução do CO_2 gasoso (Eq. 3), novas espécies poderão ser formadas, que são dependentes do pH do meio. O CO_2 dissolvido, ao se hidratar, forma ácido carbônico (H_2CO_3) (Eq. 4). Em soluções básicas (pH > 6,3), o H_2CO_3 pode ionizar-se, liberando íons H^+ e bicarbonato (HCO_3^-) (Eq. 5). Esse bicarbonato também pode se ionizar (pH > 10,3), liberar íons H^+ e carbonato (CO_3^{2-}) (Eq. 6) (BUTLER, 1982). A distribuição das espécies de carbonato em função do pH é apresentada na Figura 5.

$$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(aq)} \quad (3)$$

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_{3(aq)} \qquad K_{a1} = 10^{-2,8} \quad (4)$$

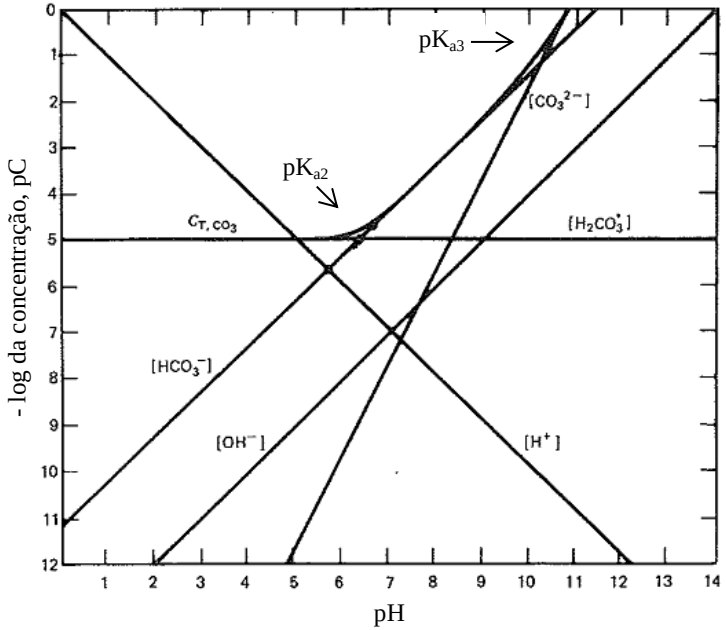
$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)}$ $K_{a2} = 10^{-6,3}$ (5)

$HCO_3^-{}_{(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$ $K_{a3} = 10^{-10,3}$ (6)

As reações de hidratação e desidratação do CO_2 (Eq. 4) ocorrem de forma rápida. A reação de hidratação é de primeira ordem e ocorre a uma taxa constante entre k_{CO2} = 0,025 e 0,04 s^{-1} (25ºC). A energia de ativação necessária é de, aproximadamente, 15 kcal.mol^{-1}. De forma similar, a taxa de desidratação, também de primeira ordem, está entre k_{H2CO3} = 10 e 20 s^{-1}, sendo necessárias, aproximadamente, 16 kcal.mol^{-1} para ativação da reação (STUMM e MORGAN, 1981). Dessa forma, em alguns minutos, o equilíbrio de hidratação é atingido entre as espécies envolvidas.

O entendimento do comportamento do CO_2 na água subterrânea é de fundamental importância quando se trata da determinação de variáveis hidrogeoquímicas que possam ser utilizadas para detecção de vazamentos. A dissolução do CO_2 é o primeiro processo geoquímico que ocorre na água subterrânea na presença de um vazamento, e é condicionada por diversos fatores (pressão, temperatura e salinidade). A quantidade de CO_2 dissolvido, além de outros fatores que serão vistos a seguir, irão determinar o grau de desequilíbrio dos processos geoquímicos e a facilidade para detecção de vazamentos por meio da observação do comportamento das variáveis geoquímicas de qualidade das águas subterrâneas.

Figura 5 – Concentração das espécies de carbonato versus pH em sistema aberto em equilíbrio com a atmosfera ($pCO_2 = 10^{-3,5}$ atm) a 25 ºC.



Fonte: Adaptado de Snoeyink e Jenkins (1980).

2.2.2 Dissolução e precipitação mineral

Os fenômenos de dissolução/precipitação mineral, juntamente com a dissolução de CO_2 ocorrem naturalmente no ambiente por meio das interações sólido/líquido. A dissolução e precipitação são fenômenos inversos que ocorrem entre a fase sólida (mineral) e a fase líquida (solvente) com o intuito de promover um equilíbrio de concentração entre as duas fases. Este equilíbrio é atingido quando a solução alcança o ponto de saturação, que é definido em função da constante do produto de solubilidade (K_s). Na Eq. 7 é apresentada a expressão de equilíbrio do produto de solubilidade da calcita ($CaCO_3$). Assim, se o produto da concentração dissolvida é menor que K_s, o sólido irá se dissolver, e se for maior, o sólido irá precipitar até que a igualdade seja satisfeita. A K_s é afetada pela variação da temperatura, pressão, efeitos da força iônica e do íon comum (BUTLER, 1982).

$$[Ca^{2+}].[CO_3^{2-}] = K_s \quad (7)$$

As reações de dissolução da calcita, mineral altamente reativo e com maior abundância na litosfera e hidrosfera, são as principais responsáveis por manter o equilíbrio do pH das águas naturais entre 6 e 9 (LOWER, 1996; MESTRINHO, 2008). A constante do produto da solubilidade (K_s) da calcita, a 20ºC e força iônica nula, é de $10^{-8,3}$ (pK_s = 8,3), ou seja, ocorrerá dissolução deste mineral até o ponto de saturação, quando o valor de pH for igual ao valor de pK_s (8,3, neste caso). Devido a estas características de reatividade, os minerais carbonatados (calcita e dolomita, por exemplo) apresentam essa capacidade de equilíbrio (tamponamento) do pH das águas naturais, que é atribuído à soma das concentrações de bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) e do íon hidroxila (OH^-). A concentração total desses íons determina a alcalinidade da água (BUTLER, 1982). Em aquíferos de reatividade limitada (ausência de minerais reativos), compostos, predominantemente, por minerais silicatados (quartzo, por exemplo), devido à baixa taxa de dissolução mineral, estes não apresentam alcalinidade, e consequentemente, ausência de capacidade de tamponamento.

A dissolução mineral é intensificada com o aumento da pCO_2. Em casos de vazamentos de CO_2 na água subterrânea, sua dissolução e consequente formação de ácido carbônico causam a acidificação do meio. Essa acidificação causa incremento na dissolução mineral e, consequentemente, aumento da alcalinidade, que por sua vez, tende a neutralizar a acidez provocada. A alcalinidade, neste caso, pode ser proveniente da dissolução mineral e/ou da própria ionização do ácido carbônico, dependendo do tipo de mineral disponível e sua taxa de dissolução. Um exemplo da reação de dissolução/precipitação de calcita é apresentado na Eq. 8. Em aquíferos de reatividade limitada (baixa taxa de dissolução mineral), compostos por quartzo, o efeito da dissolução de CO_2 é somente a acidificação do meio, pela formação de H_2CO_3, e o aumento da concentração de carbono inorgânico total (CIT) (BUTLER, 1982).

$$CaCO_{3(s)} + CO_{2(aq)} + H_2O \underset{\text{precipitação}}{\overset{\text{dissolução}}{\rightleftharpoons}} 2HCO_{3\,(aq)}^- + Ca^{2+} \quad (8)$$

Como visto, a mineralogia do aquífero exerce uma importante função no controle do pH, devido a sua reatividade com a água.

Sverdrup e Warfvinge (1988) classificaram os minerais em 5 grupos, baseando-se em suas taxas de dissolução em ambiente natural sob a ação do intemperismo. O grupo dos minerais carbonatados (calcita, aragonita, dolomita, magnesita) e a brucita, por exemplo, foram os que mais rapidamente se dissolveram, com taxas entre 10^{-5} e 10^{-8} $mol.m^{-2}.s^{-1}$. O grupo dos minerais silicatados foram subdivididos em 3 grupos de dissolução. Aqueles de rápida dissolução (anortita, leucita, fosforita, clorita, piroxênios como diopsídio, hederbengita, anfibólios como hornblenda, por exemplo) com taxas entre 10^{-9} e $10^{-10,5}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}$, intermediária dissolução (piroxênios como enstatita e augita, anfibólios como tremolita e actilolita, por exemplo) com taxas entre $10^{-10,5}$ e 10^{-12} $mol.m^{-2}.s^{-1}$ e os de lenta dissolução (feldspatos como albita, ortoclásio, plagioclásio, minerais de argila como a caulinita e gibbsita e micas como muscovita e biotita, por exemplo), com taxas entre 10^{-12} e 10^{-13} $mol.m^{-2}.s^{-1}$. E o grupo dos minerais "não reativos" ou "grupo dos inertes" (quartzo, por exemplo) com pequena taxa entre 10^{-14} e 10^{-16} $mol.m^{-2}.s^{-1}$. Em curto prazo, os efeitos do CO_2 na taxa de dissolução mineral foram observados somente no grupo dos minerais carbonatados, devido a elevada reatividade.

2.2.3 Adsorção, troca iônica e complexação de íons

Os mecanismos de adsorção, troca iônica e complexação determinam a mobilidade de constituintes inorgânicos na água subterrânea. A adsorção de íons por minerais ou pela matéria orgânica, presentes no solo do aquífero, ocorre em função de forças eletrostáticas do tipo *Van Der Walls*. Os argilominerais (alofano, caulinita, montmorilonita, ilita, clorita e etc.) ou oxi-hidróxidos de Fe^{3+} e Al^{3+} e as substâncias orgânicas se comportam como adsorventes, devido ao excesso de carga elétrica superficial negativa. Essa carga negativa é capaz de fixar ou trocar cátions. Cátions em solução que apresentam maior carga elétrica são mais facilmente adsorvidos, comparados íons de menor carga (Al^{3+} é mais facilmente adsorvido que K^{+}, por exemplo). No entanto, quando os íons apresentarem a mesma carga elétrica, aqueles de menor tamanho serão mais facilmente adsorvidos (MESTRINHO, 2008). A afinidade de alguns cátions em solução para a sorção foi definida por Domenico e Schwartz (1998), e segue a seguinte ordem decrescente de força de adsorção: $Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^{+} > K^{+} > Na^{+}$. O íon H^{+} é uma exceção, devido à alta densidade de carga e o pequeno diâmetro, sendo preferencialmente adsorvido (MERKEL; PLANER-FRIEDRICH, 2008). A acidificação das águas subterrâneas

causada pela dissolução de CO_2, provenientes de vazamentos de sequestro geológico, contribui para o aumento da concentração de íons H^+, que sendo preferencialmente adsorvidos, causam a dessorção de outros íons, dentre estes metais tóxicos, elevando as concentrações dissolvidas na água subterrânea.

As reações de complexação/quelação também estão diretamente associadas com o aumento da mobilidade de metais e influenciam sua concentração livre na água. Na reação de complexação, os cátions metálicos se combinam com um agrupamento de íons ou moléculas, que atuam como doadores de elétrons, denominados ligantes, formando um complexo. Nesse caso, o cátion metálico ocupa a posição central em relação aos ligantes. Quando os ligantes estiverem ligados ao cátion central por mais de um ponto de ligação, esses são denominados agentes quelantes, e os complexos desse tipo são quelatos. Nas águas subterrâneas, os ligantes (SO_4^{2-}, Cl^-, HCO_3^- e OH^-) podem formar complexos com os cátions presentes, que podem ser transportados através do fluxo subterrâneo (MESTRINHO, 2008). O aumento da concentração de ligantes, principalmente o HCO_3^-, em casos de vazamento de CO_2, pode contribuir para a formação desses complexos e aumentar a mobilidade de íons.

2.3 IMPORTÂNCIA DA MINERALOGIA NAS ALTERAÇÕES DOS PROCESSOS HIDROGEOQUÍMICOS NA PRESENÇA DE CO_2

As alterações dos processos geoquímicos da água subterrânea, ocasionados por vazamentos de CO_2, variam de forma diferente em função da mineralogia do aquífero. A modelagem geoquímica para diferentes cenários de vazamentos de CO_2 revelaram que o pH é o primeiro indicador da presença de CO_2 e a amplitude de variação é diferenciada em função da composição mineralógica do aquífero. Os efeitos da intrusão de CO_2 em aquífero muito pouco tamponado (reatividade limitada), de mineralogia composta por galena (fonte de chumbo) e quartzo, foram o incremento direto na concentração de carbono total e a diminuição do pH em 2,2 unidades (de 5,75 a 3,55). Diferentemente, em aquífero bem tamponado (reativo), formado por galena e calcita, o pH decresceu somente 0,34 unidade (de 5,75 a 5,41) (WANG e JAFFE, 2004). A menor diminuição do pH no aquífero reativo é atribuída à capacidade de tamponamento, devido a elevada alcalinidade, proveniente da dissolução mineral (WANG e JAFFE, 2004; WILKIN e DIGIULIO, 2010).

Experimentos de laboratório e de campo têm mostrado comportamento do pH um pouco diferente aos estudos de modelagem. Ao contrário dos estudos de modelagem, experimentos de laboratório e de campo têm mostrado que as variações de pH muitas vezes podem ser superiores em aquíferos reativos, dependendo da quantidade de mineral reativo na composição do aquífero e do pH natural da água subterrânea. Experimento em autoclave, simulando todas as condições do campo de sequestro geológico de *Cranfield*, Mississippi/EUA, mostrou que a diminuição do pH foi de somente 0,9 unidade (de 5,7 a 4,8). A mineralogia do aquífero era composta predominantemente por quartzo e clorita, com menos de 1% de minerais reativos. Essa pequena alteração do pH foi condicionada pela inexpressiva dissolução mineral que mantêm o pH naturalmente baixo (5,7) (LU et al., 2012). Um dos estudos, em escala piloto, mais expressivo nessa área, foi realizado em Montana/EUA, pelo ZERT (*Zero Emission Research and Technology Center*). Um poço de injeção horizontal (com 2 metros de profundidade) serviu de suporte para a injeção de 300 $kgCO_2.d^{-1}$, durante 28 dias. Os resultados mostraram que a dissolução de CO_2 causou acidificação da água subterrânea, observada nos primeiros 2-3 dias após a injeção, com diminuição do pH em 1,4 unidades (de 7,0 a 5,6). O aquífero era composto por camadas com elevada concentração de carbonatos (calcita), apresentando capacidade de tamponamento (KHARAKA et al., 2010). Em outro experimento de campo semelhante, CO_2 dissolvido foi injetado diretamente no aquífero (50 m de profundidade) a uma vazão de 0,095 $L.s^{-1}$, durante 5 meses. O aquífero era composto, em sua maioria, por grãos de quartzo e pequena fração de albita, plagioclásio ilita (minerais pouco reativos) e pirita. Além disso, era intercalado por finas camadas de argila, com fração significativa de caulinita (mineral reativo). Os resultados mostraram que a dissolução de CO_2 causou um decréscimo do pH em 3 unidades (de 8 a 5,1), fato que foi observado 8-10 dias após o inicio da injeção e sustentado durante todo o experimento (TRAUTZ et al., 2013). A variação do pH, portanto, pode ser superior em aquíferos reativos, mesmo estes apresentando capacidade de tamponamento, pelo fato do pH inicial ser elevado devido a dissolução de minerais. No entanto, o que os difere são os valores de pH mínimos observados após a injeção de CO_2. Os valores mínimos em aquíferos de reatividade limitada foram menores quando comparados aos aquíferos reativos.

O aumento da alcalinidade decorrente da presença de CO_2 no aquífero também pode ser um indicador de vazamentos em aquíferos reativos. Wilkin e Digiulio (2010) observaram aumento da concentração

de bicarbonato proveniente do aumento da pCO_2 e da dissolução mineral. Na dissolução da calcita (Eq. 8), metade do bicarbonato foi proveniente do $CO_{2(g)}$ e a outra metade da calcita sólida. Já na reação de dissolução da albita (Eq. 9), todo o bicarbonato foi proveniente do $CO_{2(g)}$. As reações do CO_2 com feldspato e albita são mais lentas, comparadas com a calcita, no entanto, podem formar uma variedade de argilominerais. A albita reage e precipita caulinita e libera bicarbonato (Eq. 9). Caulinita pode ainda reagir com ácido carbônico e produzir bicarbonato (Eq. 10). Na presença de goetita, sua dissolução promovida pelo CO_2 também pode formar bicarbonato (Eq. 11). Além desses, outros minerais como o feldspato (ortoclásio, plagioclásio, albita), oxi-hidróxidos (goetita), óxidos (hematita e magnetita) e silicatos (esmectita e ilita), podem reagir com $CO_{2(aq)}$, produzir bicarbonato e tamponar o pH.

$$\text{(albita) } 2NaAlSi_3O_8 + 11H_2O + 2CO_{2(aq)} \leftrightarrow \text{(caulinita) } Al_2Si_2O5(OH)_4 + 2Na^+ + 2HCO_3^- + 4H_4SiO_4 \quad (9)$$

$$\text{(caulinita) } Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O + 6CO_{2(aq)} \leftrightarrow 2Al^{3+} + 6HCO_3^- + 2H_4SiO_4 \quad (10)$$

$$\text{(goetita) } FeOOH + 2CO_{2(aq)} + 0{,}4H_{2(g)} \leftrightarrow Fe^{2+} + 2HCO_3^- \quad (11)$$

O aumento da alcalinidade também foi observado em experimentos de campo. Kharaka et al. (2010) observaram aumento de 900 $mgCaCO_3.L^{-1}$ na alcalinidade devido ao bicarbonato, chegando a valores próximos a 1.300 $mgCaCO_3.L^{-1}$, devido à injeção de CO_2. Essas alterações foram desencadeadas, inicialmente, pela dissolução do CO_2 na água e, posteriormente, pela dissolução de calcita (Eq. 8), goetita (Eq. 11), dolomita (Eq. 12), siderita (Eq. 13) e hidróxido férrico (Eq. 14), em meio ácido e condição redutora. Trautz et al. (2013) também observaram incremento na alcalinidade em 300 $mgCaCO_3.L^{-1}$, entre 8 e 10 dias após a injeção de CO_2, chegando a valores próximos a 600 $mgCaCO_3.L^{-1}$. No entanto, após o 10º dia, as concentrações declinaram, atingindo as condições de background no 23º dia de injeção. Esse decréscimo da alcalinidade considerado reflexo do incremento da protonação de carbono inorgânico dissolvido do HCO_3^- para H_2CO_3 (pK = 6,3) em função do declínio do pH.

$$2H^+ + \text{(dolomita) } CaMg(CO_3)_{2(s)} \leftrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^- \quad (12)$$

(siderita) $Fe(CO_3)_{(s)} + H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + HCO_3^-$ (13)

(hidróxido férrico) $2Fe(OH)_{3(s)} + 4H_2CO_3^0 + H_{2(g)} \leftrightarrow 2Fe^{2+} + 4HCO_3^- + 6H_2O$ (14)

A dissolução de minerais além de contribuir para o aumento da alcalinidade pode promover a liberação de espécies inorgânicas, dentre estes, metais tóxicos, que nesse caso também podem ser indicadores de vazamentos de CO_2. Os tipos de íons liberados são dependentes da composição mineralógica do aquífero. Na modelagem da intrusão de CO_2 em aquífero composto por galena e quartzo, o incremento da concentração de chumbo dissolvido, proveniente da dissolução da galena, foi 100 vezes superior ao detectado no *background*. Já no aquífero composto por galena e calcita, o incremento foi de 60 vezes (WANG e JAFFE, 2004). No aquífero mais reativo, composto por calcita, o incremento foi menor devido à capacidade de tamponamento, que impediu a maior acidificação do meio e consequente aumento da dissolução de galena. A dissolução da calcita também incrementa a concentração de Ca^{2+} dissolvido (Eq. 8), assim como a dissolução da albita libera Na^+ (Eq. 9), da caulinita libera Al^{3+} (Eq. 10), da dolomita libera Ca^{2+} e Mg^{2+} (Eq. 12) e da siderita e do hidróxido de ferro que liberam Fe^{2+} (Eq. 13 e 14). Trautz et al. (2013) também observaram um pico na concentração dissolvida de Ca, Sr, Mg, Ba, Mn e Fe, seguido da redução para as concentrações de *background*, sugerindo um mecanismo rápido de liberação, com depleção dos metais na fonte.

O aumento da concentração de íons causa, também, o aumento da condutividade elétrica (CE) do meio, podendo ser indicadora de vazamentos de CO_2. O aumento da concentração de íons no experimento de injeção do ZERT, triplicou a condutividade elétrica do meio, atingindo 1.800 $\mu S.cm^{-1}$ (KHARAKA et al., 2010). De forma semelhante, Trautz et al. (2013) observaram um pico na condutividade elétrica, chegando a 1.100 $\mu S.cm^{-1}$, devido à injeção de CO_2. Ao contrário, em aquíferos de reatividade limitada, a condutividade elétrica tende a permanecer constante devido à estabilidade da concentração de íons dissolvidos (LU et al., 2012).

A presença de CO_2 no aquífero também pode alterar a condição redox do meio. A condição redox, medida pelo potencial de oxidação-redução (Eh), pode sofrer alteração próximo a zona de vazamento de CO_2 pelo fato do borbulhamento de CO_2 gasoso causar a redistribuição de O_2 dissolvido para outras zonas. E, assim como o pH, o

comportamento de alguns elementos e/ou minerais são sensíveis a esta condição (HARVEY et al., 2013). Ardelan e Steinnes (2010) observaram aumento da dissolução de espécies reduzidas de Mn, Fe e Co, em experimento de laboratório, pelas condições anóxicas proporcionadas pelo fluxo de CO_2 gasoso. De maneira semelhante, Altevogt e Jaffe (2005) observaram, por meio de modelagem, estagnação na oxidação de matéria orgânica próxima à fonte de CO_2, demonstrando a depleção de O_2 dissolvido nesta região.

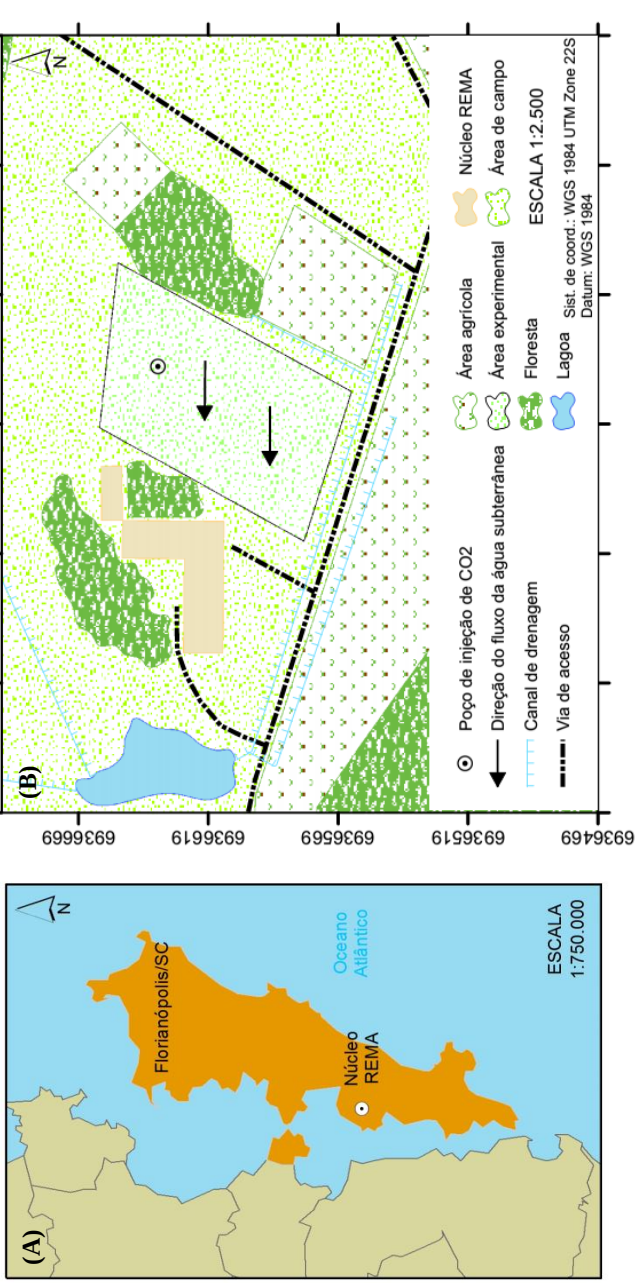
Teoricamente, aquíferos com presença de minerais reativos apresentam maior capacidade para neutralizar os efeitos da presença de CO_2, em relação ao pH, pela capacidade de tamponamento e nos processos subsequentes devido a acidificação do meio. No entanto, os estudos de modelagem geoquímica e experimentos em campo mostram, de maneira geral, que mesmo nestes aquíferos podem ocorrer decréscimos no valor de pH, e que isso é dependente da intensidade de tamponamento do aquífero. A intensidade de tamponamento, neste caso, está relacionada com a fração de minerais reativos disponíveis, que podem dissolver e neutralizar os efeitos da acidificação. Dessa forma, o valor de pH inicial e a quantidade de mineral reativo disponível são os fatores que determinarão a amplitude de variação das variáveis analisadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente (REMA), pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), localizado ao sudoeste da Ilha de Santa Catarina, na cidade de Florianópolis (Figura 6). A área experimental é de, aproximadamente, 6.280 m² e de relevo plano. A superfície do solo é coberta por vegetação rasteira com o predomínio de gramíneas nativas do local. A condutividade hidráulica da água subterrânea situa-se entre 10^{-5} e 10^{-4} cm.s^{-1} (LEBAC, 2013). Determinadas em áreas próximas, a variação do nível do lençol freático foi de 0,8 a 1,8 metros e a porosidade efetiva entre 17 e 20% (RAMOS et al., 2013). Geologicamente, o local de estudo é formado por cobertura sedimentar quaternária, constituída por depósitos inconsolidados ou fracamente consolidados de areias, siltes, argilas ou conglomerados de origem marinha (IPUF, 2004).

A simulação de vazamento foi realizada por meio da injeção controlada de CO_2 gasoso diretamente no aquífero (porção saturada). O poço de injeção foi projetado, construído e operado pela equipe do Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC) da UNESP e instalado a 3 metros de profundidade, utilizando-se a técnica *direct push* por meio do *Geo Probe 6600*. Essa técnica foi utilizada com o intuito de causar a mínima perturbação no solo, evitando, assim, a formação de caminhos preferenciais para o escape de CO_2 durante a injeção. O poço foi revestido com tubo de PVC branco de 1” de diâmetro, em cuja extremidade inferior, foi instalada a seção filtrante para saída do CO_2 (com 0,3 metro de altura). Entre 2 e 3 metros de profundidade foi adicionado um pré-filtro e entre 1 e 2 metros de profundidade, utilizou-se bentonita para selar o espaço anular. Na porção superior, o poço foi cimentado, até 1 metro de profundidade, para proteção do tubo de injeção.

Figura 6 - Mapa de Florianópolis/SC com a localização da área experimental (A) e mapa aproximado com as principais características do entorno da área (B).



A pressão de injeção de CO_2 máxima admissível foi calculada para evitar a ruptura do solo e abertura de caminhos preferenciais. O cálculo foi realizado de acordo com a Equação de Payne (PAYNE et al., 2008), que leva em consideração a densidade do solo e da água e as espessuras das zonas vadosa e saturada acima do ponto de injeção. Dessa forma, a pressão máxima admissível, considerando-se um fator de segurança de 60% e as perdas de carga da tubulação, foi de até 0,27 atm. O CO_2 foi injetado durante 11 dias (de 11 a 21 de setembro 2013), utilizando-se um cilindro de CO_2 comprimido a alta pressão, um regulador de vazão eletroeletrônico (Marca Serra, modelo *Smart-Trak 50 series*) e um regulador de pressão analógico de duplo estágio. Durante este período foram injetados 33 kg de CO_2 de forma contínua. A vazão mássica aplicada durante os primeiros 7 dias foi de 90 $g.h^{-1}$ e as pressões ficaram entre 0,20 e 0,24 atm. Nos 5 dias restantes, a vazão foi aumentada para 150 $g.h^{-1}$ e a pressão ficou entre 0,26 e 0,34 atm.

O perfil do solo foi caracterizado anteriormente ao período de injeção. As amostras para análise química foram coletadas até 3 metros de profundidade. Foram identificadas visualmente 3 camadas de solo de colorações distintas, as quais foram coletadas e posteriormente submetidas a análises químicas, realizadas pelo Laboratório de Solos da UDESC (Universidade do Estado de Santa Catarina). Foram determinados o pH, a quantidade de matéria orgânica, a fração de carbono orgânico, soma de bases, capacidade de troca catiônica (CTC) e volume de saturação por bases, de acordo com Tedesco et al. (1995). Análises de macro e microminerais do solo e na água subterrânea foram realizadas pelo Laboratório Natrium – Laboratórios e Engenharia Ltda. Foram determinadas as concentrações totais de alumínio (Al), antimônio (Sb), arsênio (As), bário (Ba), berílio (Be), boro (B), cádmio (Cd), cálcio (Ca), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), enxofre (S), ferro (Fe), fósforo (P), magnésio (Mg), manganês (Mn), mercúrio (Hg), níquel (Ni), prata (Ag), potássio (K), selênio (Se), sódio (Na), vanádio (V) e zinco (Zn) por meio de espectrometria de emissão ótica acoplada a plasma indutivo (ICP-OES), de acordo com o *Standard Methods* - Método 3120B (APHA, 1992a), com limite de quantificação de 0,005 $mg.L^{-1}$. A coleta das amostras para análise física foi realizada no perfil do solo até 4 metros de profundidade e distante 7 metros do poço de injeção. A caracterização foi realizada pelo Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC) da UNESP, por meio de análise granulométrica com peneiramento e sedimentação, de acordo com a NBR 7181 (ABNT, 1984), e identificação da mineralogia pela análise de difração de raios-X, por meio de analisador portátil de XRD da marca *Olympus*.

O monitoramento geoquímico da água subterrânea foi realizado com a coleta de amostras por meio de poços multinível instalados no entorno do poço de injeção e no sentido do fluxo da água subterrânea. Foram instalados 5 poços, cada um com 3 níveis de profundidade (2, 4 e 6 m) (Figura 8). Os poços foram construídos utilizando-se mangueiras de PEBD (polietileno de baixa densidade) com diâmetros de 3/16''. Filtros de aço inox (com malha #100) foram colocados nas extremidades das mangueiras. A instalação dos poços foi realizada com o auxílio de equipamento mecânico de perfuração, evitando-se a perturbação do meio e a abertura de caminhos preferenciais para escape de CO_2 (Figura 9). As amostras foram coletadas antes, durante e após o período de injeção, totalizando 23 campanhas de amostragem de água subterrânea realizadas durante um período de 40 dias (entre 2 de setembro e 10 de outubro de 2013).

Figura 7 - Procedimento de coleta da água subterrânea com bomba peristáltica e análise em campo com *Flow Cell*.

Figura 8 - Vista em planta (A) e vista em corte (B) da distribuição dos poços de monitoramento (PM) da água subterrânea em relação ao poço de injeção (PI) (escala em metros).

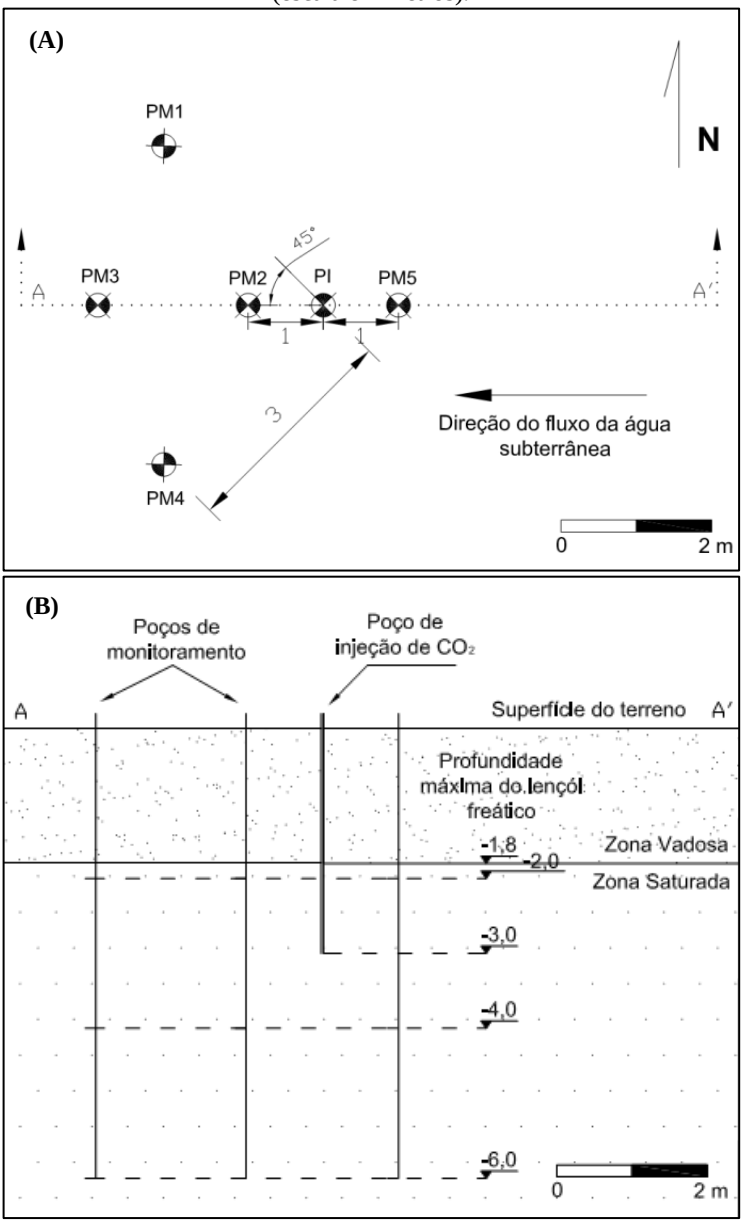
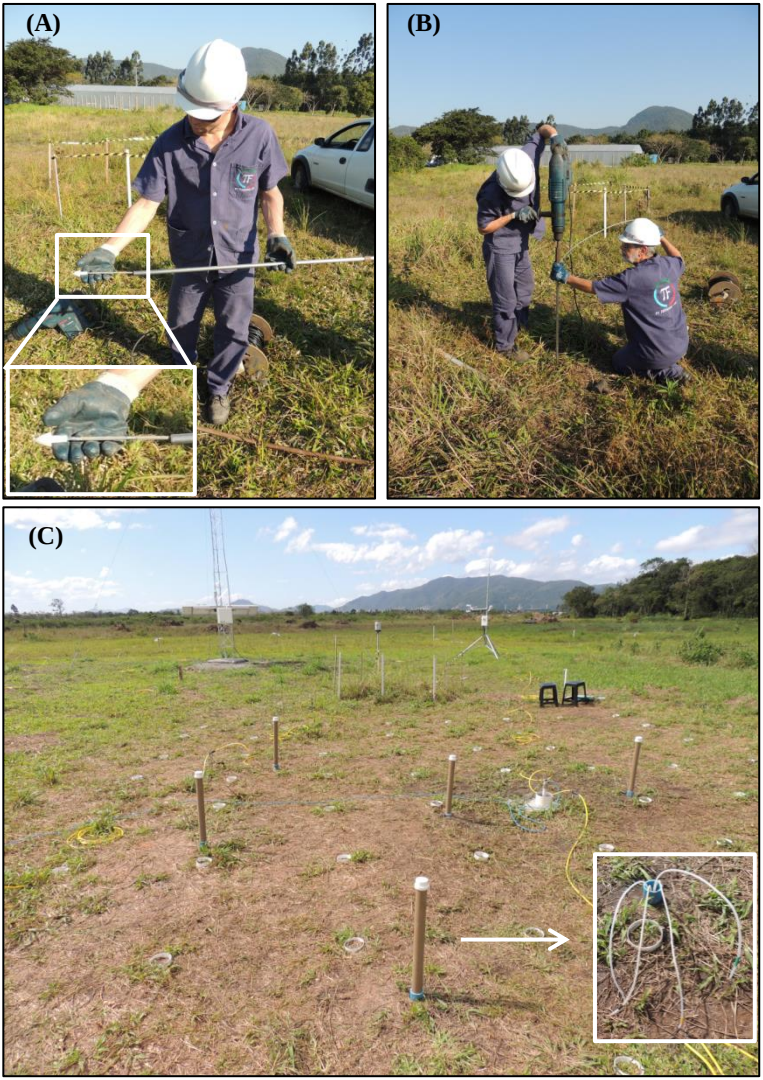


Figura 9 - Instalação dos poços de monitoramento multinível: A) Detalhe da ponteira utilizada para cravar a mangueira de polietileno; B) Cravação do tubo guia; C) Vista geral dos poços de monitoramento instalados, com detalhe para a diferenciação das profundidades.



As amostras de água subterrânea foram coletadas utilizando-se bomba peristáltica da marca Millipore, modelo *Easy-Load*. Para cada nível de amostragem, foi utilizada uma mangueira de polipropileno da marca Masterflex® Tygon, evitando-se problemas de contaminação cruzada. Análises de temperatura, pH, condutividade elétrica, potencial de oxidação-redução, salinidade e oxigênio dissolvido foram realizadas diretamente no campo, utilizando-se um analisador da marca MicroPurge® *Flow Cell*, modelo MP20 (Figura 7). Amostras de 250 mL foram coletadas e analisadas em laboratório para determinação de alcalinidade, acidez, ferro ferroso (Fe^{2+}) e os ânions brometo (Br^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), fosfato (PO_4^{3-}), sulfato (SO_4^{2-}) e acetato (CH_3COO^-). A determinação da acidez e da alcalinidade teve como base o método titrimétrico de acordo com o *Standard Methods* - Métodos 2310B (APHA, 1992b) e 2320B (APHA, 1992c). A análise de Fe^{2+} foi conduzida em espectrofotômetro HACH – DR/2500, de acordo com *Standard Methods* – Método 8146 (APHA, 1992d). Os ânions Br^-, Cl^-, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} e CH_3COO^- foram analisados por cromatografia iônica, seguindo método 300.00 da USEPA (USEPA, 1993), em cromatógrafo de íons da *Dionex* (modelo ICS-1000), equipado com detector de condutividade iônica e coluna AS22 (4 x 250 mm). As análises de macro e microminerais na água subterrânea foram determinadas no período anterior à injeção, para determinação das condições originais da área experimental (*background*), e 15 dias após o término da injeção.

Os dados foram avaliados inicialmente por meio de análise exploratória utilizando-se como ferramenta a estatística descritiva, com o objetivo principal de verificar a forma de distribuição dos dados. Posteriormente, foram verificadas, estatisticamente as diferenças entre os períodos do experimento (*background* (dias -10 a 0), injeção (dias 1 a 11) e pós-injeção (dias 12 a 30)), como forma de avaliar a representatividade dos efeitos da liberação de CO_2. O software utilizado foi o *Statistica 8.0*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO AQUÍFERO

As características químicas e mineralógicas do aquífero determinam a magnitude dos efeitos da dissolução do CO_2 na água. De acordo com a análise do perfil de solo em amostras coletadas no local de instalação do poço de injeção, observou-se a predominância de areias, intercaladas com finas camadas de silte e argila. Da superfície até 1 metro de profundidade, o solo apresentou maior teor de argila e matéria orgânica, resultantes, principalmente, da decomposição de restos de vegetais, pH ácido (5,0) e elevada concentração de alumínio (41% da saturação) (Tabela 2). No perfil subjacente, entre 1 e 3 metros de profundidade, o solo apresentou baixo teor de matéria orgânica (0,3%), pH próximo a 6 (Tabela 2) e houve predomínio de material arenoso, com maiores frações de areia fina à média com poucos finos (3,8% de areia grossa, 61,8% de areia média, 30,5% de areia fina, 1,0% de silte e 2,5% de argila). A mineralogia de cada fração desse material foi identificada por meio de difração de raios-X. Na fração areia predominaram minerais de quartzo (SiO_2) e nas frações de silte e argila predominaram argilominerais como a caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) e a ilita ($(Al, Mg, Fe)_2(Si)_4O_{10}[(OH)_2, nH_2O]$). O predomínio de areia quartzosa e a pequena fração de argilominerais caracterizam o aquífero como sendo de reatividade limitada, com baixa concentração de íons dissolvidos. Isto ocorre devido às pequenas taxas de dissolução do quartzo (entre 10^{-14} e 10^{-16} $mol.m^{-2}.s^{-1}$) e da caulinita e ilita (entre 10^{-12} e 10^{-13} $mol.m^{-2}.s^{-1}$) (SVERDRUP e WARFVINGE, 1988). Além disso, a água apresenta baixa alcalinidade (<4 $mgCaCO_3.L^{-1}$) devido à ausência de minerais carbonatados, cuja dissolução é fonte de íons HCO_3^- e CO_3^{2-}. Devido a estas características, a água é naturalmente ácida (pH ≈ 5) (Tabela 3) e não apresenta capacidade de tamponamento.

Tabela 2 – Caracterização físico-química do solo.

Perfil de coleta	pH	CTC efetiva [1]	Alumínio	Bases	Matéria Orgânica	Carbono Orgânico	Argila	Ag
		$cmolc.dm^{-3}$	Saturação (%)		----------%----------			$mg.100mL^{-1}$
50 a 90 cm	5,0	2,4	40,8	11,5	2,2	1,3	15,0	68,9
156 a 176 cm	5,7	1,2	0,0	21,4	0,3	0,2	7,0	43,9
275 a 300 cm	5,9	1,8	0,0	64,4	0,2	0,1	7,0	37,7

	Al	Ca	Cu	S	Fe	P	Mg	Mn	K	Na	Zn
					----$mg.kg^{-1}$----						
50 a 90 cm	1	2,7	0,6	0,05	51,1	31,5	0,2	5,0	100,5	76,2	0,4
156 a 176 cm	<L.Q.[2]	2,9	0,5	<L.Q. [3]	50,6	18,4	0,1	1,2	125,8	71,9	0,3
275 a 300 cm	<L.Q. [2]	2,2	0,3	<L.Q. [3]	8,1	1,1	0,1	0,1	73,4	70,1	0,1

[1] CTC = capacidade de troca de cátions; [2] L.Q. = Limite de quantificação = 0,005 $mg.L^{-1}$; [3] L.Q. = 0,05 $mg.L^{-1}$

Tabela 3 – Caracterização físico-química da água subterrânea.

	Temperatura (°C)	pH	Acidez	Alcalinidade	Condutividade elétrica (µS.cm^{-1})	OD (mg.L^{-1})	Potencial redox (mV)
			mgCaCO$_3$.L^{-1}				
Mediana	20,67	4,88	32,30	2,26	39,00	1,70	298,00
Média	20,61	5,05	32,63	2,35	38,18	1,95	285,74
Desvio padrão	0,74	0,50	9,10	0,71	5,49	1,35	60,37

	Salinidade ‰	Fe^{2+}	CH_3COO^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
				----mg.L^{-1}----				
Mediana	0,02	0,03	0,00	4,97	0,06	0,10	0,00	5,70
Média	0,02	0,15	0,24	5,27	0,99	0,30	0,01	5,29
Desvio padrão	0,0045	0,34	0,31	0,93	1,50	0,35	0,02	1,44

	Mg	Na	K	S	Al	Sb	Be	Fe	Ag	Se
					----mg.L^{-1}----					
Mediana	0,08	0,78	5,15	0,15	0,06	0,74	0,62	0,31	0,35	1,26
Média	0,08	0,76	4,91	0,17	0,06	0,74	0,67	0,31	0,32	1,20
Desvio Padrão	0,03	0,12	2,67	0,11	-	-	0,33	-	0,07	0,63

4.2 EFEITOS DO AUMENTO DA pCO_2 SOBRE AS VARIÁVEIS GEOQUÍMICAS DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

4.2.1 pH, acidez e alcalinidade

Com a injeção de CO_2 gasoso no aquífero, verificou-se um aumento da acidificação da água subterrânea. Esse efeito foi monitorado por meio das variações de pH e acidez ao longo do período experimental. Foram observadas variações de pH em todos os poços de monitoramento (Figura 10). Diminuições significativas foram observadas nos PM 2, 3 e 4 entre os períodos de *background* (dias -10 a 0) injeção (dias 1 a 11) e pós-injeção (dias 12 a 30) de CO_2 ($p<0,05$)[1]. Nos PM 2 e 4, o valor mínimo de pH observado no período de injeção foi de 4,1, com variação de 0,5 unidade em relação aos valores mínimos observados no *background* (4,6) (Figuras 10B e 10D). No PM 4 a diminuição do pH foi mantida também no período de pós-injeção, demonstrando a continuidade do efeito mesmo após o término da injeção. Diferentemente, no PM 3, diminuições significativas foram observadas somente do período de pós-injeção. Nos demais poços, os valores foram restabelecidos as condições de *background* com o término da injeção.

A acidificação da água subterrânea é determinada, principalmente, em função do aumento da pressão parcial de CO_2 (pCO_2) (BUTLER, 1982; FETTER, 1994). A pCO_2 na saída do poço de injeção variou entre 0,20 e 0,34 atm e, considerando que a solubilidade do CO_2 em soluções ácidas (pH < 5) é governada pela Lei de Henry (Eq. 1), a concentração máxima teórica de CO_2 dissolvido variou entre 0,007 e 0,011 $mol.L^{-1}$. Devido à baixa concentração de íons dissolvidos na água subterrânea da área experimental, pôde-se determinar a concentração de íons H^+ analogamente ao processo de dissolução de CO_2 em águas puras (isenta de substâncias dissolvidas), negligenciando as concentrações CO_3^{-2} e OH^-. Assim, combinando a equação da Lei de Henry (Eq. 1) à equação de ionização do ácido carbônico (Eq. 5), obteve-se a Eq. 16, que é utilizada para estimar a concentração de íons H^+ (BUTLER, 1982). Sendo assim, o pH teórico mínimo estimado devido ao aumento da pCO_2, e sua consequente dissolução, foi de 4,10, valor observado no experimento, confirmando a acidificação do meio em função do aumento da pCO_2.

[1] Valores de *p* calculados pelo Teste *Krukal Wallis* com nível de significância de 5%.

$$[H^+]^2 = K_{a2}.K_H.pCO_2 \quad (16)$$

Além da influência da pressão parcial de CO_2 injetada, a amplitude de variação e o valor mínimo de pH, dependem da composição mineralógica do aquífero. Devido ao pH ser naturalmente baixo em aquíferos de reatividade limitada, sua amplitude de diminuição, devido à dissolução de CO_2, é inferior. Estudos têm mostrado variações no pH em 0,9 unidade (de 5,7 a 4,8) em aquíferos menos reativos (LU et al., 2012), comparados a aquíferos com maior fração de mineral reativo, em que as variações foram de 1,4 unidades (de 7,0 a 5,6) (KHARAKA et al., 2010). Além da menor amplitude de variação para aquíferos de reatividade limitada, os valores de pH mínimos, observados pelo efeito da dissolução de CO_2, tendem a ser mais baixos, devido a ausência de tamponamento. Por esse motivo, pequenos vazamentos podem ser identificados mais facilmente neste tipo de aquífero.

As diminuições do pH foram observadas de forma rápida. O seu declínio foi observado a partir do segundo dia de injeção e os valores mínimos foram observados no oitavo dia de injeção. Esses valores ficaram próximos de 4,0 em todos os poços de monitoramento. As reações de dissolução de CO_2 na água e formação de ácido carbônico ocorrem em fração de segundos (STUMM e MORGAN, 1981). Fahrner; Schäfer; Dahmke (2012), por meio de modelagem, observaram que mudanças de pH podem ocorrer dentro de algumas horas ou alguns dias dependendo da distancia do local de vazamento. Da mesma forma, Kharaka et al. (2010) observaram um decréscimo rápido e sistemático do pH a partir do primeiro dia de injeção, nos poços de monitoramento próximos ao poço de injeção (1 e 2 m de distância). Devido a essa característica de rápida dissolução, o pH é um dos primeiros indicadores nas águas subterrâneas rasas, de vazamentos de CO_2 proveniente de sequestro geológico.

A acidificação do meio também foi monitorada pelas variações na acidez. Entre os períodos de *background*, injeção e pós-injeção, foi verificada uma tendência de aumento desta variável nos PM 2, 4 e 5, com valores máximos próximos a 115 $mgCaCO_3.L^{-1}$ no PM 5 (nível 2 metros) no período de pós-injeção (Figura 11E). No entanto, estes aumentos não apresentaram diferenças significativas entre os períodos ($p>0,05$). Não se descarta a possibilidade de ocorrência de desgaseificação das amostras coletadas em função da mudança de ambiente e consequente alteração da pCO_2. A acidificação da água

subterrânea também pode ter sido significativamente influenciada pelos eventos de precipitação ocorridos durante o experimento. Na fase final do período de injeção (dias 10, 11 e 12), ocorreram chuvas intensas (cerca de 170 mm acumulados em 3 dias (Figura 13)) que causaram, inclusive, a inundação da área. Uma vez que as características físico-químicas da água da chuva são semelhantes às características da água subterrânea, conforme estudo de caracterização da água da chuva realizado por Jaques (2005), em área próxima, os eventos de precipitação ocorridos podem ter contribuído para a atenuação da acidificação provocada pelo CO_2.

Durante o experimento, a alcalinidade se manteve constante (<4,5 $mgCaCO_3.L^{-1}$) em todos os poços de monitoramento (Figura 12), não apresentando diferenças significativas entre os períodos considerados ($p>0,05$). A dissolução de CO_2 na água não alterou a alcalinidade, em função da espécie de carbonato predominante estar na forma de CO_2 dissolvido ($pK_{a1}<6,3$), cuja tendência é somente a acidificação da água (BUTLER, 1982; STUMM e MORGAN, 1981). Nessas condições, o aumento da alcalinidade, dado pelo incremento das concentrações de HCO_3^- e CO_3^{2-}, somente é possível em função da dissolução de minerais reativos (calcita, por exemplo). Em aquíferos com presença de calcita, o aumento da alcalinidade proveniente da dissolução de $CaCO_3$ e ionização de H_2CO_3 e HCO_3^-, é significativa, chegando a valores próximos a 1.300 $mg.L^{-1}$, com aumento de 325% em relação ao *background* (KHARAKA et al., 2010). No aquífero estudado, a alcalinidade não sofreu alteração pela presença de CO_2 e dessa forma não foi considerada indicadora de vazamentos.

Figura 10 – Variação do pH no PM 1 (A), PM 2 (B), PM 3 (C), PM 4 (D) e PM 5 (E) durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 1 a 11 dias).

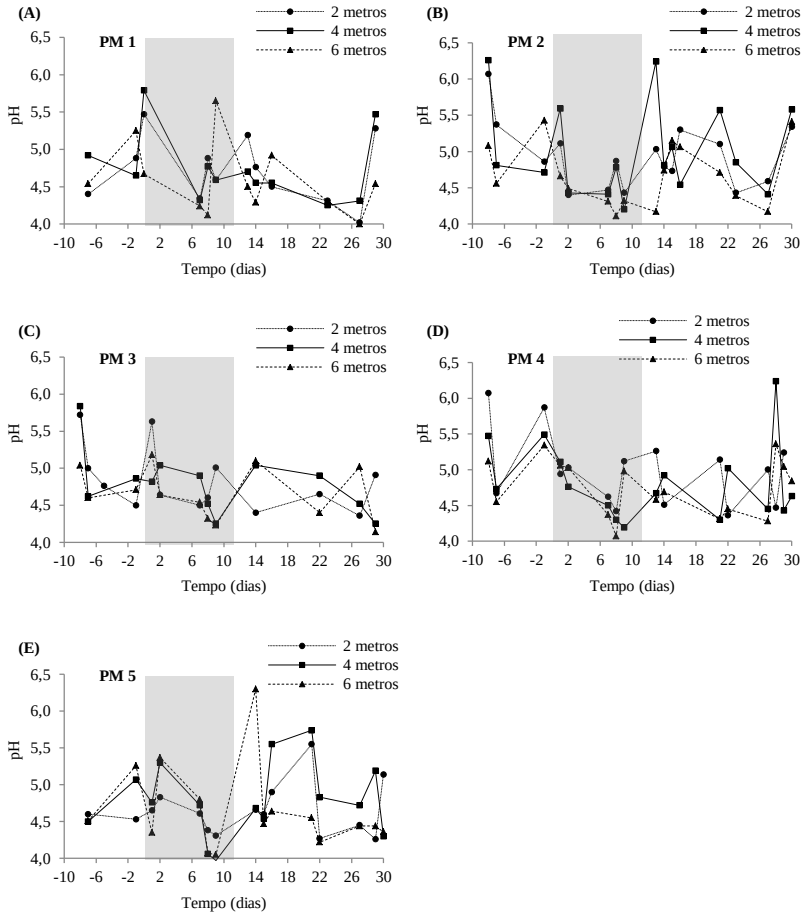


Figura 11 – Variação da acidez no PM 1 (A), PM 2 (B), PM 3 (C), PM 4 (D) e PM 5 (E) durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 1 a 11 dias).

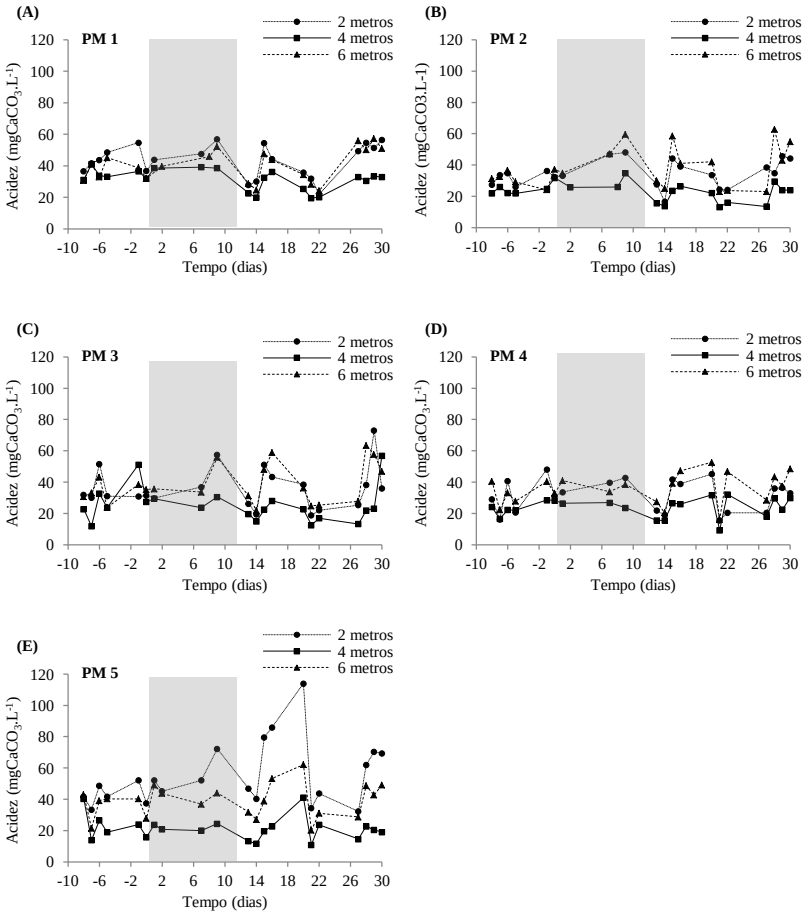


Figura 12 – Variação da alcalinidade no PM 1 (A), PM 2 (B), PM 3 (C), PM 4 (D) e PM 5 (E) durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 1 a 11 dias).

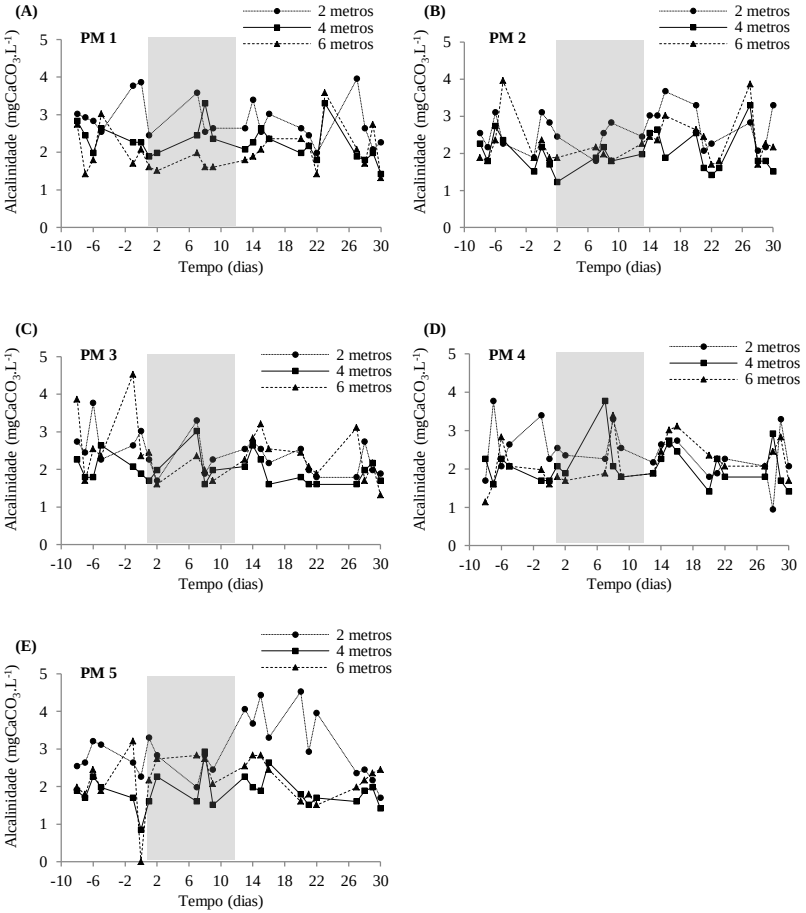
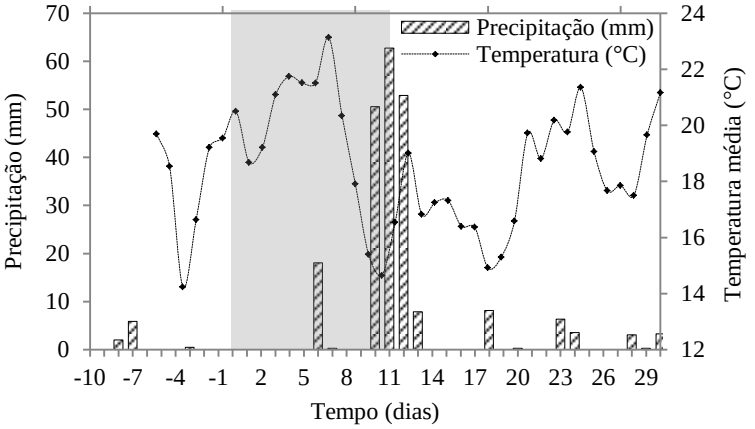


Figura 13 – Valores de precipitação diários e temperatura média atmosférica diária ocorridos na área experimental durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 1 a 11 dias).



4.2.2 Condutividade elétrica, potencial de oxidação-redução e oxigênio dissolvido

As características do aquífero de reatividade limitada e as baixas concentrações de íons, mesmo com os efeitos da acidificação, resultaram em pequenas variações da condutividade elétrica (CE) da água subterrânea. Os valores de CE sofreram alterações significativas ($p<0,05$) somente no PM 5, a 2 metros de profundidade, local em que os valores chegaram a 63 $\mu S.cm^{-1}$, correspondendo a um aumento de 24% em relação ao valor máximo de *background* (51 $\mu S.cm^{-1}$) (Figura 14E). Esse aumento foi observado somente no período de pós-injeção e apresentou um decréscimo ao final do monitoramento. Nos demais pontos de amostragem, os valores permaneceram constantes, abaixo de 50 $\mu S.cm^{-1}$. A resposta da CE para aquíferos com pequena quantidade de minerais reativos (<2%) foi baixa, e esta variável não foi considerada adequada para detectar a presença de CO_2. Em aquíferos semelhantes, compostos predominantemente por quartzo (>90%), com pequenas quantidades de K-feldspato (<5%) e plagioclásio (<3%), as reações de dissolução desses minerais causaram aumento da CE para 310 $\mu S.cm^{-1}$, 90% maior em relação ao *background* (CAHILL e JAKOBSEN, 2013). Em solos com presença de calcita, a CE chegou a 1.800 $\mu S.cm^{-1}$ devido à injeção de CO_2, incremento 3 vezes superior ao *background* (KHARAKA et al., 2010). Alterações da CE em aquíferos de

reatividade limitada são pontuais e não indicam a presença de vazamentos de CO_2.

Pequenas variações do potencial de oxidação-redução (Eh) e do oxigênio dissolvido (OD) foram observadas na região próxima ao poço de injeção de CO_2. Maiores variações foram observadas no Eh, com diminuição em todos os poços de monitoramento, principalmente no PM 2, a 6 metros de profundidade (Figura 15B), com variação de 308 para 229 mV, entre os períodos de *background* e injeção, mas essa variação não foi significativa estatisticamente ($p>0,05$). O reestabelecimento das condições de *background* foi observado ainda no período de injeção de CO_2 (a partir do 8º dia). A diminuição da concentração de OD foi menos expressiva, observada principalmente nos PM 4 e 5, a 4 metros de profundidade (Figuras 16D e 16E), com diminuição máxima de 0,3 $mg.L^{-1}$, e não apresentando diferenças significativas entre os períodos do experimento ($p>0,05$). A diminuição do Eh e do OD está diretamente relacionada ao fenômeno físico de arraste e redistribuição de oxigênio pelo borbulhamento de CO_2. Em estudos de modelagem geoquímica, em aquífero reativo, também foram observadas mudanças da condição redox, devido à rápida depleção de O_2 na zona de injeção de CO_2 (ALTEVOGT e JAFFE, 2005). A extensão desse efeito foi determinada pelas condições de fluxo de CO_2 aplicadas. Utilizou-se vazão baixa (150 $g.h^{-1}$), condicionada pela pressão máxima admissível, considerando um pequeno vazamento e período curto de injeção (10 dias). Estes fatores podem ter determinado as pequenas alterações observadas durante o experimento nestas variáveis.

Figura 14 – Variação da condutividade elétrica no PM 1 (A), PM 2 (B), PM 3 (C), PM 4 (D) e PM 5 (E) durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 1 a 11 dias).

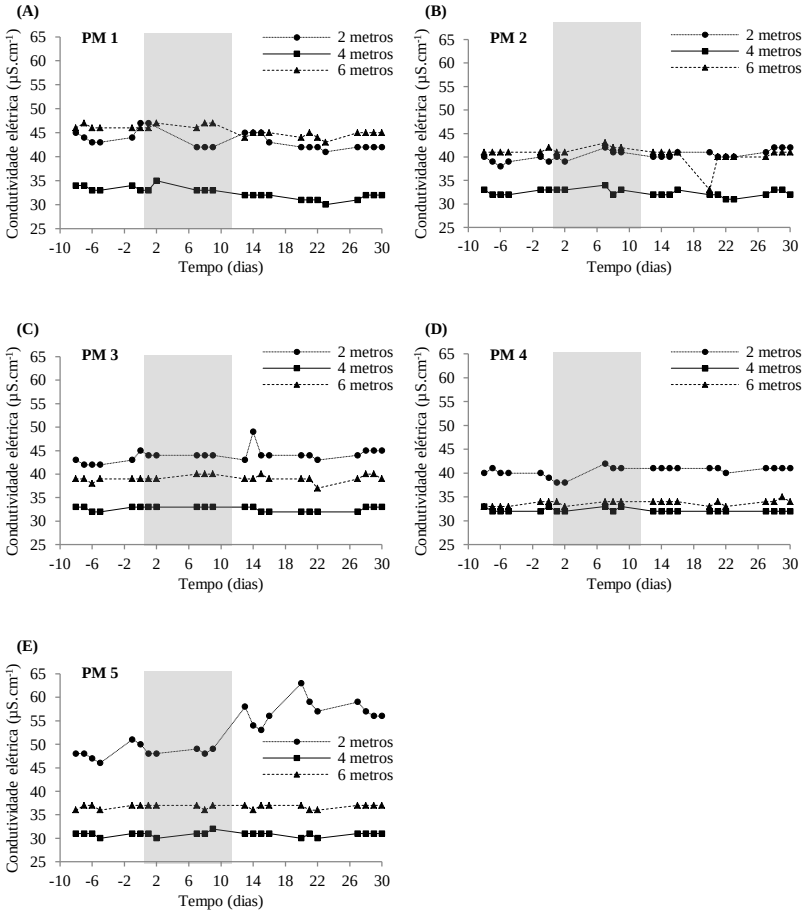


Figura 15 – Variação do potencial de oxidação-redução no PM 1 (A), PM 2 (B), PM 3 (C), PM 4 (D) e PM 5 (E) durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 1 a 11 dias).

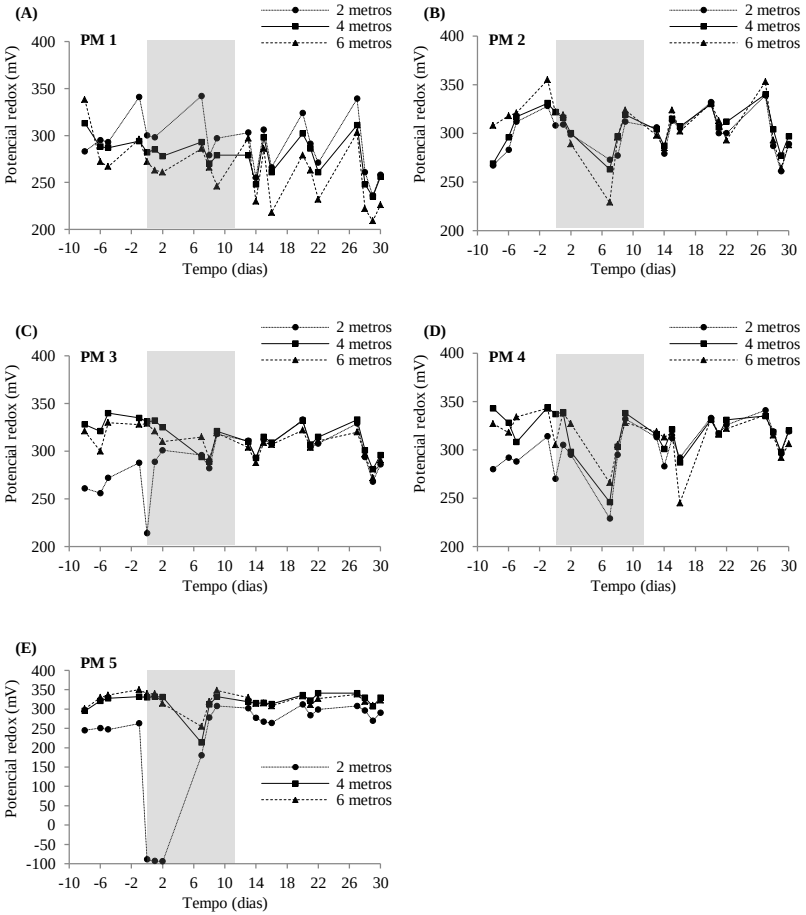
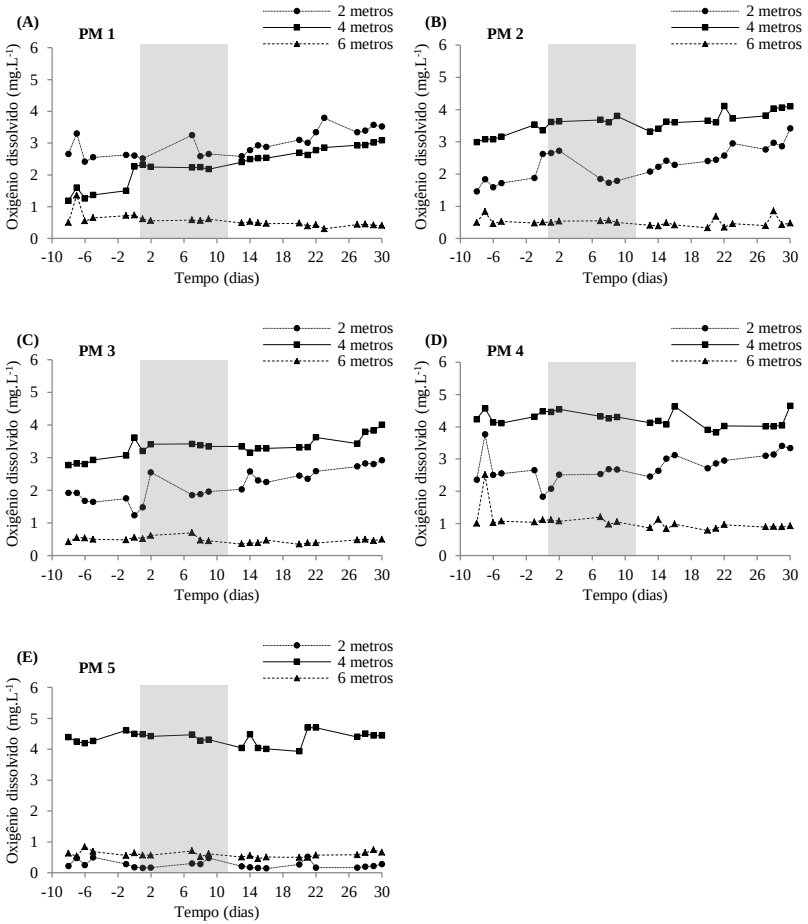


Figura 16 – Variação do oxigênio dissolvido no PM 1 (A), PM 2 (B), PM 3 (C), PM 4 (D) e PM 5 (E) durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 1 a 11 dias).



4.2.3 Concentração e mobilidade de íons

Alterações na concentração e mobilidade de íons foram observadas na água subterrânea. Observou-se, de maneira geral, pequenos incrementos na concentração de Ca, Mg, S, P, B, Al, As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Mn, V e Zn (Tabelas 4, 5, 6 e 7). O aumento da concentração desses íons foi favorecido pela acidificação do meio e consequente aumento da concentração de íons H^+. Os íons H^+ são mais facilmente adsorvidos pela superfície dos minerais com carga negativa (caulinita e ilita, neste caso), facilitando os mecanismos de dessorção de outros cátions por meio de troca iônica (MESTRINHO, 2008). Quanto aos cátions K e Be observou-se diminuição da concentração dissolvida para valores abaixo do limite de quantificação (0,005 $\mu g.L^{-1}$), devido à acidificação do meio que favoreceu os mecanismos de adsorção na superfície dos sólidos. Em estudos semelhantes, Kharaka et al. (2010) e Peter et al. (2012), observaram incrementos nas concentrações de cátions divalentes e redução das concentrações de cátions monovalentes. Esse comportamento foi verificado parcialmente neste trabalho, pelo incremento nas concentrações de cátions divalentes e trivalentes e diminuição da concentração de K (monovalente). Para os demais íons (Na, Sb, Fe, Ag e Se) observou-se uma redistribuição nas concentrações entre os níveis e poços amostrados e não foi possível observar uma tendência de alteração das concentrações.

O pequeno incremento (0,2 $mg.L^{-1}$) das concentrações de Mg e Al pode ser explicado pela dissolução mineral da caulinita (Eq. 15) e ilita (Eq. 16), comprovando a lenta dissolução destes minerais, com taxas entre 10^{-12} e 10^{-13} $mol.m^{-2}.s^{-1}$ (SVERDRUP e WARFVINGE, 1988), além da pequena fração presente na composição do aquífero (<2,5%). No entanto, em solos com altos teores de calcita e dolomita (minerais altamente reativos), a dissolução mineral, intensificada em meio ácido, elevou as concentrações de Mg e Ca para 70 e 240 $mg.L^{-1}$, respectivamente (KHARAKA et al., 2010). De comportamento semelhante, Peter et al., (2012) observaram incremento nas concentrações de Ca, Mg e K entre 24-38% em comparação ao *background.* As variações observadas neste trabalho são características de aquíferos de reatividade limitada e dessa forma não contribuem para detecção de vazamentos de CO_2.

(Caulinita) $Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O + 6CO_2 \rightarrow$
$2Al^{3+} + 6HCO_3^- + 2H_4SiO_4$ (15)

$$\text{(Ilita) } (Al, Mg, Fe)_2(Si)_4O_{10}[(OH)_2, H_2O] + 9H_2O + 6CO_2 \rightarrow (2Al^{3+} + 2Mg^{2+} + 2Fe^{3+}) + 6HCO_3^- + 4H_4SiO_4 \quad (16)$$

Tabela 4 – Concentrações de íons observadas no período de *background* [1]

PM	Profundidade (m)	Ca	Mg	Na	K	S [3]	P	B	Al	Sb	As	Ba	Be
		---- mg.L^{-1} ----											
1	2	< L.Q.[2]	0,05	0,86	< L.Q.	0,15	< L.Q.	< L.Q.	0,06	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	1,22
	4	< L.Q.	< L.Q.	0,79	9,90	0,01	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	1,23
	6	< L.Q.	< L.Q.	0,78	5,60	0,31	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,62
2	2	< L.Q.	< L.Q.	0,84	5,65	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,75	< L.Q.	< L.Q.	0,49
	4	< L.Q.	< L.Q.	0,67	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,44
	6	< L.Q.	< L.Q.	0,88	4,70	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
3	2	< L.Q.	< L.Q.	0,78	1,68	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,25
	4	< L.Q.	< L.Q.	0,85	< L.Q.	0,22	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	6	< L.Q.	< L.Q.	0,97	1,74	0,14	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,80
4	2	< L.Q.	< L.Q.	0,58	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,62
	4	< L.Q.	< L.Q.	0,68	3,82	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,53
	6	< L.Q.	< L.Q.	0,69	6,51	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,79
5	2	< L.Q.	0,10	0,67	2,12	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,19
	4	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,83
	6	< L.Q.	< L.Q.	0,59	7,40	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.

[1] Coleta única (dia anterior ao início da injeção de CO_2); [2] L.Q. = Limite de quantificação = 0,005 mg.L^{-1}; [3] L.Q. para o enxofre = 0,01 mg.L^{-1}

Tabela 5 - Concentrações de íons observadas no período de *background* (continuação).

PM	Profundidade (m)	Cd	Pb	Cu	Cr	Fe	Mn	Hg	Ni	Ag	Se	V	Zn
		---- mg.L^{-1} ----											
1	2	< L.Q.[1]	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,40	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	4	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,22	1,46	< L.Q.	< L.Q.
	6	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,37	0,40	< L.Q.	< L.Q.
2	2	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,36	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	4	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,44	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	6	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,22	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
3	2	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,35	1,06	< L.Q.	< L.Q.
	4	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,36	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	6	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,31	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
4	2	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,36	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	4	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,24	1,88	< L.Q.	< L.Q.
	6	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,23	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
5	2	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,31	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,36	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	4	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	6	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,32	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.

[1] L.Q. = Limite de quantificação = 0,005 mg.L^{-1}

Tabela 6 - Concentrações de íons observadas no período de pós-injeção [1].

PM	Profundidade (m)	Ca	Mg	Na	K	S	P	B	Al	Sb	As	Ba	Be
		---- mg.L^{-1} ----											
1	2	< L.Q.[2]	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.[3]	< L.Q.	0,11	0,20	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	4	< L.Q.	< L.Q.	0,40	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,56	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	6	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,16	< L.Q.	0,35	< L.Q.	< L.Q.	0,06	< L.Q.	< L.Q.
2	2	0,21	0,15	5,26	< L.Q.	0,21	< L.Q.	0,69	0,19	< L.Q.	< L.Q.	0,02	< L.Q.
	4	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,01	0,38	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
	6	0,10	0,19	0,79	< L.Q.	0,42	< L.Q.	1,28	0,24	0,10	< L.Q.	0,01	< L.Q.
3	2	0,22	0,30	< L.Q.	< L.Q.	0,22	< L.Q.	0,70	0,21	0,03	0,02	0,02	< L.Q.
	4	0,11	0,10	0,24	< L.Q.	0,38	< L.Q.	1,01	0,17	0,03	< L.Q.	0,02	< L.Q.
	6	0,06	0,12	0,06	< L.Q.	0,24	< L.Q.	0,84	0,13	0,06	< L.Q.	0,03	< L.Q.
4	2	0,18	0,20	1,22	< L.Q.	0,52	< L.Q.	1,31	0,26	0,50	< L.Q.	0,01	< L.Q.
	4	0,07	0,17	< L.Q.	< L.Q.	0,25	< L.Q.	0,49	0,22	0,25	< L.Q.	0,02	< L.Q.
	6	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,01	0,07	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
5	2	0,42	0,04	< L.Q.	< L.Q.	0,16	< L.Q.	0,54	0,10	< L.Q.	< L.Q.	0,02	< L.Q.
	4	0,06	0,22	1,68	< L.Q.	0,37	< L.Q.	0,90	0,19	< L.Q.	0,07	0,01	< L.Q.
	6	0,02	< L.Q.	2,19	< L.Q.	0,41	< L.Q.	0,87	0,16	< L.Q.	< L.Q.	0,02	< L.Q.

[1] Coleta única (22 dias após o término da injeção de CO_2); [2] L.Q. = Limite de quantificação = 0,005 mg.L^{-1}; [3] L.Q. para o enxofre = 0,01 mg.L^{-1}

Tabela 7 - Concentrações de íons observadas no período de pós-injeção (continuação).

PM	Profundidade (m)	Cd	Pb	Cu	Cr	Fe	Mn	Hg	Ni	Ag	Se	V	Zn
		---- mg.L^{-1} ----											
1	2	< L.Q.[1]	< L.Q.	< L.Q.	1,14	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,16	< L.Q.	< L.Q.
	4	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,03	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,12	< L.Q.
	6	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	1,24	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,07	< L.Q.	< L.Q.
2	2	0,02	< L.Q.	0,08	0,08	0,25	0,02	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,25	< L.Q.	< L.Q.
	4	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,02	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,04	< L.Q.
	6	0,05	0,04	0,03	0,10	0,23	0,05	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,32
3	2	0,01	0,05	0,03	0,09	0,19	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,03	< L.Q.	0,40
	4	0,04	< L.Q.	< L.Q.	0,06	0,23	0,01	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,19	< L.Q.	0,01
	6	0,01	0,06	0,07	0,08	0,19	0,04	< L.Q.	< L.Q.	2,64	0,26	< L.Q.	0,26
4	2	0,04	0,06	< L.Q.	0,14	0,22	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,06	< L.Q.	0,03
	4	0,03	0,01	0,03	0,01	0,21	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,31	< L.Q.	< L.Q.
	6	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,04	< L.Q.	0,02	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.
5	2	0,03	0,17	0,02	0,08	0,24	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,401	< L.Q.	< L.Q.
	4	< L.Q.	0,08	< L.Q.	0,09	0,28	0,06	< L.Q.	< L.Q.	4,52	0,01	< L.Q.	0,18
	6	0,03	0,10	0,04	0,10	0,21	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	< L.Q.	0,32	< L.Q.	< L.Q.

[1] L.Q. = Limite de quantificação = 0,005 mg.L^{-1}

4.3 REPRESENTATIVIDADE DAS ALTERAÇÕES HIDROGEOQUÍMICAS DEVIDO À INJEÇÃO DE CO_2

A estatística descritiva e os testes de normalidade permitiram observar a forma de distribuição dos dados e a definição do teste estatístico utilizado para comparação dos períodos experimentais. A simetria da distribuição foi verificada comparando as médias e medianas do conjunto de dados, para cada variável analisada. Em distribuições simétricas (normais), ambas apresentam o mesmo valor, o que não foi observado para as variáveis analisadas (Tabela 10). Além disso, o coeficiente de assimetria observado para todas as variáveis foi diferente de zero, indicando, dessa forma, deslocamento do histograma para o lado direito ou esquerdo, o que caracteriza distribuição assimétrica dos dados (Figuras 17 a 22). Da mesma forma, nos gráficos de distribuição de probabilidade normal, verificou-se que os dados observados não apresentaram boa aderência aos valores normais esperados para este tipo de distribuição (linha vermelha) (Figuras 17 a 22). E, finalmente, pelos testes de verificação de normalidade (*Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov e Lilliefors*), assumindo-se duas hipóteses, em que na hipótese nula (H_0) a distribuição é normal e na hipótese alternativa (H_1), a distribuição não é normal, verificou-se um valor de $p<0,05$ em todos os testes, rejeitando-se a hipótese H_0 e assumindo a hipótese alternativa (H_1) de que os dados não se distribuem de forma normal (Tabela 8).

A forma de distribuição diferente da normal é comum quando se trabalha com o monitoramento temporal de dados ambientais (dados ordinais). Nesse tipo de distribuição, a média dos dados não é representativa da maioria dos dados analisados e a sua utilização para comparações de diferentes grupos de dados (períodos do experimento, neste caso) não é confiável (FILHO, 1999). Alternativamente ao uso da média, pode-se considerar a mediana como sendo mais representativa dos dados analisados, pelo fato de ser menos influenciada por valores extremos.

A comparação de medianas foi realizada por meio de teste estatístico não paramétrico. Tendo em vista a forma de distribuição diferente da normal, optou-se por utilizar um teste estatístico independente do tipo de distribuição e que verifica diferenças entre as medianas de dois ou mais grupos de dados. Neste caso, o teste estatístico não paramétrico utilizado foi o *Kruskal Wallis*. Os testes não paramétricos têm nível real de significância (α) para muitos tipos diferentes de distribuição. Procedimentos não paramétricos são consideravelmente atrativos pela facilidade e rapidez na execução,

porém sua eficiência pode ser menor, em comparação aos métodos paramétricos, quando se trata de dados com distribuição normal, pelo fato destes não utilizarem toda a informação fornecida pela amostra, ao converter números em postos (*ranks*) (FILHO, 1999; MONTGOMERY; RUNGER, 1999). No entanto, são uma boa alternativa, e muitas vezes a única, quando se trata de dados dessa natureza.

O teste estatístico *Kruskal Wallis* foi realizado comparando-se os três períodos do experimento (1, 2 e 3). Foi realizada a comparação entre os períodos de duas formas. A primeira comparando-se cada nível de profundidade individual (2, 4 e 6 metros) entre os períodos e a segunda, agrupando todos os níveis num único grupo de dados para cada período. A única exceção, foi para o pH, em que se optou somente pela segunda opção, devido ao pequeno número de amostras por nível, principalmente no período de *background* (3 amostras). Os valores de pH acima de 6,3 não foram considerados, pois não estão relacionados com os efeitos da dissolução do CO_2, mas com a dissolução da bentonita (material usado para selamento do PI e dos PM), que causou a elevação no pH de forma pontual e principalmente no período de pós-injeção de CO_2. Os dados validos (*n*) utilizados para a análise estatística podem ser visualizados na Tabela 10. Em relação aos dados de concentração de íons, não foi realizada análise estatística devido ao pequeno número de amostras analisadas.

As alterações foram avaliadas observando-se os valores de *p*, calculados na comparação entre as medianas de cada período, para cada variável. Os valores de *p* foram calculados considerando um nível de significância de 5% para que as variações fossem consideradas significativas. Na Tabela 9 estão apresentados os valores de *p* para as variáveis que apresentaram diferenças significativas devido aos efeitos da injeção de CO_2. O pH foi a variável que apresentou essas diferenças em 3 poços de monitoramento, comprovando a acidificação da água subterrânea pela injeção de CO_2. Para a condutividade elétrica, aumento significativo foi observado em um único poço de monitoramento e nível de amostragem. Considerando a ampla ocorrência das variações de pH, esta foi a variável geoquímica que apresentou maior potencial para detecção de CO_2 em aquíferos de reatividade limitada.

Os gráficos de comparação de medianas, quartis e amplitude para cada variável podem ser visualizados no Apêndice A. Os valores de *p* calculados pelo teste *Kruskal Wallis*, para todas as variáveis, encontram-se no Apêndice B.

Tabela 8 – Testes de verificação da normalidade dos dados

Variável	*Shapiro-Wilk* [1]		*Kolmogorov-Smirnov* [1]		*Lilliefors* [1]
	W	*p*	d	*p*	*p*
pH	0,93	0,0001	0,10	<0,05	<0,01
Acidez	0,94	0,0001	0,08	<0,05	<0,01
Alcalinidade	0,95	0,0001	0,01	<0,01	<0,01
Condutividade elétrica	0,91	0,0001	0,16	<0,01	<0,01
Potencial de oxidação-redução	0,61	0,0001	0,15	<0,01	<0,01
Oxigênio dissolvido	0,90	0,0001	0,15	<0,01	<0,01

[1] Nível de significância do teste de 5%.

Tabela 9 – Valores de *p*, com nível de significância de 5%, na comparação de medianas[1] entre os períodos do experimento (1, 2 e 3 [2]) para o pH e condutividade elétrica

Poço de monitoramento	Variável	pH		
	Período do experimento	1	2	3
PM 2 [3]	1		0,01	0,54
	2	0,01		0,08
	3	0,54	0,08	
PM 3	1		0,64	0,04
	2	0,64		0,54
	3	0,04	0,54	
PM 4	1		0,03	0,04
	2	0,03		1,00
	3	0,04	1,00	
		Condutividade elétrica		
PM 5 2 metros	1		1,000	0,002
	2	1,000		0,007
	3	0,002	0,007	

[1] Teste não paramétrico *Kruskal Wallis*. [2] 1 = *background*, 2 = injeção de CO_2 e 3 = pós-injeção de CO_2. [3] Considerando os dados de todos os níveis agrupados.

Tabela 10 – Estatística descritiva dos dados experimentais.

Variável	Dados válidos (n)	Média	Erro padrão	Mediana	Moda	Frequência da moda	Mínimo	Máximo	Quartil inferior
pH	218	4,8	0,03	4,7	4,5	6	3,97	6,30	4,41
Acidez	318	34,4	0,77	32,6	Múltipla	6	9,33	114,01	23,97
Alcalinidade	333	2,3	0,04	2,3	2,3	27	0,00	4,52	1,79
Condutividade elétrica	335	38,5	0,34	39,0	32,0	45	30,00	63,00	33,00
Potencial de oxidação-redução	320	296,3	2,69	304,5	319,0	9	-94,00	355,00	283,00
Oxigênio dissolvido	335	2,1	0,08	2,3	0,5	10	0,14	4,70	0,56

	Quartil superior	Range	Variância	Desvio-padrão	Coeficiente de variação	Assimetria	Erro padrão da assimetria	Curtose	Erro padrão da curtose
pH	5,06	2,33	0,24	0,49	10,28	0,96	0,16	0,62	0,33
Acidez	42,09	104,68	189,12	13,75	39,96	1,21	0,14	3,55	0,27
Alcalinidade	2,64	4,52	0,41	0,64	27,89	0,73	0,13	1,15	0,27
Condutividade elétrica	42,00	33,00	39,15	6,26	16,26	0,87	0,13	0,85	0,27
Potencial de oxidação-redução	321,00	449,00	2314,97	48,11	16,24	-5,10	0,14	38,15	0,27
Oxigênio dissolvido	3,32	4,56	2,04	1,43	68,14	0,15	0,13	-1,40	0,27

Figura 17 – Histograma (A), gráfico de probabilidade normal (B) e diagrama de caixa (C) para o pH.

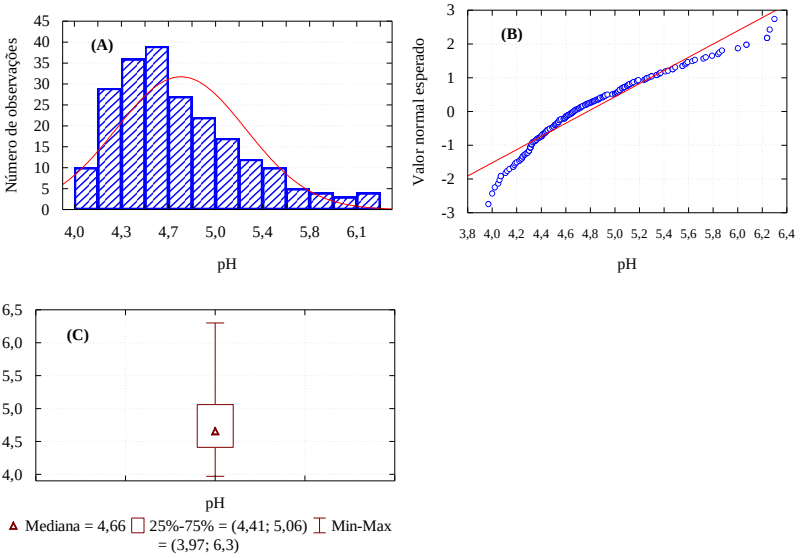


Figura 18 – Histograma (A), gráfico de probabilidade normal (B) e diagrama de caixa (C) para a acidez.

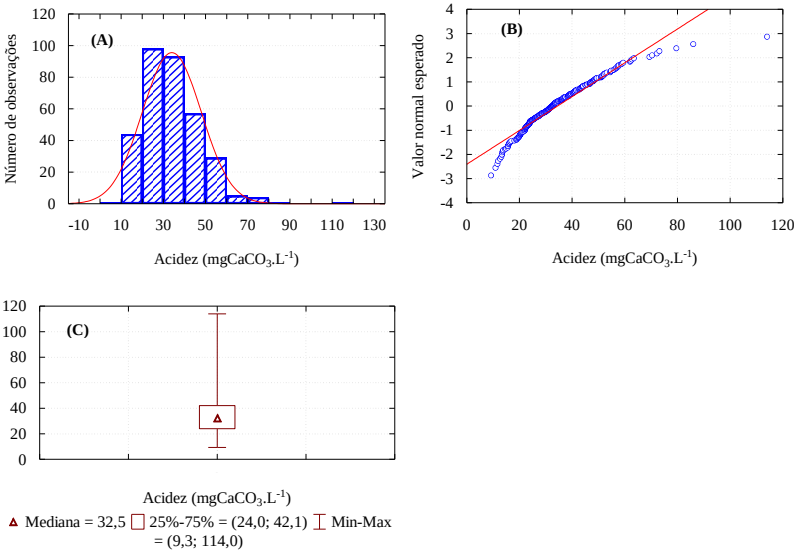


Figura 19 – Histograma (A), gráfico de probabilidade normal (B) e diagrama de caixa (C) para a alcalinidade.

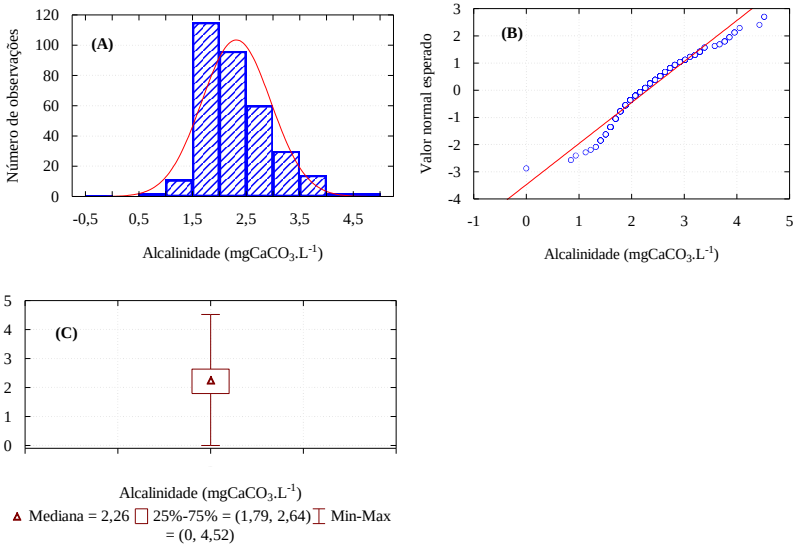


Figura 20 – Histograma (A), gráfico de probabilidade normal (B) e diagrama de caixa (C) para a condutividade elétrica.

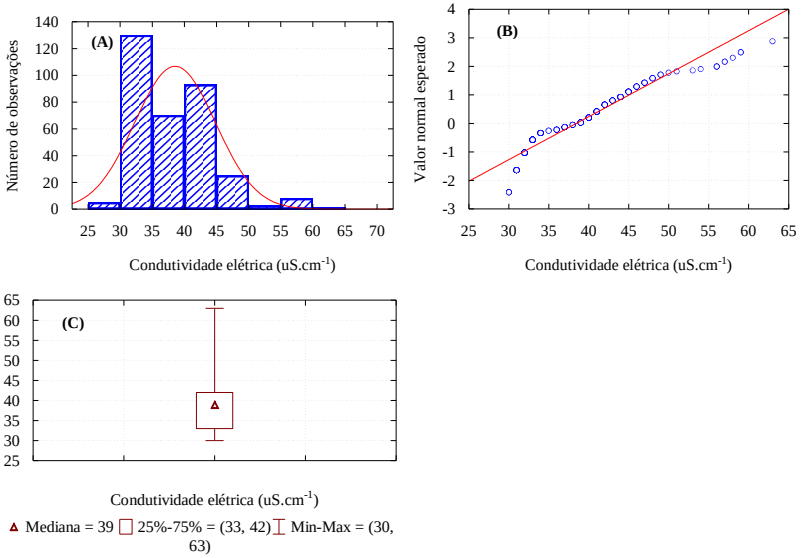


Figura 21 – Histograma (A), gráfico de probabilidade normal (B) e diagrama de caixa (C) para o potencial de oxidação-redução.

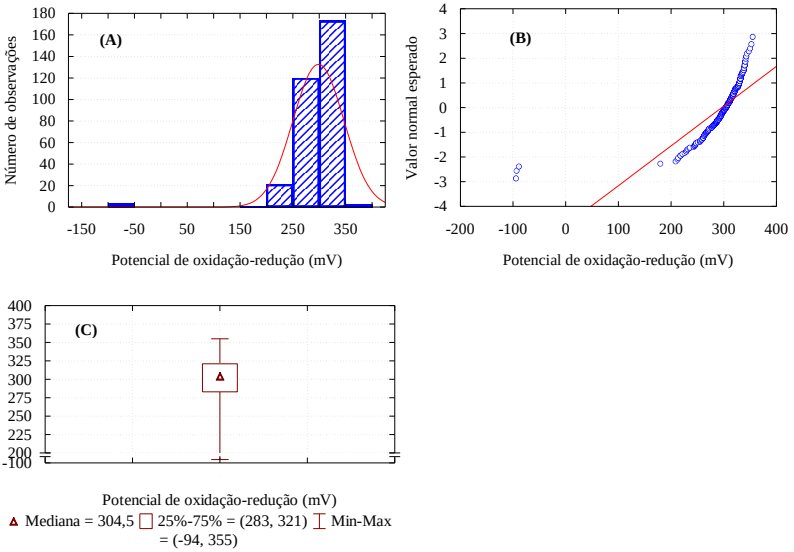
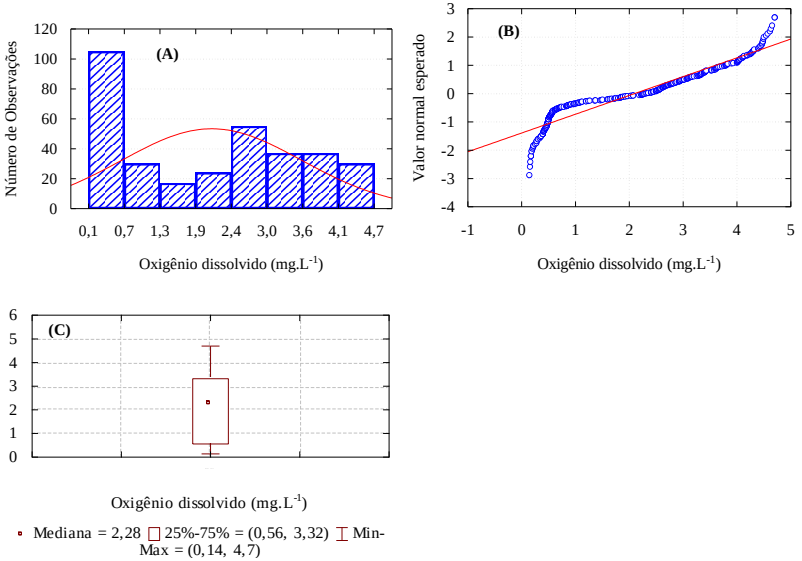


Figura 22 – Histograma (A), gráfico de probabilidade normal (B) e diagrama de caixa (C) para o oxigênio dissolvido.



5 CONCLUSÕES

As características químicas da água subterrânea, a mineralogia do solo e as interações resultantes destas com o CO_2 injetado determinaram a magnitude das alterações geoquímicas no ambiente subterrâneo. O aumento da pressão parcial de CO_2 no aquífero (pCO_2) e sua dissolução causaram incremento na acidificação da água subterrânea, que foi verificada pela diminuição do pH. Essa diminuição foi condicionada pela ausência de capacidade de tamponamento do aquífero, pelo predomínio de minerais de reatividade limitada. O declínio do pH foi rápido (observado a partir do segundo dia de injeção) alcançando valores próximos a 4,0 no final do período de injeção de CO_2. Este declínio foi observado em todos os poços de monitoramento, com maior intensidade naqueles mais próximos ao poço de injeção de CO_2. Além da acidificação, o fluxo do CO_2 gasoso nesta região causou uma tendência de alteração de variáveis como o potencial de oxidação-redução e oxigênio dissolvido, porém, essas alterações não foram significativas.

Alterações geoquímicas provenientes da dissolução de minerais do solo não foram observadas. O solo era composto predominantemente por quartzo (>95%), mineral com taxa de dissolução em meio aquoso extremamente baixa, sendo classificado como "não reativo", mesmo com o incremento da acidificação. Pequena fração da composição do solo (<2,5%) era composta por argilominerais (caulinita e ilita), que apresentam taxa de dissolução um pouco superiores à do quartzo e são classificados como sendo de baixa reatividade. O incremento da dissolução destes minerais por meio do monitoramento de variáveis ligadas a este fenômeno, como a alcalinidade, a condutividade elétrica e a concentração de íons, não foram observadas de forma significativa e não foram indicadoras da presença de CO_2 neste tipo de aquífero.

O pH foi a variável geoquímica que apresentou variações representativas dos efeitos da presença de CO_2 no aquífero. A representatividade destas alterações foi fundamentada teoricamente e verificada experimentalmente. O pH mínimo teórico, calculado em função do aumento da pCO_2 em água pura, em analogia às características químicas da água deste aquífero, foi verificado no experimento de campo. Quando submetidos ao teste estatístico, os dados de pH apresentaram variações significativas entre os períodos de *background* e injeção de CO_2,. Dessa forma, em aquíferos de reatividade limitada, o pH é um excelente indicador geoquímico de vazamentos de

CO_2 proveniente de sequestro geológico e pode ser incluído em programas de Medição, Monitoramento e Verificação (MMV) de CO_2.

RECOMENDAÇÕES

A partir das conclusões obtidas com este estudo, recomenda-se:

- Avaliar o transporte de CO_2 nas fases gasosa e dissolvida, por meio de modelagem geoquímica do transporte reativo, com a finalidade de se determinar a extensão espacial dos efeitos da presença de CO_2 no aquífero. Esta avaliação pode ser útil para definição da rede de monitoramento em programas de MMV de CO_2 em escala real.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7181:** Solo - Análise granulométrica. Rio de Janeiro. 1984.

ASIA INDUSTRIAL GASES ASSOCIATION (AIGA). **Carbon dioxide**. 7 ed. 2009. 39 p.

ALTEVOGT, A. S.; JAFFE, P. R. Modeling the effects of gas phase CO_2 intrusion on the biogeochemistry of variably saturated soils. **Water Resources Research**, v. 41, n. 9, p. 817–825, 2005.

AMERICAN PUBLIC HEALT ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Wather and Wastewater:** Method 3120B. Washington. 18 ed. 1992a.

AMERICAN PUBLIC HEALT ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater:** Method 2310B. Washington. 18 ed. 1992b.

AMERICAN PUBLIC HEALT ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater:** Method 2320B Washington. 18 ed. 1992c.

AMERICAN PUBLIC HEALT ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater:** Washington. 18 ed. 1992d.

APPS, J. A.; ZHENG, L.; ZHANG, Y.; XU, T.; BIRKHOLZER, J. T. Evaluation of potential changes in groundwater quality in response to CO_2 leakage from deep geologic storage. **Transport in Porous Media**, v. 82, n. 1, p. 215–246, jan. 2010.

ARDELAN, M. V.; STEINNES, E. Changes in mobility and solubility of the redox sensitive metals Fe, Mn and Co at the seawater-sediment interface following CO_2 seepage. **Biogeosciences**, v. 7, n. 2, p. 569–583, fev. 2010.

BACHU, S.; ADAMS, J. J. Sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO_2 in solution. **Energy Conversion and Management**, v. 44, n. 20, p. 3151–3175, dez. 2003.

BENSON, S.; HEPPLE, R. Prospects for early detection and options for remediation of leakage from CO_2 storage projects. In: THOMAS, D. C.; BENSON, S. M. (Eds.). **Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations**. 2. ed. Elsevier, 2005. p. 1189–1203.

BUTLER, J. N. **Carbon Dioxide Equilibria and Their Applications**. Addison Wesley Publishing Company. 1982. 259 p.

CAHILL, A. G. **Hydrogeochemical impact of CO_2 leakage from geological sequestration on shallow potable aquifers**. Ph.D Thesis. Technical University of Denmark, 2013.

CAHILL, A. G.; JAKOBSEN, R.; MATHIESEN, T. B.; JENSEN, C. K. Risks attributable to water quality changes in shallow potable aquifers from geological carbon sequestration leakage into sediments of variable carbonate content. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 19, p. 117–125, 2013.

CAHILL, A. G.; JAKOBSEN, R. Hydro-geochemical impact of CO_2 leakage from geological storage on shallow potable aquifers: A field scale pilot experiment. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 19, p. 678–688, 2013.

CARROLL, S.; HAO, Y.; AINES, R. Geochemical detection of carbon dioxide in dilute aquifers. **Geochemical Transactions**, v. 10, p. 1-18, jan. 2009.

DOMENICO, P. A.; SCHWARTZ, F. W. Physical and Chemical Hidrogeology. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998. 506 p.

DUAN, Z.; SUN, R. An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. **Chemical Geology**, v. 193, n. 3-4, p. 257–271, fev. 2003.

FAHRNER, S.; SCHÄFER, D.; DAHMKE, A. A monitoring strategy to detect CO_2 intrusion in deeper freshwater aquifers. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 9, p. 262–271, jul. 2012.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology**. 3. ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1994. 691 p.

FILHO, U. D. **Introdução à bioestatística: para simples mortais**. São Paulo: Elsevier, 1999. 157 p.

INSTITUTO DE PLANEJAMENTO URBANO DE FLORIANÓPOLIS (IPUF). **Atlas do Município de Florianópolis/SC**. Florianópolis: PUF, 2004.

GASDA, S. E.; BACHU, S.; CELIA, M. A. Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. **Environmental Geology**, v. 46, n. 6-7, p. 707–720, jun. 2004.

HARVEY, O. R.; QAFOKU, N. P.; CANTRELL, K. J.; LEE, G.; AMONETTE, J. E.; BROWN, C. F. Geochemical implications of gas leakage associated with geologic CO_2 storage: a qualitative review. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 1, p. 23–36, jan. 2013.

HOLMES, J. K.; KRIMSLEY, V. S. **Introduction to general chemistry**. 3. ed. Saint Louis: C. V. Mosby, 1976. 484 p.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage.** Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and NewYork, NY, USA, 2005. 442 p.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Climate Change 2007**: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller

(eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007. 996 p.

JAQUES, R. C. **Qualidade da água de chuva no município de Florianópolis e sua potencialidade para aproveitamento em edificações**. 2005. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

JONES, D. G.; BARLOW, T.; BEAUBIEN, S. E.; CIOTOLI, G.; LISTER, T. R.; LOMBARDI, S.; MAY, F.; MÖLLER, I.; PEARCE, J. M.; SHAW, R. A. New and established techniques for surface gas monitoring at onshore CO_2 storage sites. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 2127–2134, 2009.

JONES, D. G.; LISTER, T. R.; SMITH, D. J.; WEST, J. M.; COOMBS, P. GADALIA, A.; BRACH, M.; ANNUNZIATELLIS, A.; LOMBARDI, S. In Salah gas CO_2 storage JIP: Surface gas and biological monitoring. **Energy Procedia**, v. 4, p. 3566–3573, 2011.

KHARAKA, Y. K.; COLE, D. R.; HOVORKA, S. D.; GUNTER, W. D.; KNAUSS, K. G.; FREIFELD, B. M. Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO_2 injection: Implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. **Geology**, v. 34, n. 7, p. 577-580, 2006.

KHARAKA, Y. K.; THORDSEN, J. J.; KAKOUROS, E.; AMBATS, G.; HERKELRATH, W. N.; BEERS, S. R.; BIRKHOLZER, J. T.; APPS, J. A.; SPYCHER, N. F.; ZHENG, L.; TRAUTZ, R. C.; RAUCH, H. W.; GULLICKSON, K. S. Changes in the chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO_2 at the ZERT field site, Bozeman, Montana. **Environmental Earth Sciences**, v. 60, n. 2, p. 273–284, dez. 2010.

KHARAKA, Y. K.; COLE, D. R. Geochemistry of Geologic Sequestration of Carbon Dioxide. In: **Frontiers in Geochemistry: Contribution of Geochemistry to the Study of the Earth**. 1. ed. Wiley-Blackwell, 2011. p. 149–188.

KLUSMAN, R. W. Comparison of surface and near-surface geochemical methods for detection of gas microseepage from carbon dioxide sequestration. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, n. 6, p. 1369–1392, nov. 2011.

KORRE, A.; IMRIE, C. E.; MAY, F.; BEAUBIEN, S. E.; VANDERMEIJER, V.; PERSOGLIA, S.; GOLMEN, L.; FABRIOL, H.; DIXON, T. Quantification techniques for potential CO_2 leakage from geological storage sites. **Energy Procedia**, v. 4, p. 3413–3420, 2011.

LABORATÓRIO DE ESTUDOS DE BACIAS (LEBAC). Mapeamento geológico e hidrogeológico na área experimental de MMV de CO_2 na Fazenda Ressacada. Relatório Interno Petrobras S/A. Florianópolis. 2013.

LEUNING, R.; ETHERIDGE, D.; LUHAR, A.; DUNSE, B. Atmospheric monitoring and verification technologies for CO_2 geosequestration. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 3, p. 401–414, 2008.

LEWICKI, J. L.; HILLEY, G. E. Eddy covariance network design for mapping and qualification of surface CO_2 leakage fluxes. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 7, p. 137–144, 2012.

LOWER, S. K. **Carbonate equilibria in natural waters**. 1999, 26 p.

LU, J.; PARTIN, J. W.; HOVORKA, S. D.; WONG, C. Potential risks to freshwater resources as a result of leakage from CO_2 geological storage: a batch-reaction experiment. **Environmental Earth Sciences**, v. 60, n. 2, p. 335–348, dez. 2010.

LU, J.; KHARAKA, Y. K.; THORDSEN, J. J.; HORITA, J.; KARAMALIDIS, A.; GRIFFITH, C.; HAKALA, J. A.; AMBATS, G.; COLE, D. R.; PHELPS, T. J.; MANNING, M. A.; COOK, P. J.; HOVORKA, S. D. CO_2–rock–brine interactions in Lower Tuscaloosa Formation at Cranfield CO_2 sequestration site, Mississippi, U.S.A. **Chemical Geology**, v. 291, p. 269–277, jan. 2012.

MALE, E. J.; PICKLES, W. L.; SILVER, E. A.; HOFFMANN, G. D.; LEWICKI, J.; APPLE, M.; REPASKY, K.; BURTON, E. A. Using hyperspectral plant signatures for CO_2 leak detection during the 2008 ZERT CO_2 sequestration field experiment in Bozeman, Montana. **Environ. Earth Sci.**, v. 60, n. 2, p. 251–261, 2010.

MERKEL, B. J.; PLANER-FRIEDRICH, B. **Groundwater Geochemistry:** A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. 2. ed. Springer, 2008. 238 p.

MESTRINHO, S. S. P. Geoquímica das águas subterrâneas. In: FEITOSA, F. A. C. et al. (Eds.). **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações**. 3. ed. Rio de Janeiro: CPRM:LABHID, 2008. p. 359–379.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 2. ed. Jonh Wiley & Sons, 1999. 463 p.

NOBLE, R. R. P.; STALKER, L.; WAKELIN, S. A.; PEJCIC, B.; LEYBOURNE, M. I.; HORTLE, A. L.; MICHAEL, K. Biological monitoring for carbon capture and storage: A review and potential future developments. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 10, p. 520–535, set. 2012.

NORDBOTTEN, J. M.; KAVETSKI, D.; CELIA, M. A.; BACHU, S. Model for CO_2 leakage including multiple geological layers and multiple leaky wells. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 3, p. 743–749, fev. 2009.

PAYNE, F. C.; QUINNAN, J. A.; POTTER, S. T. **Remediation Hydraulics**. Florida: CRC Press, 2008. 432 p.

PETER, A.; LAMERT, H.; BEYER, M.; HORNBRUCH, G.; HEINRICH, B.; SCHULZ, A.; GEISTLINGER, H.; SCHREIBER, B.; DIETRICH, P.; WERBAN, U.; VOGT, C.; RICHNOW, H.; GROBMANN, J.; DAHMKE, A. Investigation of the geochemical impact of CO_2 on shallow groundwater: design and implementation of a CO_2 injection test in Northeast Germany. **Environmental Earth Sciences**, v. 67, n. 2, p. 335–349, 2012.

RAMOS, D.; SILVA, M.; CHIARANDA, H.; ALVAREZ, P.; CORSEUIL, H. Biostimulation of anaerobic BTEX biodegradation under fermentative methanogenic conditions at source-zone groundwater contaminated with a biodiesel blend (B20). **Biodegradation**, v. 24, n. 3, p. 333–341, 2013.

ROUSE, J. H.; SHAW, J. A.; LAWRENCE, R. L.; LEWICKI, J. L.; DOBECK, L. M.; REPASKY, K. S.; SPANGLER, L. H. Multi-Spectral imaging of vegetation for detecting CO_2 leaking from underground. **Environmental Earth Sciences**, v. 60, n. 2, 2010.

SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water Chemistry**. 1. ed. Wiley, 1980. 480 p.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry**. 2. ed. Ney York: John Wiley & Sons, 1981. 780 p.

SVERDRUP, H.; WARFVINGE, P. Weathering of primary silicate minerals in the natural soil environment in relation to a chemical weathering model. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 38, p. 387–408, 1988.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174 p.

TRAUTZ, R. C.; PUGH, J. D.; VARADHARAJAN, C.; ZHENG, L.; BIANCHI, M.; NICO, P. S.; SPYCHER, N. F.; NEWELL, D. L.; ESPOSITO, R. A.; WU, Y.; DAFFLON, B.; HUBBARD, S. S.; BIRKHOLZER, J. T. Effect of dissolved CO_2 on a shallow groundwater system: a controlled release field experiment. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 1, p. 298–305, jan. 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography. Method 300.00, revision 2.1.** Cincinnati, Ohio, 1993.

VARADHARAJAN, C.; TINNACHER, R. M.; PUGH, J. D.; TRAUTZ, R. C.; ZHENG, L.; SPYCHER, N. F.; BIRKHOLZER, J. T.; CASTILLO-MICHEL, H.; ESPOSITO, R. A.; NICO, P. S. A laboratory study of the initial effects of dissolved carbon dioxide (CO_2) on metal release from shallow sediments. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 19, p. 183–211, 2013.

WANG, S.; JAFFE, P. R. Dissolution of a mineral phase in potable aquifers due to CO_2 releases from deep formations; effect of dissolution kinetics. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 18-19, p. 2833–2848, nov. 2004.

WHITE, C. M.; STRAZISAR, B. R.; GRANITE, E. J.; HOFFMAN, J. S.; PENNLINE, H. W. Separation and capture of CO_2 from large stationary sources and sequestration in geological formations - coalbeds and deep saline aquifers. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 53, n. 6, p. 645–715, jun. 2003.

WHITE, D. J. Geophysical monitoring of the Weyburn CO_2 flood: results during 10 years of injection. **Energy Procedia**, v. 4, p. 3628–3635, 2011.

WILKIN, R. T.; DIGIULIO, D. C. Geochemical impacts to groundwater from geologic carbon sequestration: controls on pH and inorganic carbon concentrations from reaction path and kinetic modeling. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 12, p. 4821–4827, jun. 2010.

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION (WMO). **Greenhouse Gas Bulletin**. 2012. 4 p.

APÊNDICES

Incorporam este item os seguintes conjuntos de documentos:

APÊNDICE A - Valores de mediana, quartis e *range* das variáveis analisadas 93

APÊNDICE B - Valores de *p* obtidos na análise estatística de comparação entre os períodos do experimento..... 99

APÊNDICE C – Dados gerais das análises geoquímicas da água subterrânea 105

APÊNDICE A – Valores de mediana, quartis e *range* das variáveis analisadas

Figura A 1 – Valores das medianas (▵), quartis (□) e *range* (⌶) dos valores de pH entre os 3 períodos do experimento (1 = *background*, 2 = injeção de CO_2, 3 = pós-injeção de CO_2)

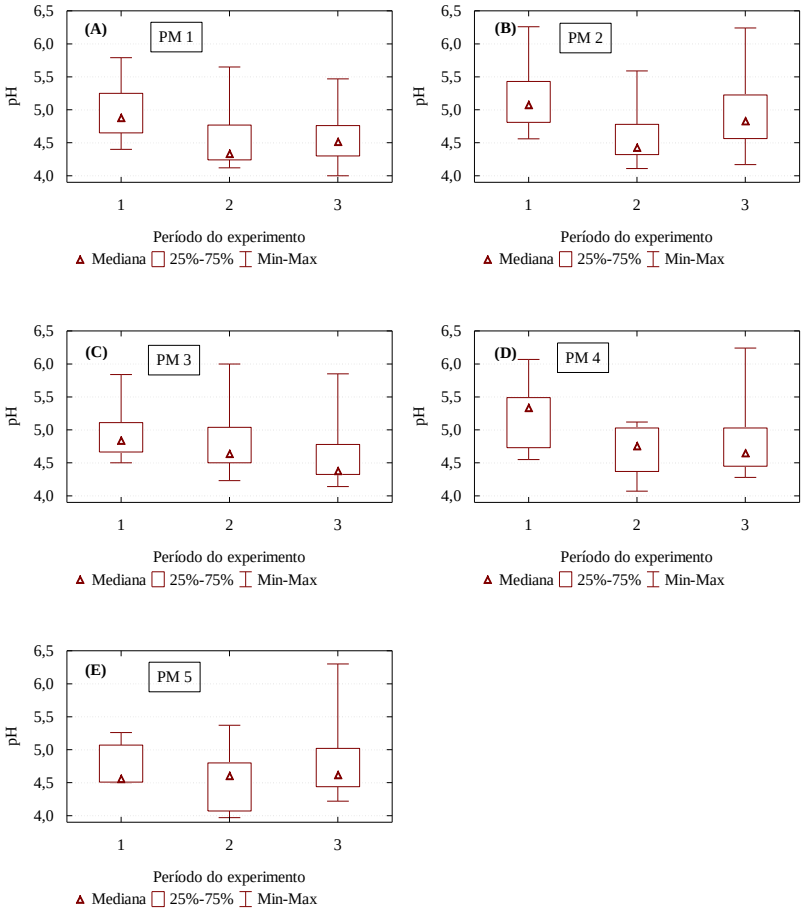


Figura A 2 – Valores das medianas (▵), quartis (□) e *range* (⌶) dos valores de acidez entre os 3 períodos do experimento (1 = *background*, 2 = injeção de CO_2, 3 = pós-injeção de CO_2)

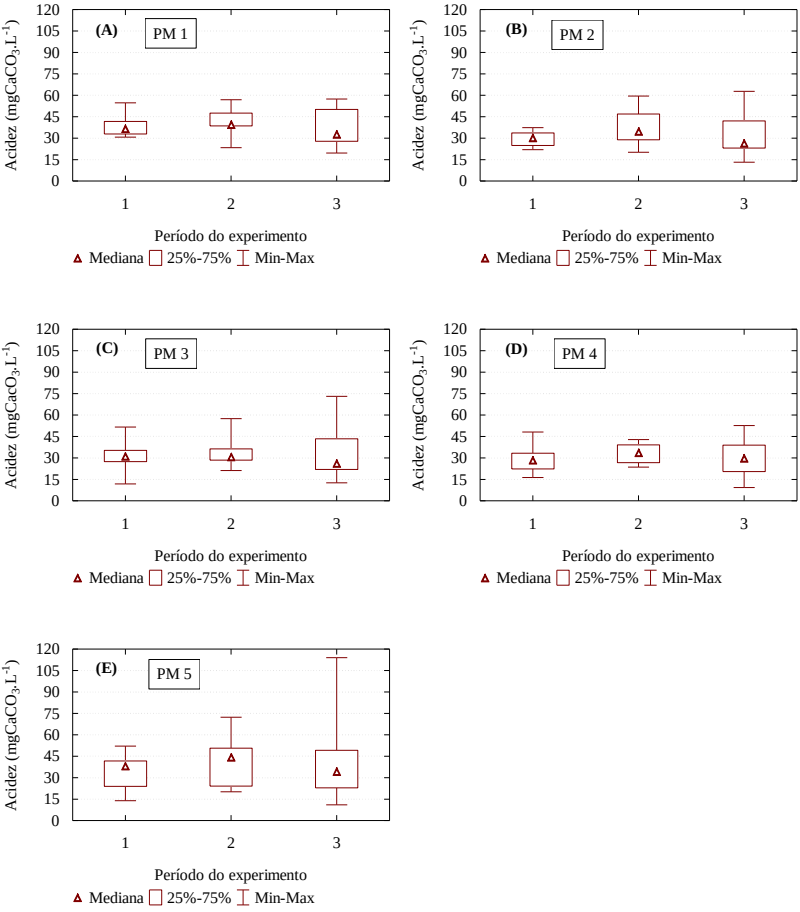


Figura A 3 – Valores das medianas (▵), quartis (□) e *range* (⌶) dos valores de alcalinidade entre os 3 períodos do experimento (1 = *background*, 2 = injeção de CO_2, 3 = pós-injeção de CO_2)

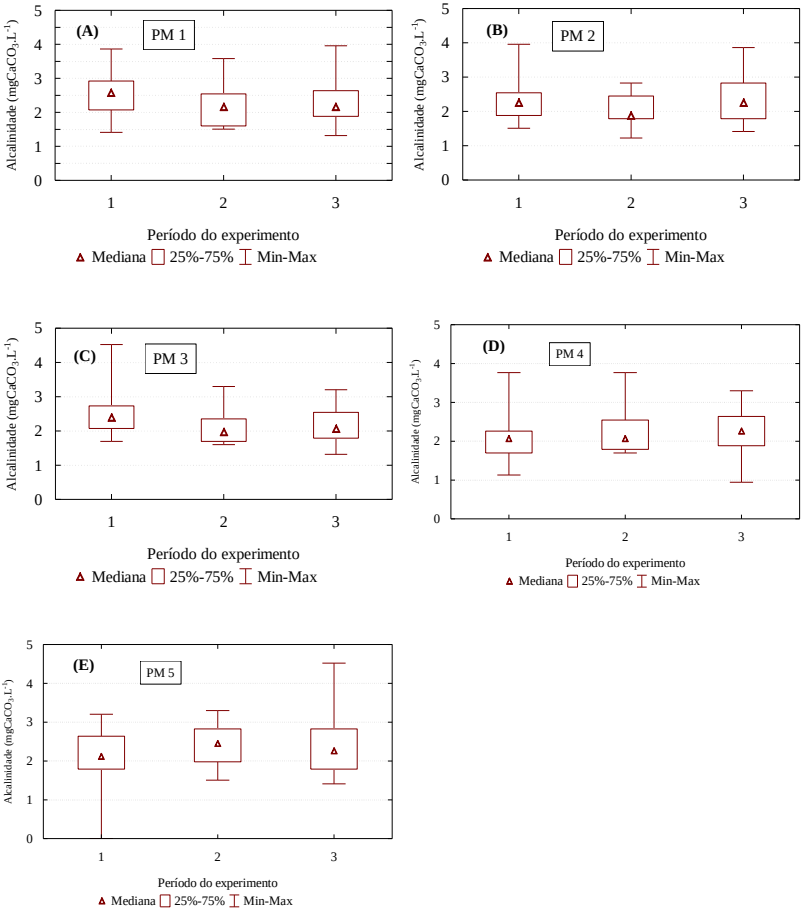


Figura A 4 – Valores das medianas (▵), quartis (□) e *range* (⌶) dos valores de condutividade elétrica entre os 3 períodos do experimento (1 = *background*, 2 = injeção de CO_2, 3 = pós-injeção de CO_2)

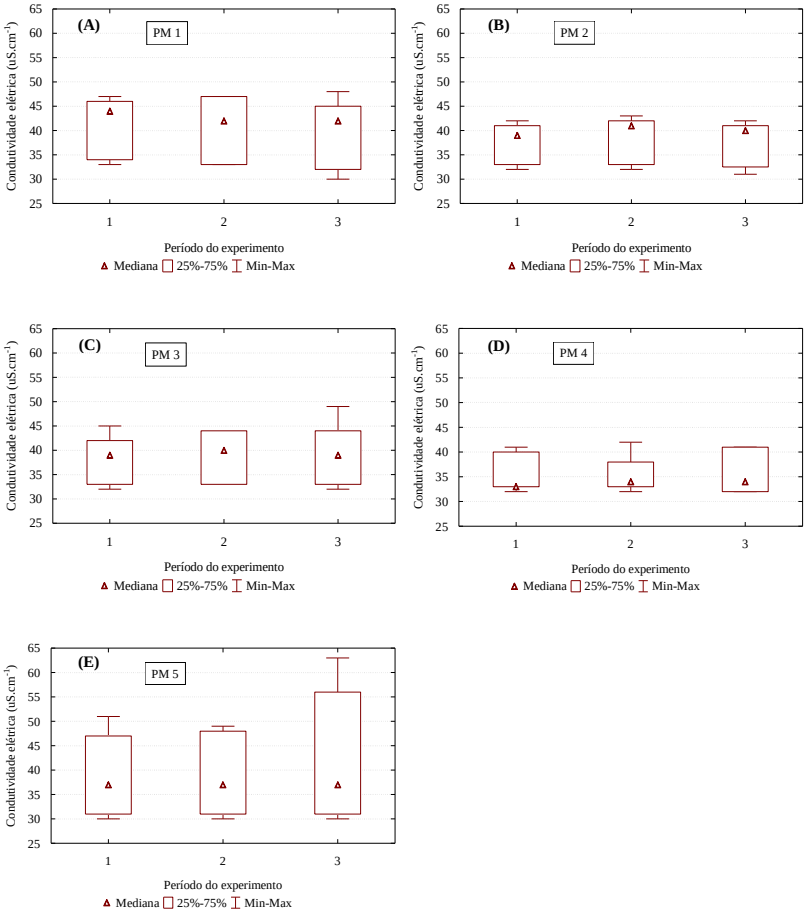


Figura A 5 – Valores das medianas (▵), quartis (□) e *range* (I) dos valores de potencial de oxidação-redução entre os 3 períodos do experimento (1 = *background*, 2 = injeção de CO_2, 3 = pós-injeção de CO_2)

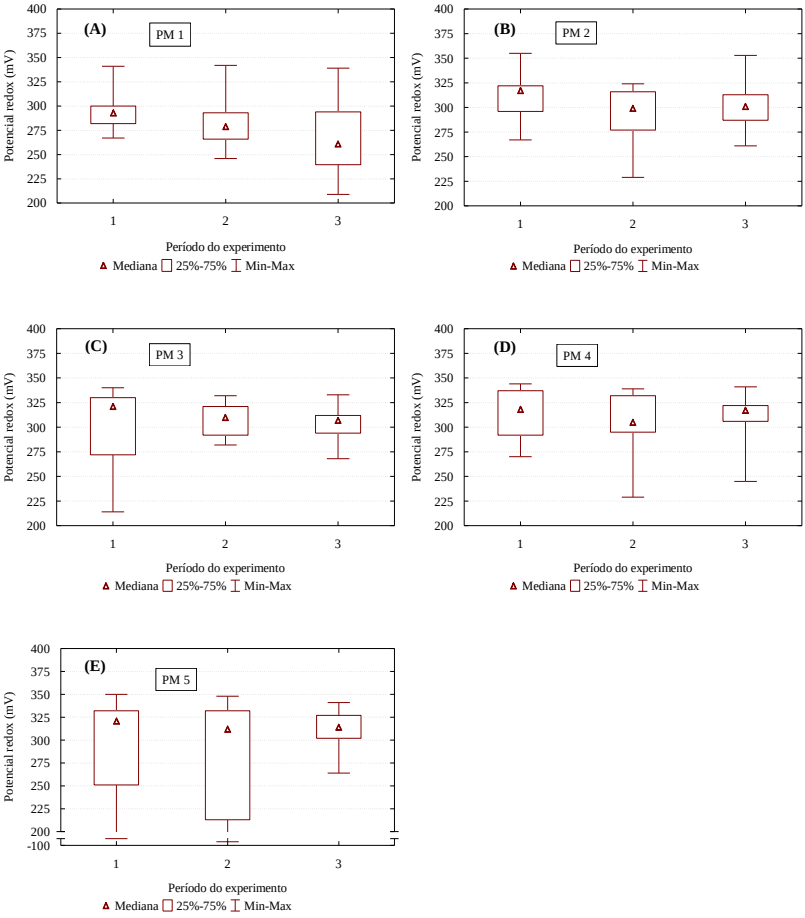
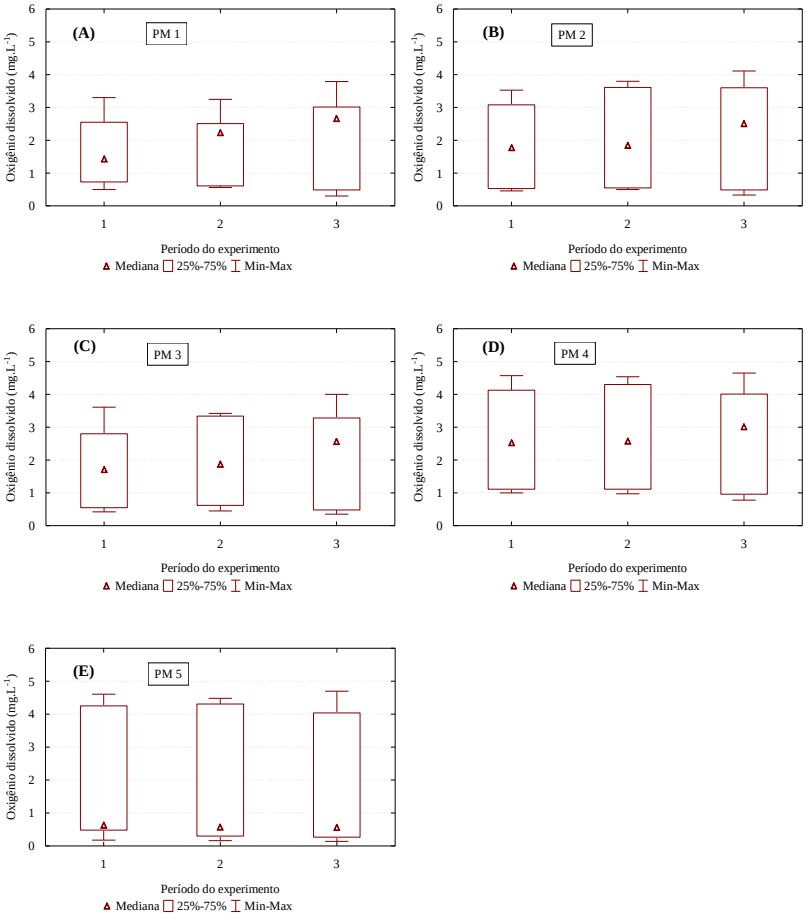


Figura A 6 – Valores das medianas (▵), quartis (□) e *range* (⌶) dos valores de oxigênio dissolvido entre os 3 períodos do experimento (1 = *background*, 2 = injeção de CO_2, 3 = pós-injeção de CO_2)



APÊNDICE B – Valores de *p* obtidos na análise estatística de comparação entre os períodos do experimento

Quadro B 1 – Valores de *p*, com nível de significância de 5%, na comparação de medianas[1] entre os períodos do experimento (1, 2 e 3 [2]) para as variáveis analisadas.

Valores de *p*	Variável	pH			Acidez			Alcalinidade			Condutividade elétrica			Potencial de oxidação-redução			Oxigênio dissolvido		
Poço de monitoramento	Período do experimento	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
PM 1 [3]	1		0,110	0,098		0,979	1,000		0,340	0,387		1,000	0,145		0,523	0,007		1,000	0,602
	2	0,110		1,000	0,979		0,274	0,340		1,000	1,000		0,354	0,523		0,521	1,000		0,743
	3	0,098	1,000		1,000	0,274		0,387	1,000		0,145	0,354		0,007	0,521		0,602	0,743	
PM 2 [4]	1		0,008	0,544		0,314	1,000		0,596	1,000		0,585	1,000		0,291	0,348		1,000	1,000
	2	0,008		0,075	0,314		0,205	0,596		0,345	0,585		0,587	0,291		1,000	1,000		1,000
	3	0,544	0,075		1,000	0,205		1,000	0,345		1,000	0,587		0,348	1,000		1,000	1,000	
PM 3 [5]	1		0,641	0,043		1,000	1,000		0,102	0,136		1,000	1,000		0,578	0,974		1,000	1,000
	2	0,641		0,539	1,000		1,000	0,102		1,000	1,000		1,000	0,578		0,297	1,000		1,000
	3	0,043	0,539		1,000	1,000		0,136	1,000		1,000	1,000		0,974	0,297		1,000	1,000	
PM 4 [6]	1		0,031	0,040		0,710	1,000		0,932	0,895		1,000	1,000		1,000	1,000		1,000	1,000
	2	0,031		1,000	0,710		0,731	0,932		1,000	1,000		1,000	1,000		1,000	1,000		1,000
	3	0,040	1,000		1,000	0,731		0,895	1,000		1,000	1,000		1,000	1,000		1,000	1,000	
PM 5 [7]	1		1,000	1,000		0,677	1,000		1,000	1,000		1,000	1,000		1,000	1,000		1,000	1,000
	2	1,000		0,884	0,677		1,000	1,000		1,000	1,000		1,000	1,000		1,000	1,000		1,000
	3	1,000	0,884		1,000	1,000		1,000	1,000		1,000	1,000		1,000	1,000		1,000	1,000	

[1] Teste não paramétrico *Kruskal Wallis*; [2] 1 = *background*, 2 = injeção de CO_2 e 3 = pós-injeção de CO_2; [3] Considerando os dados de todos os níveis agrupados (Fonte: desenvolvido pelo autor).

Quadro B 2 – Valores de *p*, com nível de significância de 5%, na comparação de medianas[1] entre os períodos do experimento (1, 2 e 3 [2]) para a acidez.

Valores de *p*	Variável	Acidez												
Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3	Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3	Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3
PM 1 2 metros	1		1,000	1,000	PM 2 6 metros	1		0,392	1,000	PM 4 4 metros	1		1,000	1,000
	2	1,000		0,818		2	0,392		1,000		2	1,000		1,000
	3	1,000	0,818			3	1,000	1,000			3	1,000	1,000	
PM 1 4 metros	1		1,000	0,183	PM 3 2 metros	1		1,000	1,000	PM 4 6 metros	1		1,000	1,000
	2	1,000		0,110		2	1,000		1,000		2	1,000		1,000
	3	0,183	0,110			3	1,000	1,000			3	1,000	1,000	
PM 1 6 metros	1		0,810	1,000	PM 3 4 metros	1		1,000	0,453	PM 5 2 metros	1		0,386	0,315
	2	0,810		1,000		2	1,000		0,466		2	0,386		1,000
	3	1,000	1,000			3	0,453	0,466			3	0,315	1,000	
PM 2 2 metros	1		0,570	1,000	PM 3 6 metros	1		1,000	1,000	PM 5 4 metros	1		1,000	1,000
	2	0,570		1,000		2	1,000		1,000		2	1,000		0,625
	3	1,000	1,000			3	1,000	1,000			3	1,000	0,625	
PM 2 4 metros	1		1,000	0,533	PM 4 2 metros	1		0,784	1,000	PM 5 6 metros	1		0,471	1,000
	2	1,000		0,321		2	0,784		0,458		2	0,471		0,965
	3	0,533	0,321			3	1,000	0,458			3	1,000	0,965	

[1] Teste não paramétrico *Kruskal Wallis*. [2] 1 = *background*, 2 = injeção de CO_2 e 3 = pós-injeção de CO_2 (Fonte: desenvolvido pelo autor).

Quadro B 3 – Valores de *p*, com nível de significância de 5%, na comparação de medianas[1] entre os períodos do experimento (1, 2 e 3 [2]) para a alcalinidade.

Valores de *p*	Variável	Alcalinidade												
Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3	Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3	Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3
PM 1 2 metros	1		0,707	0,254	PM 2 6 metros	1		0,908	1,000	PM 4 4 metros	1		1,000	1,000
	2	0,707		1,000		2	0,908		0,413		2	1,000		1,000
	3	0,254	1,000			3	1,000	0,413			3	1,000	1,000	
PM 1 4 metros	1		1,000	0,314	PM 3 2 metros	1		0,221	0,149	PM 4 6 metros	1		1,000	0,130
	2	1,000		0,897		2	0,221		1,000		2	1,000		0,509
	3	0,314	0,897			3	0,149	1,000			3	0,130	0,509	
PM 1 6 metros	1		0,400	1,000	PM 3 4 metros	1		1,000	0,771	PM 5 2 metros	1		1,000	1,000
	2	0,400		0,215		2	1,000		1,000		2	1,000		0,919
	3	1,000	0,215			3	0,771	1,000			3	1,000	0,919	
PM 2 2 metros	1		1,000	1,000	PM 3 6 metros	1		0,268	1,000	PM 5 4 metros	1		1,000	1,000
	2	1,000		1,000		2	0,268		0,930		2	1,000		1,000
	3	1,000	1,000			3	1,000	0,930			3	1,000	1,000	
PM 2 4 metros	1		0,630	1,000	PM 4 2 metros	1		1,000	1,000	PM 5 6 metros	1		0,434	1,000
	2	0,630		1,000		2	1,000		0,786		2	0,434		0,883
	3	1,000	1,000			3	1,000	0,786			3	1,000	0,883	

[1] Teste não paramétrico *Kruskal Wallis*. [2] 1 = *background*, 2 = injeção de CO_2 e 3 = pós-injeção de CO_2. (Fonte: desenvolvido pelo autor).

Quadro B 4 – Valores de *p*, com nível de significância de 5%, na comparação de medianas[1] entre os períodos do experimento (1, 2 e 3 [2]) para a condutividade elétrica.

Valores de *p*	Variável	Condutividade elétrica												
Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3	Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3	Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3
PM 1 2 metros	1		0,474	0,128	PM 2 6 metros	1		0,960	0,339	PM 4 4 metros	1		1,000	0,798
	2	0,474		1,000		2	0,960		0,026		2	1,000		0,627
	3	0,128	1,000			3	0,339	0,026			3	0,798	0,627	
PM 1 4 metros	1		1,000	0,001	PM 3 2 metros	1		0,308	0,049	PM 4 6 metros	1		0,638	0,240
	2	1,000		0,008		2	0,308		1,000		2	0,638		1,000
	3	0,001	0,008			3	0,049	1,000			3	0,240	1,000	
PM 1 6 metros	1		1,000	0,037	PM 3 4 metros	1		1,000	1,000	PM 5 2 metros	1		1,000	0,002
	2	1,000		0,008		2	1,000		0,260		2	1,000		0,007
	3	0,037	0,008			3	1,000	0,260			3	0,002	0,007	
PM 2 2 metros	1		0,112	0,017	PM 3 6 metros	1		0,196	0,993	PM 5 4 metros	1		1,000	1,000
	2	0,112		1,000		2	0,196		0,744		2	1,000		1,000
	3	0,017	1,000			3	0,993	0,744			3	1,000	1,000	
PM 2 4 metros	1		0,990	0,872	PM 4 2 metros	1		0,927	0,088	PM 5 6 metros	1		1,000	1,000
	2	0,990		0,107		2	0,927		1,000		2	1,000		1,000
	3	0,872	0,107			3	0,088	1,000			3	1,000	1,000	

[1] Teste não paramétrico *Kruskal Wallis*. [2] 1 = *background*, 2 = injeção de CO_2 e 3 = pós-injeção de CO_2 (Fonte: desenvolvido pelo autor).

Quadro B 5 – Valores de *p*, com nível de significância de 5%, na comparação de medianas[1] entre os períodos do experimento (1, 2 e 3 [2]) para o potencial de oxidação-redução.

Valores de *p*	Variável	Potencial de oxidação-redução												
Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3	Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3	Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3
PM 1 2 metros	1		1,000	0,548	PM 2 6 metros	1		0,375	0,249	PM 4 4 metros	1		0,360	0,218
	2	1,000		0,488		2	0,375		1,000		2	0,360		1,000
	3	0,548	0,488			3	0,249	1,000			3	0,218	1,000	
PM 1 4 metros	1		0,643	0,110	PM 3 2 metros	1		0,124	0,008	PM 4 6 metros	1		1,000	0,659
	2	0,643		1,000		2	0,124		1,000		2	1,000		1,000
	3	0,110	1,000			3	0,008	1,000			3	0,659	1,000	
PM 1 6 metros	1		0,616	0,113	PM 3 4 metros	1		0,236	0,045	PM 5 2 metros	1		1,000	0,022
	2	0,616		1,000		2	0,236		1,000		2	1,000		0,120
	3	0,113	1,000			3	0,045	1,000			3	0,022	0,120	
PM 2 2 metros	1		1,000	1,000	PM 3 6 metros	1		0,664	0,039	PM 5 4 metros	1		1,000	1,000
	2	1,000		1,000		2	0,664		0,879		2	1,000		1,000
	3	1,000	1,000			3	0,039	0,879			3	1,000	1,000	
PM 2 4 metros	1		1,000	1,000	PM 4 2 metros	1		1,000	0,061	PM 5 6 metros	1		1,000	0,481
	2	1,000		1,000		2	1,000		0,608		2	1,000		1,000
	3	1,000	1,000			3	0,061	0,608			3	0,481	1,000	

[1] Teste não paramétrico *Kruskal Wallis*. [2] 1 = *background*, 2 = injeção de CO_2 e 3 = pós-injeção de CO_2 (Fonte: desenvolvido pelo autor).

Quadro B 6 – Valores de *p*, com nível de significância de 5%, na comparação de medianas[1] entre os períodos do experimento (1, 2 e 3 [2]) para o oxigênio dissolvido.

Valores de *p*	Variável	Oxigênio dissolvido												
Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3	Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3	Poço de monitoramento e profundidade	Período do experimento	1	2	3
PM 1 2 metros	1		1,000	0,349	PM 2 6 metros	1		1,000	0,218	PM 4 4 metros	1		1,000	0,275
	2	1,000		1,000		2	1,000		0,059		2	1,000		0,095
	3	0,349	1,000			3	0,218	0,059			3	0,275	0,095	
PM 1 4 metros	1		0,978	0,000	PM 3 2 metros	1		1,000	0,001	PM 4 6 metros	1		1,000	0,017
	2	0,978		0,030		2	1,000		0,052		2	1,000		0,024
	3	0,000	0,030			3	0,001	0,052			3	0,017	0,024	
PM 1 6 metros	1		1,000	0,001	PM 3 4 metros	1		0,180	0,026	PM 5 2 metros	1		1,000	0,307
	2	1,000		0,012		2	0,180		1,000		2	1,000		1,000
	3	0,001	0,012			3	0,026	1,000			3	0,307	1,000	
PM 2 2 metros	1		0,919	0,012	PM 3 6 metros	1		1,000	0,058	PM 5 4 metros	1		1,000	1,000
	2	0,919		0,373		2	1,000		0,060		2	1,000		1,000
	3	0,012	0,373			3	0,058	0,060			3	1,000	1,000	
PM 2 4 metros	1		0,045	0,003	PM 4 2 metros	1		1,000	0,094	PM 5 6 metros	1		1,000	0,349
	2	0,045		1,000		2	1,000		0,112		2	1,000		1,000
	3	0,003	1,000			3	0,094	0,112			3	0,349	1,000	

[1] Teste não paramétrico *Kruskal Wallis*. [2] 1 = *background*, 2 = injeção de CO_2 e 3 = pós-injeção de CO_2 (Fonte: desenvolvido pelo autor).

APÊNDICE C – Dados gerais das análises geoquímicas da água subterrânea

Quadro C 1 – Dados gerais das análises geoquímicas da água subterrânea do PM 1 realizadas durante o período experimental.

PI		background							injeção de CO_2				
		02/09/13	03/09/13	04/09/13	05/09/13	09/09/13	10/09/13	11/09/13	12/09/13	17/09/13	18/09/13	19/09/13
Temperatura (°C)	Prof./dia	-8	-7	-6	-5	-1	0	1	2	7	8	9
	2 metros	21,01	19,79	19,00	19,30	20,46	19,93	20,43		19,86	20,12	19,69
	4 metros	21,46	20,33	19,86	19,83	21,14	20,53	20,97	20,92	20,26	20,50	20,05
	6 metros	21,65	20,41	19,79	20,05	21,16	20,84	21,14	21,32	20,63	20,87	20,45
pH	2 metros	5,51	4,40	10,79	9,61	4,88	5,47	7,00		4,34	4,88	4,59
	4 metros	6,01	4,92	9,77	4,92	4,65	5,79	5,84	4,32	4,32	4,77	4,59
	6 metros	6,33	4,54	13,19	13,28	5,25	4,67	5,28	4,18	4,24	4,12	5,65
Acidez ($mgCaCO_3/L$)	2 metros	36,60	41,72	43,74	48,50	54,72	36,78	43,92		47,58		56,91
	4 metros	31,11	41,18	33,86	33,12	36,60	31,84	38,61	23,42	39,16		38,61
	6 metros	30,74	40,99	32,94	45,20	38,80	32,21	39,71	34,40	45,93		52,16
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	2 metros	3,02	2,92	2,83	2,54	3,77	3,86	2,45		3,58	2,54	2,64
	4 metros	2,83	2,45	1,98	2,64	2,26	2,26	1,88	1,98	2,45	3,30	2,36
	6 metros	2,73	1,41	1,79	3,02	1,70	2,07	1,60	1,51	1,98	1,60	1,60
SpC (uS/cm)	2 metros	45	44	43	43	44	47	47		42	42	42
	4 metros	34	34	33	33	34	33	33	35	33	33	33
	6 metros	46	47	46	46	46	46	46	47	46	47	47
OD (mg/L)	2 metros	2,66	3,30	2,41	2,55	2,63	2,61	2,51		3,25	2,58	2,66
	4 metros	1,19	1,60	1,26	1,37	1,50	2,26	2,32	2,25	2,23	2,24	2,18
	6 metros	0,50	1,36	0,55	0,65	0,72	0,73	0,61	0,56	0,58	0,56	0,61
PR-Orp (mV)	2 metros	283	210	295	293	341	300	298		342	279	297
	4 metros	313	205	288	287	294	282	285	278	293	270	279
	6 metros	338	209	272	267	296	272	263	261	286	266	246
Salinidade (‰)	2 metros	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03		0,02	0,02	0,02
	4 metros	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	6 metros	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

Quadro C 2 – Dados gerais das análises geoquímicas da água subterrânea do PM 1 realizadas durante o período experimental (continuação).

	pós-injeção de CO_2											
PI	23/09/13	24/09/13	25/09/13	26/09/13	30/09/13	01/10/13	02/10/13	03/10/13	07/10/13	08/10/13	09/10/13	10/10/13
	13	14	15	16	20	21	22	23	27	28	29	30
Temperatura (°C)	20,40	19,99	20,05	19,76	20,57	20,38	20,68	20,46	20,88	20,54	20,81	20,8
	20,41	20,30	20,08	19,94	20,99	20,73	20,83	20,65	21,01	20,88	21,13	21,09
	20,74	20,59	20,74	20,25	21,22	20,81	21,08	20,97	21,49	21,04	21,06	21,21
pH	5,19	4,76	6,88	4,50	10,08	5,40	9,36	4,31	4,02	6,71	5,28	9,48
	4,70	4,55	6,68	4,55	8,08	6,80	7,48	4,25	4,31	5,87	5,47	5,86
	4,50	4,29	9,30	4,92	7,06	7,72	4,10	4,30	4,00	5,66	4,54	4,73
Acidez ($mgCaCO_3/L$)	27,82	30,20	54,53	44,29	35,87	32,03	21,96		49,41	54,72	51,37	56,49
	22,69	19,95	32,57	36,23	25,44	19,58	20,13	32,94	32,94	30,56	33,45	32,90
	28,73	24,71	47,58	43,92	34,40	28,37	24,16	51,97	55,82	50,14	57,40	51,00
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	2,64	3,39	2,54	3,02	2,64	2,45	1,98		3,96	2,64	2,07	2,26
	2,07	2,26	2,64	2,36	1,98	2,17	1,79	3,30	1,88	1,79	1,98	1,41
	1,79	1,88	2,07	2,36	2,36	2,17	1,41	3,58	2,07	1,70	2,73	1,32
SpC (µS/cm)	45	45	45	43	42	42	42	41	42	42	42	42
	32	32	32	32	31	31	31	30	31	32	32	32
	44	45	45	45	44	45	44	43	45	45	45	45
OD (mg/L)	2,58	2,78	2,93	2,88	3,10	3,01	3,34	3,79	3,34	3,39	3,57	3,52
	2,40	2,49	2,52	2,53	2,70	2,63	2,78	2,86	2,93	2,94	3,02	3,09
	0,49	0,53	0,49	0,47	0,48	0,39	0,43	0,30	0,44	0,45	0,42	0,41
PR-Orp (mV)	303	255	306	266	324	291	271	259	339	261	236	258
	279	248	298	261	302	286	261	243	311	248	235	256
	297	230	286	218	279	263	232	218	303	222	209	226
Salinidade (‰)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03
	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

Quadro C 3 – Dados gerais das análises geoquímicas da água subterrânea do PM 2 realizadas durante o período experimental.

		background						injeção de CO_2				
P2		02/09/13	03/09/13	04/09/13	05/09/13	09/09/13	10/09/13	11/09/13	12/09/13	17/09/13	18/09/13	19/09/13
	Prof./dia	-8	-7	-6	-5	-1	0	1	2	7	8	9
Temperatura (°C)	2 metros	20,5	20,07	19,14	19,65	20,59	20,15	20,8	20,59	20,22	20,04	19,91
	4 metros	21,16	20,8	19,86	20,26	21,57	20,87	21,41	21,15	20,62	20,38	20,17
	6 metros	21,51	20,84	20,18	20,44	21,89	21,48	21,59	21,43	20,98	21,1	20,47
pH	2 metros	6,07	5,37	14	6,56	4,86	5,93	5,11	4,4	4,47	4,87	4,43
	4 metros	6,26	4,81	8,89	9,61	4,71	6,86	5,59	4,43	4,41	4,78	4,2
	6 metros	5,08	4,56	14	10,86	5,43	6,82	4,66	4,49	4,31	4,11	4,32
Acidez ($mgCaCO_3/L$)	2 metros	27,45	33,67	34,77	25,99	36,23	32,39	33,31	31,66	46,85		48,13
	4 metros	21,96	26,17	22,14	21,96	24,89	31,84	25,80	20,13	25,99		34,77
	6 metros	31,29	32,57	36,60	29,28	24,16	37,33	34,95	35,32	47,03		59,48
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	2 metros	2,54	2,17	3,11	2,26	1,88	3,11	2,83	2,45	1,79	2,54	2,83
	4 metros	2,26	1,79	2,73	2,36	1,51	2,17	1,70	1,23	1,88	2,17	1,79
	6 metros	1,88	1,79	2,36	3,96	1,88	2,36	1,88	1,88	2,17	1,98	1,79
SpC (µS/cm)	2 metros	40	39	38	39	40	39	40	39	42	41	41
	4 metros	33	32	32	32	33	33	33	33	34	32	33
	6 metros	41	41	41	41	41	42	41	41	43	42	42
OD (mg/L)	2 metros	1,46	1,84	1,59	1,72	1,88	2,62	2,65	2,72	1,85	1,73	1,79
	4 metros	2,99	3,08	3,08	3,16	3,53	3,35	3,61	3,63	3,68	3,6	3,8
	6 metros	0,5	0,83	0,46	0,53	0,48	0,51	0,5	0,54	0,55	0,57	0,5
PR-Orp (mV)	2 metros	267	197	283	312	328	308	309	299	273	277	312
	4 metros	269	213	296	317	331	322	316	300	263	297	319
	6 metros	308	203	318	321	355	322	319	289	229	296	324
Salinidade (‰)	2 metros	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
	4 metros	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	6 metros	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

Quadro C 4 – Dados gerais das análises geoquímicas da água subterrânea do PM 2 realizadas durante o período experimental (continuação).

	pós-injeção de CO_2											
P2	23/09/13	24/09/13	25/09/13	26/09/13	30/09/13	01/10/13	02/10/13	03/10/13	07/10/13	08/10/13	09/10/13	10/10/13
	13	14	15	16	20	21	22	23	27	28	29	30
Temperatura (°C)	20,35	20,15	20,59	19,96	20,95	20,73	20,8	20,18	20,85	20,56	21,16	21,18
	20,68	20,38	21,08	20,22	21,32	21,02	21,55	20,76	21,21	21,2	21,02	21,31
	20,73	20,67	21,08	20,51	21,42	21,09	21,71	21,07	21,41	21,37	21,43	21,46
pH	5,03	4,79	4,73	5,3	7,05	5,1	8,76	4,43	4,59	7,02	7,12	5,34
	6,24	4,81	5,06	4,54	6,62	5,57	5,81	4,85	4,41	6,51	7,39	5,58
	4,17	4,74	5,15	5,06	6,2	4,71	5,35	4,39	4,17	6,62	4,79	5,41
Acidez ($mgCaCO_3/L$)	27,63	16,65	44,29	39,16	33,67	24,52	24,16		38,61	34,77	45,70	44,24
	15,74	13,73	23,61	26,54	22,14	13,18	16,10	21,05	13,54	29,46	24,13	23,95
	30,01	25,07	58,56	41,18	42,09	23,06	23,79	46,67	23,06	62,77	42,96	54,84
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	2,45	3,02	3,02	3,68	3,30	2,07	2,26		2,83	2,07	2,17	3,30
	1,98	2,54	2,64	1,88	2,54	1,60	1,41	1,60	3,30	1,79	1,79	1,51
	2,26	2,45	2,36	3,02	2,64	2,45	1,70	1,79	3,86	1,70	2,26	2,17
SpC (µS/cm)	40	40	40	41	41	40	40	40	41	42	42	42
	32	32	32	33	32	32	31	31	32	33	33	32
	41	41	41	41	33	40	40	40	40	41	41	41
OD (mg/L)	2,07	2,22	2,41	2,28	2,4	2,44	2,57	2,95	2,76	2,97	2,86	3,41
	3,32	3,4	3,62	3,6	3,65	3,6	4,11	3,72	3,81	4,03	4,06	4,1
	0,41	0,39	0,49	0,42	0,33	0,68	0,35	0,46	0,4	0,85	0,43	0,48
PR-Orp (mV)	306	279	313	305	332	300	300	264	339	287	261	289
	304	287	315	307	330	306	312	272	340	304	277	297
	298	285	324	302	331	313	293	271	353	293	264	288
Salinidade (‰)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02

Quadro C 5 – Dados gerais das análises geoquímicas da água subterrânea do PM 3 realizadas durante o período experimental.

		background						injeção de CO_2				
P3		02/09/13	03/09/13	04/09/13	05/09/13	09/09/13	10/09/13	11/09/13	12/09/13	17/09/13	18/09/13	19/09/13
	Prof./dia	-8	-7	-6	-5	-1	0	1	2	7	8	9
Temperatura (°C)	2 metros	20,19	20,54	18,85	19,68	20,65	20,46	21,8	21,18	19,68	19,93	19,73
	4 metros	21,18	21	19,61	20,32	21,35	20,89	22,16	21,33	20,11	20,44	20,26
	6 metros	21,57	21,23	19,89	20,68	21,57	21,15	22,17	21,73	20,39	20,97	20,49
pH	2 metros	5,72	5	8,51	4,76	4,5	6,86	5,63	4,64	4,5	4,6	5,01
	4 metros	5,84	4,62	14	4,86	4,82	5,19	5,04	4,9	4,52	4,25	6
	6 metros	5,04	4,6	14	4,71	5,18	6,81	4,64	4,54	4,32	4,23	5,1
Acidez ($mgCaCO_3/L$)	2 metros	32,03	30,20	51,61	31,11	30,93	31,48	29,83	31,11	36,97		57,46
	4 metros	22,88	11,90	32,76	23,79	51,24	27,45	29,46	21,23	23,79		30,56
	6 metros	30,74	33,31	43,19	23,97	38,61	35,32	35,69	27,45	33,67		55,82
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	2 metros	2,73	2,45	3,77	2,26	2,64	3,02	2,26	1,70	3,30	1,88	2,26
	4 metros	2,26	1,79	1,79	2,64	2,07	1,88	1,70	1,98	3,02	1,60	1,98
	6 metros	3,86	1,70	2,54	2,36	4,52	2,36	2,45	1,60	2,36	1,98	1,70
SpC (µS/cm)	2 metros	43	42	42	42	43	45	44	44	44	44	44
	4 metros	33	33	32	32	33	33	33	33	33	33	33
	6 metros	39	39	38	39	39	39	39	39	40	40	40
OD (mg/L)	2 metros	1,92	1,92	1,67	1,64	1,75	1,23	1,48	2,55	1,85	1,88	1,96
	4 metros	2,77	2,82	2,8	2,93	3,06	3,61	3,2	3,41	3,42	3,38	3,34
	6 metros	0,42	0,55	0,54	0,5	0,48	0,56	0,52	0,62	0,7	0,47	0,45
PR-Orp (mV)	2 metros	261	195	256	272	288	214	289	301	296	282	318
	4 metros	328	223	321	340	335	331	332	325	294	289	321
	6 metros	321	221	300	330	328	329	321	310	315	292	319
Salinidade (‰)	2 metros	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	4 metros	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	6 metros	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

Quadro C 6 – Dados gerais das análises geoquímicas da água subterrânea do PM 3 realizadas durante o período experimental (continuação).

	pós-injeção de CO_2											
P3	23/09/13	24/09/13	25/09/13	26/09/13	30/09/13	01/10/13	02/10/13	03/10/13	07/10/13	08/10/13	09/10/13	10/10/13
	13	14	15	16	20	21	22	23	27	28	29	30
Temperatura (°C)	20,37	20,74	20,63	20,25	21,51	21,56	21,28		20,67	20,87	21,11	21,36
	20,53	20,59	20,92	20,44	21,9	21,15	21,64		21,22	20,98	21,51	21,54
	20,76	20,81	20,78	20,65	22,08	21,13	21,96		21,65	21,17	21,91	21,84
pH	5,9	4,4	5,5	7,5	6,75	4,56	4,65		4,36	7,56	4,91	6,1
	6,64	4,36	8,59	7,19	6,05	4,81	5,85		4,32	7,82	4,33	6,62
	7,09	4,4	4,53	5,74	6,62	7,5	5,02		4,14	6,8	4,24	7,72
Acidez ($mgCaCO_3/L$)	26,35	19,58	51,24	43,37	38,61	18,85	22,14		25,44	38,25	73,12	36,01
	19,76	15,01	22,51	28,18	22,69	12,63	17,02		13,36	21,96	23,22	56,85
	31,29	21,96	48,13	58,93	36,23	24,89	25,44		27,82	63,50	57,76	46,98
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	2,54	2,73	2,54	2,17	2,54	1,98	1,79		1,79	2,73	1,98	1,88
	2,07	2,64	2,26	1,60	1,79	1,60	1,60		1,60	1,98	2,17	1,70
	2,26	2,83	3,20	2,54	2,45	2,07	1,88		3,11	1,70	2,17	1,32
SpC (µS/cm)	43	49	44	44	44	44	43		44	45	45	45
	33	33	32	32	32	32	32		32	33	33	33
	39	39	40	39	39	39	37		39	40	40	39
OD (mg/L)	2,03	2,57	2,3	2,25	2,45	2,35	2,58		2,73	2,82	2,8	2,92
	3,34	3,15	3,28	3,28	3,31	3,32	3,62		3,43	3,79	3,83	4
	0,36	0,39	0,39	0,47	0,35	0,39	0,39		0,48	0,5	0,46	0,5
PR-Orp (mV)	311	293	312	308	333	304	308		329	294	268	286
	310	293	315	309	332	307	315		333	301	281	296
	304	288	309	307	322	304	311		320	297	272	291
Salinidade (‰)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03		0,03	0,03	0,03	0,03
	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02		0,02	0,02	0,02	0,02
	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02		0,02	0,02	0,02	0,02

Quadro C 7 – Dados gerais das análises geoquímicas da água subterrânea do PM 4 realizadas durante o período experimental.

		background						injeção de CO_2				
P4		02/09/13	03/09/13	04/09/13	05/09/13	09/09/13	10/09/13	11/09/13	12/09/13	17/09/13	18/09/13	19/09/13
	Prof./dia	-8	-7	-6	-5	-1	0	1	2	7	8	9
Temperatura (°C)	2 metros	20,34	20,31	19,05	19,78	20,81	20,87	21,35	21,16	19,8	20,2	19,73
	4 metros	21,15	21,14	19,49	20,46	21,33	21,08	21,37	21,23	20,25	20,47	20,08
	6 metros	21,5	21,33	20,04	20,88	21,69	21,47	21,88	21,84	20,9	20,97	20,32
pH	2 metros	6,07	4,67	14	9,72	5,87	4,76	4,94	5,03	4,62	4,42	5,12
	4 metros	5,47	4,73	14	5,26	5,49	6,89	5,11	4,76	4,5	4,3	4,19
	6 metros	5,12	4,55	14	6,52	5,34	7,11	5,06	5,03	4,37	4,07	4,98
Acidez ($mgCaCO_3/L$)	2 metros	29,10	16,29	40,81	20,68	48,13	30,93	33,67	36,60	39,71		42,82
	4 metros	24,16	16,65	22,33	22,14	28,55	28,37	26,54	25,62	26,90		23,61
	6 metros	40,63	22,33	33,31	27,82	40,44	32,94	40,99	30,01	33,86		38,61
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	2 metros	1,70	3,77	2,07	2,64	3,39	2,26	2,54	2,36	2,26	3,30	2,54
	4 metros	2,26	1,60	2,26	2,07	1,70	1,70	2,07	1,88	3,77	2,07	1,79
	6 metros	1,13	1,60	2,83	2,07	1,98	1,60	1,79	1,70	1,88	3,39	1,79
SpC (µS/cm)	2 metros	40	41	40	40	40	39	38	38	42	41	41
	4 metros	33	32	32	32	32	33	32	32	33	32	33
	6 metros	33	33	33	33	34	34	34	33	34	34	34
OD (mg/L)	2 metros	2,35	3,76	2,5	2,55	2,65	1,83	2,07	2,51	2,53	2,68	2,67
	4 metros	4,23	4,57	4,13	4,11	4,31	4,48	4,46	4,54	4,32	4,26	4,3
	6 metros	1	2,51	1,02	1,07	1,04	1,11	1,11	1,07	1,2	0,97	1,05
PR-Orp (mV)	2 metros	280	223	292	288	314	270	305	295	229	295	332
	4 metros	343	252	328	308	344	337	339	298	246	303	338
	6 metros	327	235	318	334	343	305	338	327	266	305	328
Salinidade (‰)	2 metros	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	4 metros	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	6 metros	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

Quadro C 8 – Dados gerais das análises geoquímicas da água subterrânea do PM 4 realizadas durante o período experimental (continuação).

	pós-injeção de CO_2											
P4	23/09/13	24/09/13	25/09/13	26/09/13	30/09/13	01/10/13	02/10/13	03/10/13	07/10/13	08/10/13	09/10/13	10/10/13
	13	14	15	16	20	21	22	23	27	28	29	30
Temperatura (°C)	20,31	20,78	20,66	20,91	21,35	20,7	21,44		20,67	21,07	21,22	21,28
	20,47	20,9	20,23	21,05	21,62	21,03	22,15		20,95	21,34	21,52	21,66
	20,89	21,73	21,08	21,16	22	21,46	22,07		21,38	21,73	22,05	21,8
pH	5,26	4,51	4,51	5,26	6,53	4,52	5,14		4,36	5	4,47	5,24
	4,67	4,92	4,6	6,94	5,76	4,3	5,02		4,45	6,24	4,43	4,63
	4,58	4,69	6,51	6,74	7,37	4,31	4,45		4,28	5,36	5,04	4,84
Acidez ($mgCaCO_3/L$)	21,96	19,03	41,72	38,98	45,20	15,74	20,50		20,50	36,05	36,56	32,90
	15,56	15,74	26,72	25,99	31,84	9,33	32,21		18,12	29,83	22,48	29,98
	27,45	20,50	39,35	47,21	52,70	16,29	46,85		28,55	43,37	37,47	48,44
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	2,17	2,64	2,64	2,73	1,79	1,88	2,26		2,07	0,94	3,30	2,07
	1,88	2,26	2,73	2,45	1,41	2,26	1,79		1,79	2,92	1,70	1,41
	1,88	2,45	3,02	3,11	2,36	2,26	2,07		2,07	2,45	2,83	1,70
SpC (µS/cm)	41	41	41	41	41	41	40		41	41	41	41
	32	32	32	32	32	32	32		32	32	32	32
	34	34	34	34	33	34	33		34	34	35	34
OD (mg/L)	2,45	2,63	3,01	3,12	2,71	2,86	2,95		3,1	3,14	3,4	3,33
	4,12	4,18	4,07	4,63	3,9	3,82	4,02		4,01	4,01	4,04	4,65
	0,86	1,12	0,83	0,98	0,78	0,84	0,96		0,89	0,9	0,89	0,92
PR-Orp (mV)	313	283	312	292	333	317	326		341	319	296	319
	316	301	321	287	331	316	331		335	318	298	320
	319	313	318	245	332	316	322		336	315	292	306
Salinidade (‰)	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02		0,02	0,02	0,03	0,03
	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02		0,02	0,02	0,02	0,02
	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02		0,02	0,02	0,02	0,02

Quadro C 9 – Dados gerais das análises geoquímicas da água subterrânea do PM 5 realizadas durante o período experimental.

		background						injeção de CO_2				
P5		02/09/13	03/09/13	04/09/13	05/09/13	09/09/13	10/09/13	11/09/13	12/09/13	17/09/13	18/09/13	19/09/13
	Prof./dia	-8	-7	-6	-5	-1	0	1	2	7	8	9
Temperatura (°C)	2 metros	20,17	20,39	19,2	20,03	21,01	21,16	21,24	21,08	19,69	20,5	19,94
	4 metros	20,82	21,21	19,72	20,48	21,8	21,55	21,84	21,44	19,93	20,71	20,16
	6 metros	20,96	21,3	20,02	20,74	21,96	21,69	22,12	21,79	20,44	21,05	20,42
pH	2 metros	6,51	4,6	12,62	14	4,53	4,75	4,65	4,83	4,61	4,38	4,31
	4 metros	5,43	4,5	14	9,5	5,07	6,82	4,76	5,3	4,72	4,06	3,97
	6 metros	5,85	4,51	14	7,28	5,26	4,7	4,35	5,37	4,8	4,07	4,05
Acidez ($mgCaCO_3/L$)	2 metros	41,72	33,49	48,68	41,72	52,16	37,52	52,16	45,20	52,16		72,29
	4 metros	40,44	13,91	26,72	19,03	23,97	15,92	23,79	20,86	20,13		24,52
	6 metros	43,01	21,59	39,16	40,26	40,26	27,82	49,23	43,74	36,97		44,10
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	2 metros	2,54	2,64	3,20	3,11	2,64	2,26	3,30	2,83	1,98	2,83	2,45
	4 metros	1,88	1,70	2,26	1,98	1,70	0,85	1,60	2,26	1,60	2,92	1,51
	6 metros	1,98	1,79	2,45	1,88	3,20	0,00	2,17	2,73	2,83	2,73	2,07
SpC (µS/cm)	2 metros	48	48	47	46	51	50	48	48	49	48	49
	4 metros	31	31	31	30	31	31	31	30	31	31	32
	6 metros	36	37	37	36	37	37	37	37	37	36	37
OD (mg/L)	2 metros	0,22	0,48	0,25	0,5	0,28	0,18	0,16	0,17	0,3	0,28	0,48
	4 metros	4,39	4,25	4,19	4,27	4,61	4,49	4,48	4,42	4,47	4,28	4,31
	6 metros	0,63	0,54	0,84	0,69	0,56	0,64	0,57	0,57	0,71	0,52	0,62
PR-Orp (mV)	2 metros	245	150	251	247	263	-89	-93	-94	180	278	308
	4 metros	295	217	321	328	332	330	332	331	213	312	332
	6 metros	301	221	330	336	350	340	340	314	255	319	348
Salinidade (‰)	2 metros	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
	4 metros	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
	6 metros	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

Quadro C 10 – Dados gerais das análises geoquímicas da água subterrânea do PM 5 realizadas durante o período experimental (continuação).

	pós-injeção de CO_2											
P5	23/09/13	24/09/13	25/09/13	26/09/13	30/09/13	01/10/13	02/10/13	03/10/13	07/10/13	08/10/13	09/10/13	10/10/13
	13	14	15	16	20	21	22	23	27	28	29	30
Temperatura (°C)	20,43	20,59	20,33	20,46	21,1	20,97	21,11		20,73	21,14	21,41	21,39
	20,66	21,47	20,1	20,69	21,63	21,39	21,15		21,2	21,38	21,75	21,72
	20,85	21,96	21,11	21,34	21,83	21,58	21,87		21,44	21,49	22,04	21,97
pH	8,04	4,66	4,6	4,9	5,38	5,55	4,27		4,45	7,3	4,26	5,14
	5,08	4,68	4,54	5,55	4,79	5,74	4,83		4,72	6,71	5,19	4,3
	4,94	6,3	4,47	4,64	7,2	4,55	4,22		4,44	5,32	4,44	4,36
Acidez ($mgCaCO_3/L$)	46,85	40,44	79,61	86,01	114,01	34,40	43,74		32,39	62,04	70,38	69,46
	13,36	11,71	19,76	22,88	41,18	10,98	23,79		14,64	22,88	20,47	19,19
	31,84	27,08	38,98	53,25	62,22	20,31	31,11		28,73	48,68	42,78	49,17
Alcalinidade ($mgCaCO_3/L$)	4,05	3,68	4,43	3,30	4,52	2,92	3,96		2,36	2,45	2,17	1,70
	2,26	1,98	1,88	2,64	1,79	1,51	1,70		1,60	1,88	1,98	1,41
	2,54	2,83	2,83	2,45	1,60	1,79	1,51		1,98	2,17	2,36	2,45
SpC (µS/cm)	58	54	53	56	63	59	57		59	57	56	56
	31	31	31	31	30	31	30		31	31	31	31
	37	36	37	37	37	36	36		37	37	37	37
OD (mg/L)	0,21	0,18	0,15	0,14	0,27	0,52	0,17		0,17	0,2	0,22	0,28
	4,04	4,48	4,04	4,01	3,93	4,7	4,7		4,4	4,5	4,44	4,44
	0,51	0,56	0,46	0,51	0,5	0,5	0,57		0,58	0,65	0,74	0,66
PR-Orp (mV)	302	277	267	264	312	284	299		308	296	270	290
	319	315	316	313	336	322	341		341	329	307	329
	330	314	315	308	333	311	327		338	319	309	323
Salinidade (‰)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03		0,03	0,03	0,03	0,03
	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02		0,02	0,02	0,02	0,02
	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02		0,02	0,02	0,02	0,02

ANEXO A – Artigo enviado à Revista Brasileira de Recursos Hídricos.

pH como variável indicadora em águas subterrâneas de vazamentos provenientes de sequestro geológico de carbono

Gabriel Cavelhão, Helen Simone Chiaranda Lazzarin & Henry Xavier Corseuil

RESUMO

O sequestro geológico de carbono tem se mostrado uma importante alternativa para a redução das emissões atmosféricas de CO_2. No entanto, potenciais vazamentos, provenientes da formação armazenadora, podem atingir aquíferos e comprometer sua qualidade. O desenvolvimento de técnicas para detecção de vazamentos pode auxiliar na agilidade de adoção de medidas mitigadoras. O uso de variáveis geoquímicas como indicadoras de exsudações pode ser uma técnica viável pelo fato de a água subterrânea poder sofrer variações expressivas em alguns parâmetros geoquímicos em fases muito iniciais de seu contato com o CO_2. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi determinar variáveis hidrogeoquímicas indicadoras da interação entre CO_2 e aquífero de reatividade limitada para detecção de vazamentos provenientes de sequestro geológico. Para isso, foi realizada uma simulação, em campo, de vazamento de um sítio de armazenamento geológico de CO_2, por meio da injeção controlada de CO_2 diretamente na porção saturada de um aquífero. O monitoramento da água subterrânea foi realizado por meio de poços multinível e análises físico-químicas. Os resultados mostraram que as variações no pH podem ser indicadoras de vazamentos de CO_2 provenientes de sequestro geológico em aquíferos de reatividade limitada.

Palavras-chave: *Sequestro geológico de CO_2, água subterrânea, monitoramento geoquímico, detecção de vazamento, limited reactivity aquifer.*

INTRODUÇÃO

O sequestro geológico de carbono tem se mostrado uma tecnologia promissora para redução em curto/médio prazo das emissões de CO_2, um dos principais gases que contribuem para o efeito estufa (IPCC, 2005). O CO_2 capturado de fontes estacionárias (indústrias, plantas energéticas) é transportado e injetado em formações geológicas profundas (campos depletados de petróleo e gás natural, camadas de carvão e formações aquíferas salinas), que em determinadas condições, possibilitam o armazenamento seguro de grandes volumes deste gás (BACHU & ADAMS, 2003; WHITE et al., 2003). No entanto, vazamentos podem ocorrer devido à heterogeneidade do meio, presença de fraturas ou falhas geológicas e poços de extração de petróleo abandonados. Nestas condições, o CO_2 tende a migrar para a superfície por ser menos denso que a água. A migração de CO_2 pode atingir as águas subterrâneas rasas, alterando sua qualidade, e também se acumular em regiões próximas à superfície terrestre, trazendo riscos à população e aos seres vivos em geral (GASDA et al., 2004; KLUSMAN, 2011; NORDBOTTEN et al., 2009). Para identificar locais de vazamento de CO_2, tecnologias de medição, monitoramento e verificação (MMV) têm sido estudadas. Dentre essas, destacam-se o monitoramento do fluxo de CO_2 atmosférico pela *Eddy Covariance* (KORRE et al., 2011; LEUNING et al., 2008; LEWICKI & HILLEY, 2012) e da concentração e fluxo de gases no solo por meio de câmaras de acúmulo (JONES et al., 2009, 2011), métodos geofísicos, que determinam as variações da resistividade do meio (WHITE, 2011), monitoramento do estresse biológico, por meio de análise multiespectral de imagens da vegetação (MALE et al., 2010; ROUSE et al., 2010) e micro-organismos do solo (JONES et al., 2011; NOBLE et al., 2012), e o monitoramento geoquímico da água subterrânea por meio das alterações de variáveis indicadoras de qualidade da água (CAHILL & JAKOBSEN, 2013; FAHRNER et al., 2012; KHARAKA et al., 2010; TRAUTZ et al., 2013; WANG & JAFFE, 2004; WILKIN & DIGIULIO, 2010). Dentro desse portfólio de tecnologias disponíveis, as relacionadas à região subsuperficial têm maior potencial para detecção de CO_2 em fases iniciais de vazamento, uma vez que esta é a primeira a ser impactada.

As características químicas da água subterrânea, a mineralogia do aquífero e as interações resultantes destas com o CO_2 determinam a magnitude das alterações geoquímicas do meio. O entendimento do comportamento do CO_2 nas águas subterrâneas, com relação a sua dissolução (determinada pela variação da pressão parcial (pCO_2)), à distribuição das espécies de carbonato e às interações com o arcabouço geológico (por meio de reações de dissolução dos minerais), são fundamentais para a determinação das variáveis geoquímicas que sofrem influência devido à entrada de CO_2 no aquífero. Vários estudos vêm sendo realizados

com o propósito de entender tais processos, incluindo modelagem geoquímica (APPS et al., 2010; CARROLL et al., 2009; FAHRNER et al., 2012; WANG & JAFFE, 2004; WILKIN & DIGIULIO, 2010), experimentos em laboratório (CAHILL et al., 2013; LU et al., 2010; VARADHARAJAN et al., 2013) e estudos de campo (CAHILL & JAKOBSEN, 2013; KHARAKA et al., 2010; PETER et al., 2012; TRAUTZ et al., 2013). Estudos em campo, em escala piloto, vêm sendo frequentemente conduzidos pelo fato de contribuírem de maneira mais efetiva no entendimento das alterações geoquímicas de cada aquífero, comparativamente a estudos de laboratório, por serem mais representativos das condições reais, que podem ser influenciadas por fatores externos (precipitação, nível do lençol freático e heterogeneidade do solo).

As características físico-químicas do solo e da água subterrânea exercem grande influência no comportamento das variáveis geoquímicas na presença de CO_2. Estudos de modelagem geoquímica indicam que variações no pH, condutividade elétrica (CE), concentração de carbono inorgânico total (CIT) e metais podem indicar vazamentos de CO_2, dependendo das configurações físico-químicas específicas de cada aquífero (APPS et al., 2010; CARROLL et al., 2009; FAHRNER et al., 2012; WANG & JAFFE, 2004; WILKIN & DIGIULIO, 2010). Um dos estudos mais expressivos na área foi realizado em Montana/EUA, pelo ZERT (*Zero Emission Research and Technology Center*). Nos resultados obtidos por este estudo, observou-se que a injeção controlada de CO_2 em aquífero raso (2 m de profundidade) ocasionou uma elevação da acidez, alcalinidade, condutividade elétrica e concentração dos principais cátions. De acordo com os autores, os principais processos geoquímicos que influenciaram essas alterações foram a dissolução de minerais carbonatados, a dessorção e a troca de íons, dentre estes, metais tóxicos, resultantes da acidificação da água subterrânea provocada pela dissolução do CO_2 injetado (KHARAKA et al., 2010). Em estudos recentes, desenvolvidos por Cahill & Jakobsen (2013), em aquífero com diferentes características físico-químicas do aquífero estudado pelo ZERT, observou-se comportamento semelhante com relação aos efeitos do CO_2 na geoquímica da água subterrânea, embora, com magnitude de variação diferente. Esses estudos foram realizados em aquíferos que apresentam em sua composição minerais altamente reativos com CO_2 (calcita, por exemplo).

O comportamento do CO_2 em aquíferos de reatividade limitada, com predominância de quartzo, característica de regiões de formação geológica sedimentar de origem marinha, ainda não foi completamente elucidado e requer estudos mais aprofundados. O objetivo deste trabalho foi determinar variáveis geoquímicas indicadoras da interação entre CO_2 e aquífero de reatividade limitada para detecção de vazamentos provenientes de sequestro geológico. O experimento

consistiu de um vazamento controlado com injeção de CO_2 gasoso na subsuperfície para avaliar várias técnicas de MMV, incluindo as alterações geoquímicas na água subterrânea.

MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente (REMA), pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina, localizado ao sudoeste da Ilha de Florianópolis/SC (Fig. 1). A área experimental é de, aproximadamente, 6.280 m² e de relevo plano. A superfície do solo é coberta por vegetação rasteira com o predomínio de gramíneas nativas do local. A condutividade hidráulica da água subterrânea situa-se entre 10^{-5} e 10^{-4} $cm.s^{-1}$ (LEBAC, 2013). Determinadas em áreas próximas, a variação do nível do lençol freático foi de 0,8 a 1,8 metros e a porosidade efetiva entre 17 e 20% (RAMOS et al., 2013). Geologicamente, o local de estudo é formado por cobertura sedimentar quaternária, constituída por depósitos inconsolidados ou fracamente consolidados de areias, siltes, argilas ou conglomerados de origem marinha (IPUF, 2004).

A simulação de vazamento foi realizada por meio da injeção controlada de CO_2 gasoso diretamente no aquífero (porção saturada). O poço de injeção foi projetado, construído e operado pela equipe do Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC) da UNESP e instalado a 3 metros de profundidade, utilizando-se a técnica *direct push* por meio do *Geo Probe 6600*. Essa técnica foi utilizada com o intuito de causar a mínima perturbação no solo, evitando, assim, a formação de caminhos preferenciais para o escape de CO_2 durante a injeção. O poço foi revestido com tubo de PVC branco de 1" de diâmetro, em cuja extremidade inferior, foi instalada a seção filtrante para saída do CO_2 (com 0,3 metro de altura). Entre 2 e 3 metros de profundidade foi adicionado um pré-filtro e entre 1 e 2 metros de profundidade, utilizou-se bentonita para selar o espaço anular. Na porção superior, o poço foi cimentado, até 1 metro de profundidade, para proteção do tubo de injeção.

A pressão de injeção de CO_2 máxima admissível foi calculada para evitar a ruptura do solo e abertura de caminhos preferenciais. O cálculo foi realizado de acordo com a Equação de Payne (PAYNE et al., 2008), que leva em consideração a densidade do solo e da água e as espessuras das zonas vadosa e saturada acima do ponto de injeção. Dessa forma, a pressão máxima admissível, considerando-se um fator de segurança de 60% e as perdas de carga da tubulação, foi de até 0,27 atm. O CO_2 foi injetado durante 11 dias (de 11 a 21 de setembro 2013), utilizando-se um cilindro de CO_2 comprimido a alta pressão, um regulador de vazão eletroeletrônico (Marca Serra, modelo *Smart-Trak 50 series*) e um regulador de pressão analógico de duplo estágio. Durante este período foram injetados 33 kg de CO_2 de forma contínua. A vazão mássica aplicada durante os primeiros 7 dias foi de 90 $g.h^{-1}$ e as

pressões ficaram entre 0,20 e 0,24 atm. Nos 5 dias restantes, a vazão foi aumentada para 150 $g.h^{-1}$ e a pressão ficou entre 0,26 e 0,34 atm.

O perfil do solo foi caracterizado anteriormente ao período de injeção. As amostras para análise química foram coletadas até 3 metros de profundidade. Foram identificadas visualmente 3 camadas de solo de colorações distintas, as quais foram coletadas e posteriormente submetidas a análises químicas, realizadas pelo Laboratório de Solos da UDESC (Universidade do Estado de Santa Catarina). Foram determinados o pH, a quantidade de matéria orgânica, a fração de carbono orgânico, soma de bases, capacidade de troca catiônica (CTC) e volume de saturação por bases, de acordo com Tedesco et al. (1995). Análises de macro e microminerais do solo e na água subterrânea foram realizadas pelo Laboratório Natrium – Laboratórios e Engenharia Ltda. Foram determinadas as concentrações totais de alumínio (Al), antimônio (Sb), arsênio (As), bário (Ba), berílio (Be), boro (B), cádmio (Cd), cálcio (Ca), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), enxofre (S), ferro (Fe), fósforo (P), magnésio (Mg), manganês (Mn), mercúrio (Hg), níquel (Ni), prata (Ag), potássio (K), selênio (Se), sódio (Na), vanádio (V) e zinco (Zn) por meio de espectrometria de emissão ótica acoplada a plasma indutivo (ICP-OES), de acordo com o *Standard Methods* - Método 3120B (APHA, 1992a), com limite de quantificação de 0,005 $\mu g.L^{-1}$. A coleta das amostras para análise física foi realizada no perfil do solo até 4 metros de profundidade e distante 7 metros do poço de injeção. A caracterização foi realizada pelo Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC) da UNESP, por meio de análise granulométrica com peneiramento e sedimentação, de acordo com a NBR 7181 (ABNT, 1984), e identificação da mineralogia pela análise de difração de raios-X, por meio de analisador portátil de XRD da marca *Olympus*.

O monitoramento geoquímico da água subterrânea foi realizado com a coleta de amostras por meio de poços multinível instalados no entorno do poço de injeção e no sentido do fluxo da água subterrânea. Foram instalados 5 poços, cada um com 3 níveis de profundidade (2, 4 e 6 m) (Fig. 2). Os poços foram construídos utilizando-se mangueiras de PEBD (polietileno de baixa densidade) com diâmetros de 3/16''. Filtros de aço inox (com malha #100) foram colocados nas extremidades das mangueiras. A instalação dos poços foi realizada com o auxílio de equipamento mecânico de perfuração, evitando-se a perturbação do meio e a abertura de caminhos preferenciais para escape de CO_2. As amostras foram coletadas antes, durante e após o período de injeção, totalizando 23 campanhas de amostragem de água subterrânea realizadas durante um período de 40 dias (entre 2 de setembro e 10 de outubro de 2013).

As amostras de água subterrânea foram coletadas utilizando-se bomba peristáltica da marca Millipore, modelo *Easy-Load*. Para cada nível de amostragem, foi utilizada uma mangueira de

polipropileno da marca Masterflex® Tygon, evitando-se problemas de contaminação cruzada. Análises de temperatura, pH, condutividade elétrica, potencial de oxidação-redução, salinidade e oxigênio dissolvido foram realizadas diretamente no campo, utilizando-se um analisador da marca MicroPurge® *Flow Cell*, modelo MP20. Amostras de 250 mL foram coletadas e analisadas em laboratório para determinação de alcalinidade, acidez, ferro ferroso (Fe^{2+}) e os ânions brometo (Br^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), fosfato (PO_4^{3-}), sulfato (SO_4^{2-}) e acetato (CH_3COO^-). A determinação da acidez e da alcalinidade teve como base o método titrimétrico de acordo com o *Standard Methods* - Métodos 2310B (APHA, 1992b) e 2320B (APHA, 1992c). A análise de Fe^{2+} foi conduzida em espectrofotômetro HACH – DR/2500, de acordo com *Standard Methods* – Método 8146 (APHA, 1992d). Os ânions Br^-, Cl^-, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} e CH_3COO^- foram analisados por cromatografia iônica, seguindo método 300.00 da USEPA (USEPA, 1993), em cromatógrafo de íons da *Dionex* (modelo ICS-1000), equipado com detector de condutividade iônica e coluna AS22 (4 x 250 mm). As análises de macro e microminerais na água subterrânea foram determinadas no período anterior à injeção, para determinação das condições originais da área experimental (*background*), e 15 dias após o término da injeção.

Os dados foram avaliados estatisticamente para verificação de diferenças entre os períodos do experimento, (*background* (dias -10 a 0), injeção (dias 1 a 11) e pós-injeção (dias 12 a 30)). Realizou-se comparação entre medianas por meio do teste não paramétrico de *Kruskal-Wallis*. O software utilizado foi o Statistica 8.0.

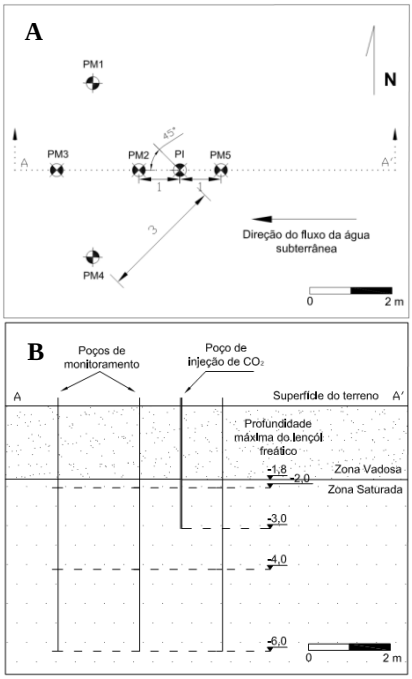


Figura 2 – Vista em planta (A) e vista em corte (B) da distribuição dos poços de monitoramento (PM) da água subterrânea em relação ao poço de injeção (PI) (escala em metros).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características químicas e mineralógicas do aquífero determinam a magnitude dos efeitos da dissolução do CO_2 na água. De acordo com a análise do perfil de solo em amostras coletadas no local de

instalação do poço de injeção, observou-se a predominância de areias, intercaladas com finas camadas de silte e argila. Da superfície até 1 metro de profundidade, o solo apresentou maior teor de argila e matéria orgânica, resultantes, principalmente, da decomposição de restos de vegetais, pH ácido (5,0) e elevada concentração de alumínio (41% da saturação) (Tabela 1). No perfil subjacente, entre 1 e 3 metros de profundidade, o solo apresentou baixo teor de matéria orgânica (0,3%), pH próximo a 6 (Tabela 1) e houve predomínio de material arenoso, com maiores frações de areia fina à média com poucos finos (3,8% de areia grossa, 61,8% de areia média, 30,5% de areia fina, 1,0% de silte e 2,5% de argila). A mineralogia de cada fração desse material foi identificada por meio de difração de raios-X. Na fração areia predominaram minerais de quartzo (SiO_2) e nas frações de silte e argila predominaram argilominerais como a caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) e a ilita ($(Al, Mg, Fe)_2(Si)_4O_{10}[(OH)_2, nH_2O]$). O predomínio de areia quartzosa e a pequena fração de argilominerais caracterizam o aquífero como sendo de reatividade limitada, com baixa concentração de íons dissolvidos. Isto ocorre devido às pequenas taxas de dissolução do quartzo (entre 10^{-14} e 10^{-16} $mol.m^{-2}.s^{-1}$) e da caulinita e ilita (entre 10^{-12} e 10^{-13} $mol.m^{-2}.s^{-1}$) (SVERDRUP e WARFVINGE, 1988). Além disso, a água apresenta baixa alcalinidade (<4 $mgCaCO_3.L^{-1}$) devido à ausência de minerais carbonatados, cuja dissolução é fonte de íons HCO_3^- e CO_3^{2-}. Devido a estas características, a água é naturalmente ácida (pH ≈ 5) (Tabela 2) e não apresenta capacidade de tamponamento.

Com a injeção de CO_2 gasoso no aquífero, verificou-se um aumento da acidificação da água subterrânea. Esse efeito foi monitorado por meio das variações de pH e acidez ao longo do período experimental. Foram observadas variações nesses parâmetros em todos os poços de monitoramento e não foram observadas diferenças significativas entre os níveis de amostragem (2, 4 e 6 metros). Em relação ao pH, as maiores variações foram observadas nos PM 2 e 4, locais em que foram constatadas variações significativas ($p<0,05$) entre os períodos de *background* e injeção de CO_2. O valor mínimo de pH observado no período de injeção foi de 4,1, em ambos os poços, com variação de 0,5 unidade em relação aos valores mínimos observados no *background* (4,6) (Figs. 3A e 3B).

A acidificação da água subterrânea é determinada, principalmente, em função do aumento da pressão parcial de CO_2 (pCO_2) (BUTLER, 1982; FETTER, 1994). A pCO_2 na saída do poço de injeção variou entre 0,20 e 0,34 atm e, considerando que a solubilidade do CO_2 em soluções ácidas (pH<5) é governada pela Lei de Henry (Eq. 1), a concentração máxima de CO_2 dissolvido variou entre 0,007 e 0,011 $mol.L^{-1}$. Devido à baixa concentração de íons dissolvidos na água subterrânea da área experimental, pode-se determinar a concentração de íons H^+ analogamente ao processo de dissolução de CO_2 em águas puras

(isenta de substâncias dissolvidas), negligenciando as concentrações CO_3^{-2} e OH^-. Assim, combinando a equação da Lei de Henry (Eq. 1) à equação de ionização do ácido carbônico (Eq. 2), obteve-se a Eq. 3, que é utilizada para estimar a concentração de íons H^+ (BUTLER, 1982). Sendo assim, o pH teórico mínimo estimado devido ao aumento da pCO_2, e sua consequente dissolução, foi de 4,1, valor observado no experimento, confirmando a acidificação do meio em função do aumento da pCO_2.

$$[CO_2] = K_H.pCO_2 \quad (1)$$

$$[H^+].[HCO_3^-] = K_{a1}.[CO_2] \quad (2)$$

$$[H^+]^2 = K_{a1}.K_H.pCO_2 \quad (3)$$

Em que:

$K_H=10^{-1,41}$ mol.L^{-1}.atm^{-1} a 20 °C
$K_{a1}=10^{-6,3}$ mol.L^{-1}.atm^{-1} a 20 °C

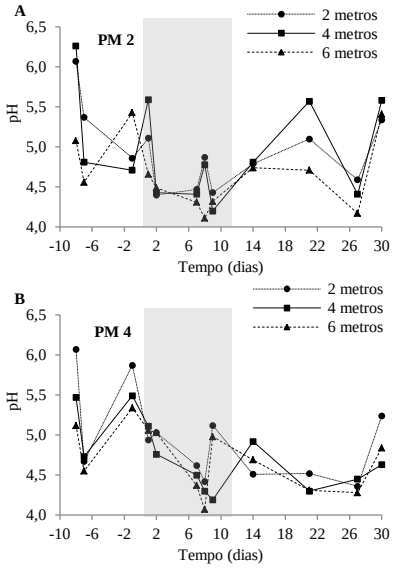


Figura 3 – Variação do pH no PM 2 (A) e no PM 4 (B) durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 0 a 11 dias).

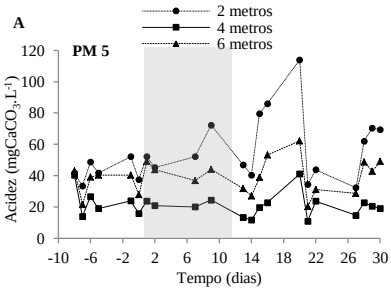
Além da influência da pressão parcial de CO_2 injetada, a amplitude de variação do pH depende da composição mineralógica do aquífero. Devido ao pH ser naturalmente inferior em aquíferos de reatividade limitada, sua amplitude de diminuição, devido à dissolução de CO_2, é inferior. Estudos têm mostrado variações no pH em uma unidade (de 5,8 a 4,8) em aquíferos menos reativos (LU et al., 2012), comparados a aquíferos com maior fração de mineral reativo, em que as variações foram de 1,4 unidades (de 7,0 a 5,6) (KHARAKA et al., 2010).

A acidificação do meio também foi monitorada pelas variações na acidez. Embora estas variações não tenham apresentado diferenças significativas ($p>0,05$) entre os períodos de *background*, injeção e pós-injeção, foi verificada uma tendência de aumento desta variável nos PM 2, 4 e 5, com valores máximos próximos a 115 mg$CaCO_3$.L^{-1} no PM 5 (nível 2 metros) no período de pós-injeção (Fig. 4A). Não se descarta a possibilidade de ocorrência de desgaseificação das amostras coletadas em função da mudança de ambiente e consequente alteração da pCO_2. A acidificação da água subterrânea também pode ter sido significativamente influenciada pelos eventos de precipitação ocorridos durante o experimento. Na fase final

do período de injeção (dias 10, 11 e 12), ocorreram chuvas intensas (cerca de 170 mm acumulados em 3 dias (Fig. 4B)) que causaram, inclusive, a inundação da área.

A dissolução de CO_2 em aquífero de reatividade limitada mantém a alcalinidade com concentrações estáveis. Durante o experimento, a alcalinidade se manteve constante (<4,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$). A dissolução de CO_2 na água não altera a alcalinidade, em função da espécie de carbonato predominante estar na forma de CO_2 dissolvido (pK_{a1}<6,3) (BUTLER, 1982; STUMM & MORGAN, 1981). Nessas condições, o aumento da alcalinidade, dado pelo incremento das concentrações de HCO_3^- e CO_3^{2-}, somente é possível em função da dissolução de minerais reativos (calcita, por exemplo). Em aquíferos com presença de calcita, o aumento da alcalinidade proveniente da dissolução de $CaCO_3$ e ionização de H_2CO_3 e HCO_3^-, é significativa, chegando a valores próximos a 1.300 $mg.L^{-1}$, com aumento de 325% em relação ao *background* (KHARAKA et al., 2010). No aquífero estudado, a alcalinidade não sofre alteração pela presença de CO_2 e dessa forma não é indicadora de vazamentos.

Pequenas variações no potencial de oxidação-redução (Eh) foram observadas na região próxima ao poço de injeção de CO_2. Observou-se uma tendência de diminuição deste potencial, principalmente no PM 2, a 6 metros de profundidade (Fig. 5), com variação de 308 para 229 mV, entre os períodos de *background* e injeção, no entanto, essa variação não foi significativa estatisticamente (p>0,05), quando comparadas as variações entre os períodos. O reestabelecimento das concentrações de *background* foi observado ainda no período de injeção de CO_2 (a partir do 8º dia), podendo ter sido influenciado pelos eventos de precipitação nesse período (Fig. 4B). Em estudos de modelagem geoquímica, em aquífero reativo, também foram observadas mudanças da condição redox, devido à rápida depleção de O_2 na zona de injeção de CO_2 (ALTEVOGT & JAFFE, 2005). A estagnação nas reações de oxidação, também proporcionou o aumento da concentração de matéria orgânica dissolvida. Em outro estudo, as condições anóxicas proporcionadas pelo fluxo de CO_2 gasoso causaram aumento da dissolução de espécies reduzidas de metais (Mn, Fe e Co) (ARDELAN, 2010).



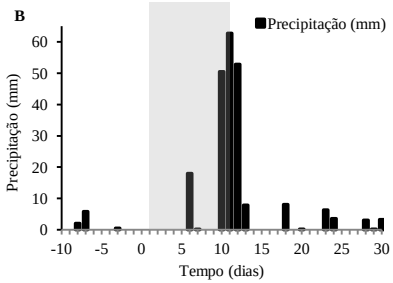


Figura 4 – Variação da acidez no PM 5 (A) e valores de precipitação ocorridos na área experimental (B) durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea (de 0 a 11 dias).

A acidificação do meio e as alterações das condições de oxidação-redução causaram alterações na concentração e mobilidade de metais no solo e na água subterrânea (HARVEY et al., 2013; MESTRINHO, 2008). Houve pequenos incrementos na maioria dos cátions analisados (Tabela 3). O discreto aumento das concentrações de Mg e Al (0,2 $mg.L^{-1}$, em ambos) pode ser explicado pela limitada dissolução mineral da caulinita (Eq. 4) e ilita (Eq. 5), em ambiente ácido. Em aquíferos com altos teores de calcita e dolomita, por exemplo, a dissolução mineral em meio ácido, devido à dissolução de CO_2, elevou as concentrações de Mg e Ca para 70 e 240 $mg.L^{-1}$, respectivamente (KHARAKA et al., 2010). O aumento observado neste estudo é característico de aquíferos de reatividade limitada e dessa forma não contribui para detecção de vazamentos de CO_2.

$$Al_2Si_2O_3(OH)_4 + 5H_2O + 6CO_2 \leftrightarrow 2Al^{3+} + 6HCO_3^- + 2H_4SiO_4 \quad (4)$$

$$Si_4O_{10}[(OH)_2H_2O] + 9H_2O + 6CO_2 \leftrightarrow (2Al^{3+} + 2Mg^{2+} + 2Fe^{3+}) + 6HCO_3^- + 4H_4SiO_4 \quad (5)$$

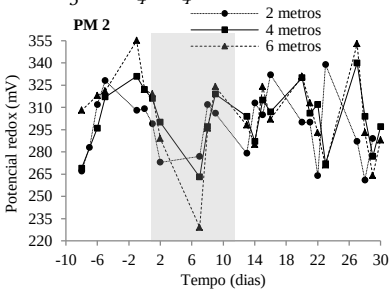


Figura 5 – Variação do potencial de oxidação-redução no PM 2 durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea.

As baixas concentrações de íons dissolvidos, características de aquíferos com reatividade limitada, resultam em pequenas variações da condutividade elétrica (CE) do meio. Os valores de CE sofreram alteração significativa ($p<0,05$) somente no PM 5, a 2 metros de profundidade, local em que os valores chegaram a 63 $\mu S.cm^{-1}$, correspondendo a um aumento de 24% em relação ao valor máximo de *background* (51 $\mu S.cm^{-1}$) (Fig. 6). Esse aumento foi observado somente no período de pós-injeção e apresentou um decréscimo ao final do monitoramento. Nos demais pontos de amostragem, os valores permaneceram constantes, abaixo de 45 $\mu S.cm^{-1}$. Em aquíferos semelhantes, compostos predominantemente por quartzo

(>90%), reações de dissolução de pequenas quantidades de K-feldspato (<5%) e plagioclásio (<3%) causaram aumento da CE para 310 µS.cm^{-1}, 90% maior em relação ao *background* (CAHILL & JAKOBSEN, 2013). Em aquífero com presença de calcita, a CE chegou a 1.800 µS.cm^{-1} devido à injeção de CO_2, incremento 3 vezes superior ao *background* (KHARAKA et al., 2010). Alterações da CE em aquíferos pouco reativos são pontuais e, dessa forma, podem não indicar a presença de vazamentos de CO_2.

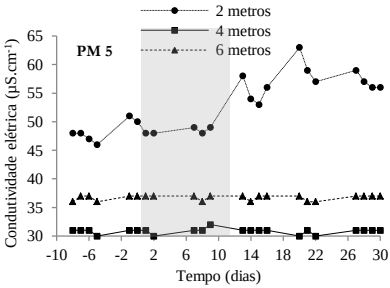


Figura 6 – Variação da condutividade elétrica no PM 5 durante o experimento. A área sombreada destaca o período de injeção de CO_2 na água subterrânea.

CONCLUSÃO

Em aquíferos de reatividade limitada, variações de pH podem ser indicadoras de vazamentos de CO_2 provenientes da formação geológica de armazenamento. O aumento da pCO_2 causou decréscimo do pH para valores próximos a 4. Este declínio foi rápido (observado a partir do segundo dia de injeção) e condicionado pela ausência de capacidade de tamponamento do aquífero, pelo predomínio de quartzo na sua composição (mineral "não reativo"). A amplitude de variação do pH foi representativa dos efeitos da dissolução de CO_2, considerando o tipo de aquífero estudado. Para tanto, a determinação das condições de *background*, por meio da caracterização físico-química do solo e da água subterrânea, é de extrema importância para se avaliar com maior segurança as alterações geoquímicas pela presença de CO_2. A técnica é de fácil execução e de baixo custo, uma vez que as variáveis analisadas são de rotina dos laboratórios para determinação da qualidade de águas.

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) da Petrobras S/A e faz parte do projeto de pesquisa intitulado "Laboratório de Campo e Desenvolvimento de Tecnologias de Medição, Monitoramento e Verificação (MMV) de CO_2 para a Aplicação em Sítios de Armazenamento Geológico". Este projeto conta com a participação de diversas instituições, dentre elas REMA (Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente) – UFSC, CEPAC (Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação sobre Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono) – PUCRS, LEBAC (Laboratório de Estudos de Bacias) – UNESP e IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

O financiamento da bolsa de mestrado foi concedido pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181:** Solo - Análise granulométrica. Rio de Janeiro. 1984.

ALTEVOGT, A. S.; JAFFE, P. R. Modeling the effects of gas phase CO2 intrusion on the biogeochemistry of variably saturated soils. **Water Resources Research**, v. 41, n. 9, p. 817–825, 2005.

AMERICAN PUBLIC HEALT ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Wather and Wastewater:** Method 3120B. Washington, DC. 18th Edition, 1992a.

AMERICAN PUBLIC HEALT ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater:** Method 2310B. Washington, DC. 18th Edition, 1992b.

AMERICAN PUBLIC HEALT ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater:** Method 2320B. Washington, DC. 18th Edition, 1992c.

AMERICAN PUBLIC HEALT ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater:** Method 8146. Washington, DC. 18th Edition, 1992d.

APPS, J. A. et al. Evaluation of Potential Changes in Groundwater Quality in Response to CO_2 Leakage from Deep Geologic Storage. **Transport in Porous Media**, v. 82, n. 1, p. 215–246, 2010.

BACHU, S.; ADAMS, J. J. Sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO_2 in solution. **Energy Conversion and Management**, v. 44, n. 20, p. 3151–3175, 2003.

BUTLER, J. N. **Carbon Dioxide Equilibria and Their Applications**. Addison-Wesley Publishing Company. 1982. p. 259.

CAHILL, A. G. et al. Risks attributable to water quality changes in shallow potable aquifers from geological carbon sequestration leakage into sediments of variable carbonate content. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 19, p. 117–125, 2013.

CAHILL, A. G.; JAKOBSEN, R. Hydro-geochemical impact of CO_2 leakage from geological storage on shallow potable aquifers: A field scale pilot experiment. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 19, p. 678–688, 2013.

CARROLL, S.; HAO, Y.; AINES, R. Geochemical detection of carbon dioxide in dilute aquifers. **Geochemical transactions**, v. 10, p. 4, 2009.

FAHRNER, S.; SCHÄFER, D.; DAHMKE, A. A monitoring strategy to detect CO_2 intrusion in deeper freshwater aquifers. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 9, p. 262–271, 2012.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology**. 3rd. ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1994. p. 691.

GASDA, S. E.; BACHU, S.; CELIA, M. A. Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. **Environmental Geology**, v. 46, n. 6-7, p. 707–720, 2004.

HARVEY, O. R. et al. Geochemical implications of gas leakage associated with geologic CO_2 storage - A qualitative review. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 1, p. 23–36, 2013.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage.** Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and NewYork, NY, USA, 2005. 442 pp.

IPUF - INSTITUTO DE PLANEJAMENTO URBANO DE FLORIANÓPOLIS/SC. **Atlas do Município de Florianópolis**. Florianópolis: PUF, 2004.

JONES, D. G. et al. New and established techniques for surface gas monitoring at onshore CO_2 storage sites. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 2127–2134, 2009.

JONES, D. G. et al. In Salah gas CO_2 storage JIP: Surface gas and biological monitoring. **Energy Procedia**, v. 4, p. 3566–3573, 2011.

KHARAKA, Y. K. et al. Changes in the chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO_2 at the ZERT field site, Bozeman, Montana. **Environmental Earth Sciences**, v. 60, n. 2, p. 273–284, 2010.

KLUSMAN, R. W. Comparison of surface and near-surface geochemical methods for detection of gas microseepage from carbon dioxide sequestration. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, n. 6, p. 1369–1392, 2011.

KORRE, A. et al. Quantification techniques for potential CO_2 leakage from geological storage sites. **Energy Procedia**, v. 4, p. 3413–3420, 2011.

LABORATÓRIO DE ESTUDOS DE BACIAS (LEBAC). **Mapeamento**

geológico e hidrogeológico na área experimental de MMV de CO_2 na Fazenda Ressacada. Relatório Interno Petrobras S/A. Florianópolis. 2013.

LEUNING, R. et al. Atmospheric monitoring and verification technologies for CO_2 geosequestration. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 3, p. 401–414, 2008.

LEWICKI, J. L.; HILLEY, G. E. Eddy covariance network design for mapping and qualification of surface CO_2 leakage fluxes. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 7, p. 137–144, 2012.

LU, J. et al. Potential risks to freshwater resources as a result of leakage from CO2 geological storage: a batch-reaction experiment. **Environmental Earth Sciences**, v. 60, n. 2, p. 335–348, 2010.

LU, J. et al. CO_2–rock–brine interactions in Lower Tuscaloosa Formation at Cranfield CO_2 sequestration site, Mississippi, U.S.A. **Chemical Geology**, v. 291, p. 269–277, jan. 2012.

MALE, E. J. et al. Using hyperspectral plant signatures for CO_2 leak detection during the 2008 ZERT CO_2 sequestration field experiment in Bozeman, Montana. **Environ. Earth Sci.**, v. 60, n. 2, p. 251–261, 2010.

MESTRINHO, S. S. P. Geoquímica das águas subterrâneas. In: **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações**. FEITOSA, F. A. C. et al. (Eds.) 3ª. ed. Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008. p. 359–379.

NOBLE, R. R. P. et al. Biological monitoring for carbon capture and storage – A review and potential future developments. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 10, p. 520–535, 2012.

NORDBOTTEN, J. M. et al. Model for CO_2 leakage including multiple geological layers and multiple leaky wells. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 3, p. 743–9, 2009.

PAYNE, F. C.; QUINNAN, J. A.; POTTER, S. T. **Remediation Hydraulics**. Florida: CRC Press, 2008. p. 432.

PETER, A. et al. Investigation of the geochemical impact of CO_2 on shallow groundwater: design and implementation of a CO_2 injection test in Northeast Germany. **Environmental Earth Sciences**, v. 67, n. 2, p. 335–349, 2012.

RAMOS, D. et al. Biostimulation of anaerobic BTEX biodegradation under fermentative methanogenic conditions at source-zone groundwater contaminated with a biodiesel blend (B20). **Biodegradation**, v. 24, n. 3, p. 333–341, 2013.

ROUSE, J. H. et al. Multi-Spectral imaging of vegetation for detecting CO_2 leaking from underground. **Environmental Earth Sciences**, v. 60, n. 2, 2010.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry**. 2nd. ed. Ney York: John Wiley & Sons, 1981. p. 780.

SVERDRUP, H.; WARFVINGE, P. Weathering of primary silicate minerals in the natural soil environment in relation to a chemical weathering model. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 38, p. 387–408, 1988.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. p. 174.

TRAUTZ, R. C. et al. Effect of dissolved CO_2 on a shallow groundwater system: a controlled release field experiment. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 1, p. 298–305, 2013.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography:** Method 300.00, revision 2.1. Cincinnati, Ohio, 1993.

VARADHARAJAN, C. et al. A laboratory study of the initial effects of dissolved carbon dioxide (CO_2) on metal release from shallow sediments. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 19, p. 183–211, 2013.

WANG, S.; JAFFE, P. R. Dissolution of a mineral phase in potable aquifers due to CO_2 releases from deep formations; effect of dissolution kinetics. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 18-19, p. 2833–2848, 2004.

WHITE, C. M. et al. Separation and capture of CO_2 from large stationary sources and sequestration in geological formations - coalbeds and deep saline aquifers. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 53, n. 6, p. 645–715, 2003.

WHITE, D. J. Geophysical monitoring of the Weyburn CO_2 flood: Results during 10 years of injection. **Energy Procedia**, v. 4, p. 3628–3635, 2011.

WILKIN, R. T.; DIGIULIO, D. C. Geochemical impacts to groundwater from geologic carbon sequestration: controls on pH and inorganic carbon concentrations from reaction path and kinetic modeling. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 12, p. 4821–7, 2010.

pH as indicator variables in groundwater of leaks from carbon geological sequestration

ABSTRACT

Carbon geologic sequestration has been pointed out as an important alternative for reducing atmospheric CO_2 emissions. However, potential leaks from the storage formation can reach shallow freshwater aquifers and compromise its quality. The development of techniques for CO_2 leak detection in shallow aquifers can assist in the promptly adoption of mitigation measures. The use of geochemical parameters as CO_2 leakage detection can be a viable technique once groundwater may suffer significant variations in some geochemical parameters in very early stages of their contact with the CO_2. Thus, the aim of this work was to determine hydrogeochemical variables indicative of the interaction between CO_2 and nonreactive aquifer to detect leaks from geological sequestration. To accomplish this purpose, a field leak simulation was performed through the controlled release of CO_2 in the saturated portion of a nonreactive aquifer. The monitoring of groundwater was performed by means of multilevel wells and physicochemical analyzes. The results showed that variations in pH can be indicative of leakage of CO_2 from geological sequestration in nonreactive aquifers.

***Keywords**: CO_2 geological storage, groundwater, geochemical monitoring, leak detection, nonreactive aquifer.*

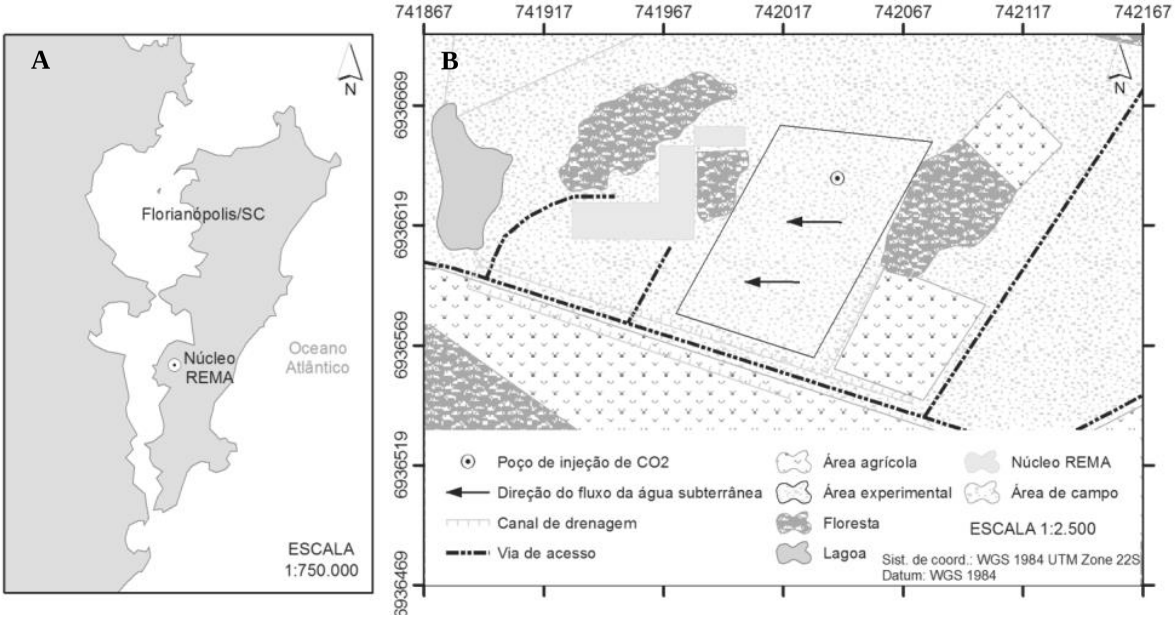


Figura 1 – Mapa de Florianópolis/SC com a localização da área experimental (A) e mapa aproximado com as principais características do entorno da área (B).

Tabela 1 – Caracterização físico-química do solo

Perfil de coleta	pH	CTC efetiva [1]	Alumínio	Bases	Matéria Orgânica	Carbono Orgânico	Argila	Ag
		$cmolc.dm^{-3}$	Saturação (%)		----------%	----------		$mg.100mL^{-1}$
50 a 90 cm	5,0	2,4	40,8	11,5	2,2	1,3	15,0	68,9
156 a 176 cm	5,7	1,2	0,0	21,4	0,3	0,2	7,0	43,9
275 a 300 cm	5,9	1,8	0,0	64,4	0,2	0,1	7,0	37,7

	Al	Ca	Cu	S	Fe	P	Mg	Mn	K	Na	Zn
					----$mg.kg^{-1}$----						
50 a 90 cm	1	2,7	0,6	0,05	51,1	31,5	0,2	5,0	100,5	76,2	0,4
156 a 176 cm	<L.Q.[2]	2,9	0,5	<L.Q. [3]	50,6	18,4	0,1	1,2	125,8	71,9	0,3
275 a 300 cm	<L.Q. [2]	2,2	0,3	<L.Q. [3]	8,1	1,1	0,1	0,1	73,4	70,1	0,1

[1] CTC = capacidade de troca de cátions; [2] L.Q. = Limite de quantificação = 0,005 $mg.L^{-1}$; [3] L.Q. = 0,05 $mg.L^{-1}$

Tabela 2 – Caracterização físico-química da água subterrânea

	Temperatura (°C)	pH	Acidez	Alcalinidade	Condutividade elétrica (µS.cm^{-1})	OD (mg.L^{-1})	Potencial redox (mV)
			mgCaCO$_3$.L^{-1}				
Média	20,61	5,17	32,63	2,35	38,18	1,95	285,74
Desvio padrão	0,74	3,16	9,10	0,71	5,49	1,35	60,37

	Salinidade (‰)	Fe^{2+}	CH_3COO^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
		----mg.L^{-1}----						
Média	0,02	0,15	0,24	5,27	0,99	0,30	0,01	5,29
Desvio padrão	4,50E-03	0,34	0,31	0,93	1,50	0,35	0,02	1,44

	Mg	Na	K	S	Al	Sb	Be	Fe	Ag	Se
	----mg.L^{-1}----									
Média	0,076	0,759	4,912	0,167	0,056	0,745	0,668	0,307	0,324	1,199
Desvio Padrão	0,031	0,115	2,670	0,111	-	-	0,328	-	0,069	0,630

Tabela 3 – Concentração máxima de íons dissolvidos observada no *background* e 15 dias após o término da injeção de CO_2

	Ca	Mg	Na	K	S	P	B	Al	Sb	As	Ba
	----mg.L^{-1}----										
Background	<L.Q.[1]	0,10	0,97	9,90	0,31	<L.Q.	<L.Q.	0,06	0,75	<L.Q.	<L.Q.
Pós-injeção	0,42	0,30	5,26	<L.Q.	0,52	0,01	1,31	0,26	0,46	0,07	0,03

	Be	Cd	Pb	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Ag	Se	V	Zn
	----mg.L^{-1}----											
Background	1,23	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	<L.Q.	0,31	<L.Q.	<L.Q.	0,44	1,88	<L.Q.	<L.Q.
Pós-injeção	<L.Q.	0,05	0,17	0,08	1,24	0,28	0,06	0,02	4,52	0,41	0,12	0,40

[1] L.Q. = Limite de quantificação = 0,005 µg.L^{-1}