

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS**

**ANDRÉA TEIXEIRA USTRA**

**Estudo da resposta IP de solos argilosos contaminados por hidrocarbonetos e churume**

Versão Corrigida

O original encontra-se disponível na Unidade

**SÃO PAULO**

**2013**



**ANDRÉA TEIXEIRA USTRA**

**Estudo da resposta IP de solos argilosos contaminados por hidrocarbonetos e churume**

Tese apresentada ao Instituto de Astronomia,  
Geofísica e Ciências Atmosféricas para a obtenção  
do título de Doutor em Geofísica.

Área de concentração: Geofísica Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Vagner Roberto Elis

**SÃO PAULO**

**2013**



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**ANDRÉA TEIXEIRA USTRA**

**Estudo da resposta IP de solos argilosos contaminados por hidrocarbonetos e chorume**

Tese apresentada ao Instituto de Astronomia,  
Geofísica e Ciências Atmosféricas para a obtenção  
do título de Doutor em Geofísica.

Área de concentração: Geofísica Aplicada

Aprovada em:

Banca examinadora

Prof. Dr. Vagner Roberto Elis

Assinatura: \_\_\_\_\_

Instituição: IAG/USP

Prof. Dr.

Assinatura: \_\_\_\_\_

Instituição:



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo FAPESP 2008/52888-7) pela bolsa de pesquisa concedida.

Sou enormemente grata a muitas pessoas que me ajudaram, de alguma forma, no desenvolvimento deste trabalho e citar a todos é infelizmente impossível. Entretanto, algumas delas foram fundamentais e tentarei expressar a minha gratidão a seguir.

É muito difícil e até injusto resumir em algumas palavras a minha gratidão ao meu orientador Prof. Dr. Vagner Elis, mas tentarei fazê-lo: Obrigada por acreditar neste projeto e por confiar em mim para a realização. Obrigada por estar sempre disponível para discutirmos resultados e tomar decisões sobre o curso do trabalho e pelo seu apoio durante toda a pesquisa. Obrigada pelo seu otimismo nos momentos difíceis, e pelo seu entusiasmo nos momentos felizes. Obrigada por sempre me encorajar a caminhar com minhas próprias pernas, mas mesmo assim me mostrar caminhos. Obrigada por torcer por mim. Obrigada pela sua amizade e pelo seu positivismo contagiante.

Agradeço os professores Dr. Lee Slater e Dr. Dimitrios Ntarlagiannis, meus orientadores no doutorado sanduíche, por terem me aceitado como parte do seu grupo de pesquisa e pela continuidade dessa colaboração que se iniciou em 2009.

Agradeço o Prof. Dr. Francisco Hiodo por me ajudar com o trabalho árduo que foi a parte experimental e pelas discussões sobre as medições realizadas e o Prof. Dr. Carlos Mendonça, que acompanhou o desenvolvimento da pesquisa e esteve sempre disponível para discussões sobre o tema abordado. Agradeço também o Prof. Dr. Paulo César Fonseca Gianni que disponibilizou o LABSED do IGc/USP para ensaios.

Agradeço o Departamento de Geofísica do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas pela realização desta pesquisa e os professores desta instituição que contribuíram para a minha formação acadêmica.

Agradeço os técnicos da Geofísica Aplicada Ernande Costa Santos e Marcelo Cesar Stangari do Departamento de Geofísica do IAG/USP, pela realização do trabalho de campo e de laboratório e a todos os técnicos do IAG que sempre me atenderam de forma solícita. Agradeço também os técnicos Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho e Dr. Isaac Jamil Sayeg do IGc/USP, MSc. Liz Zanchetta D'Agostino do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP e Dra. Sueli dos Santos Freitas do Instituto Agrônomo de Campinas pelos serviços prestados e pela discussão dos resultados obtidos em seus laboratórios.

Agradeço todo meus colegas de pós-graduação, principalmente Dr. Sergio Fachin e Dr. Nilton Silva, pelas discussões elucidativas. Agradeço minhas colegas Dra. Selma Rodrigues pela ajuda nos ensaios de pipetagem no LABSED do IGc/USP e Dra. Liliane Janikian pelo acompanhamento nas sessões de microscopia eletrônica de varredura e pelas discussões inspiradoras. Agradeço meu colega Jairo Savian pelas diversas discussões sobre o trabalho e pela gentileza de realizar medições de propriedades magnéticas no laboratório do grupo de paleomagnetismo do IAG/USP. Agradeço meu colega Fábio Dias, por ceder sua rotina de minimização com o algoritmo genético. Agradeço também os alunos de graduação Gianna Miura e Alexandre Bondioli pela ajuda nos ensaios de laboratório.

Agradeço as empresas que deram acesso às áreas estudadas, e aos colegas Dra. Giulliana Mondelli, Dr. Alexandre Lisboa Lago, Dra. Manuelle Góis e MSc. Marina Minozzo por disponibilizar dados referentes aos estudos realizados nestas áreas.

Finalmente agradeço a toda a minha família e amigos, por sempre me encorajarem diante da jornada da realização de todos os meus sonhos, especialmente minha mãe Evelin e meu irmão Octávio. Agradeço principalmente ao Caio, meu amado companheiro, que sempre me apoiou em todas as minhas decisões, no desejo de me ver feliz.

Agradeço a Deus por ter tido todas as condições físicas e emocionais para realizar o trabalho tão longo e exaustivo que é a pesquisa de doutorado. Acima de tudo, agradeço a Deus por ter me dado a coisa mais preciosa da minha vida, o meu filho Bernardo, que se tornou a maior motivação para a minha dedicação a esse trabalho.

Ao meu filho Bernardo Augusto



“A mente que se abre a uma nova  
idéia jamais volta ao seu tamanho  
original.” (Albert Einstein)



## RESUMO

USTRA, A.T. 2013. Estudo da resposta IP de solos argilosos contaminados por hidrocarbonetos e chorume. *Tese de Doutorado*, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, SP, 136p.

A tese de doutoramento apresenta uma pesquisa que teve como objetivo principal estudar a resposta IP gerada pela contaminação de solos argilosos por compostos orgânicos e inorgânicos. Ensaio de campo e laboratório foram realizados para investigar a sensibilidade do método IP às mudanças nas propriedades petrofísicas provocadas pela contaminação. Um experimento controlado investigou o efeito IP gerado em amostras coletadas em torno de um aterro de resíduos urbanos, saturadas por diferentes concentrações de chorume, coletado no próprio local. Os resultados mostram um aumento do efeito IP em amostras ricas em  $\text{CaCO}_3$ , observado mesmo para altas concentrações de chorume. Um segundo experimento controlado investigou o efeito do teor e tipo de argila e da salinidade na resposta IP. Misturas de esferas de vidro e diferentes teores de caulinita e montmorilonita foram saturadas por soluções de diferentes concentrações de NaCl. Os resultados obtidos mostram que o efeito da concentração de sais na resposta IP depende do teor de tipo de argila, sendo esse último dominante em relação ao efeito da salinidade. A concentração de sais e o teor de argila atuam de forma acoplada, intensificando o efeito IP. Em um terceiro experimento, a sensibilidade da resposta IP à presença de tolueno foi investigada. Misturas de areia e montmorilonita foram artificialmente contaminadas por diferentes concentrações de tolueno. Os resultados desse experimento mostram que o efeito desse contaminante na resposta IP é pequeno. Ainda assim, foi possível observar uma dependência da resposta IP com a concentração de tolueno que muda com o tempo, provavelmente devido a mudanças interfaciais químicas após a adição de tolueno. Com o objetivo de estudar o efeito da biodegradação do tolueno em solos argilosos na resposta IP gerada, duas colunas compostas de uma mistura de areia e caulinita, artificialmente contaminadas por tolueno, foram preparadas. Um fluxo de água subterrânea coletada em uma área contaminada foi estabelecido em uma das colunas (ativa), enquanto que uma solução de água deionizada e NaCl foi estabelecido na outra (controle). A resposta IP das duas colunas foi monitorada por um período de quatro meses e nenhuma mudança na resposta elétrica das colunas que indicasse a ocorrência de biodegradação do tolueno foi observada. Os dados geoquímicos comprovam que não houve mudanças significativas durante o período do monitoramento, mesmo embora a presença de bactérias anaeróbicas vivas tenha sido verificada tanto na solução de entrada como na solução de saída da coluna ativa. Uma possível explicação para o tolueno não ter sido biodegradado de forma eficiente é a sua alta concentração nas colunas. O último estudo realizado consiste na utilização do método IP para a investigação de uma área contaminada por BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno). A contaminação ocorreu devido a derrames acidentais de quantidade não estimada de solventes no solo não impermeabilizado. O ensaio de campo revela uma zona de anomalia, caracterizada por baixas resistividade e cargaabilidade e aumento da cargaabilidade normalizada. Amostras de solo foram coletadas na área e tiveram suas propriedades elétricas medidas em laboratório. O contraste elétrico observado em campo não foi observado em laboratório, sugerindo que variações do teor de umidade podem estar contribuindo para a anomalia geofísica observada em campo. O teor de argila, bactérias totais e propriedades magnéticas foram medidas em diversas amostras coletadas na área. Os resultados dessas análises mostram que a distribuição do teor de argila não explica a anomalia observada. Entretanto, a população microbiana encontrada foi cinco ordens de magnitude maior na zona de anomalia. As propriedades magnéticas mostram que as amostras coletadas na zona da anomalia são mais ricas em magnetita. Os estudos realizados nessa pesquisa mostram que a resposta IP observada em estudos ambientais é afetada por propriedades petrofísicas como o teor de argila, teor de umidade, mineralogia e propriedades químicas do fluido dos poros. Entretanto a variação natural dessas propriedades também é esperada em ambientes dinâmicos. Consequentemente, isolar a contribuição de mudanças dessas propriedades devido a contaminação é uma tarefa complexa.

Palavras-chave: Polarização Induzida, solos argilosos, contaminação do solo.

## ABSTRACT

USTRA, A.T. 2013. A study on the IP response from clayey soils contaminated by hydrocarbons and inorganic compounds. *PhD Thesis*, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, SP, 136p.

This PhD Thesis presents a research that aimed to study the IP response from soils contaminated by organic and inorganic compounds. Field surveys and laboratory experiments were conducted to investigate the sensibility of the IP method to changes in petrophysical properties due to contamination. A controlled experiment investigated the IP effect generated in soil samples collected around an urban waste disposal site, saturated by the leachate generated at the site. The results show an IP effect increase on samples rich in  $\text{CaCO}_3$ , observed even for high contaminant concentrations in the saturation solution. A second experiment investigated the effect of clay type and content and salinity on the IP response. Glass beads with varying concentration of kaolin and bentonite mixtures were synthesized and saturated by solutions with varying salt concentration. The results of this experiment show that the effect of salinity on the IP response depends upon clay type and content, being the clay effect dominant over the salinity effect. The effects of ionic concentration and clay content on the IP effect are coupled, enhancing the IP response. In a third experiment, the IP sensibility to toluene contamination is investigated. Sand and montmorillonite mixtures were artificially contaminated with varying toluene concentrations. The results show that the toluene effect on the IP response is small. Even though, there is an IP response dependency on toluene concentration that changes with time, probably due to interfacial chemical properties changes after the addition of toluene. With the purpose of studying the effect of toluene biodegradation on the IP response, two columns were packed with a sand and kaolinite mixture, artificially contaminated with toluene. A contaminated groundwater solution flux was established in one column (active), and a NaCl and deionized water solution flux was established on the other column (control). The IP response from both columns was monitored for a period of four months. No significant changes in the electrical properties of these columns that could indicate toluene biodegradation was observed. Geochemical data confirmed that no significant changes occurred during the monitoring period, even though live anaerobic microorganisms were verified in the active column inflow and outflow. One possible explanation for the inefficiency in degrading toluene is its high concentration in the columns. The last study presented is a BTEX (benzene, toluene, ethyl benzene and xylene) contaminated area investigated with the IP method. The contamination events took place due to accidental spills directly into the soil, where the exact amount of contaminant disposed is unknown. The geophysical survey revealed an IP response anomaly, characterized by low resistivities and chargeabilities and normalized chargeability enhancement. Soil samples were collected at the site and its electrical properties were measured in the laboratory. The electrical contrast observed in the field was not observed in the laboratory, suggesting that moisture content could be contributing to the geophysical anomaly observed at the field. Clay content, total bacteria and magnetic properties were measured for some of the collected samples. The results show that the clay content distribution in the area does not explain the geophysical response observed. However, the microbial population was found to be over five orders of magnitude higher in the anomaly zone. Magnetic properties of the samples show that the anomaly zone is richer in magnetite. These studies show that the IP response observed in environmental studies is affected by petrophysical properties such as clay content, moisture content, mineralogy and pore fluid chemical properties. However, natural changes of these properties are also expected in dynamic environments. The isolation of the contribution of soil contamination to changes of these properties is a complex task.

Keywords: Induced Polarization, SIP, clayey soils, soil contamination.



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	17
2 POLARIZAÇÃO INDUZIDA.....	19
2.1 O fenômeno da polarização induzida.....	19
2.2 Aquisição de dados .....	21
2.3 Interpretação do sinal IP .....	24
3 ESTUDO DA RESPOSTA IP EM AMOSTRAS DE UM ATERRO SANITÁRIO .....	29
3.1 Área de estudo.....	30
3.2 Estudo geoambiental preliminar .....	31
3.3 Estudo da resposta IP de amostras contaminadas por chorume.....	38
3.3.1 Coleta das amostras e procedimento experimental .....	38
3.3.2 Medidas de calibração .....	41
3.3.3 Resultados.....	42
3.4 Discussão .....	47
4 EFEITO DA SALINIDADE E DO TEOR DE ARGILA NA RESPOSTA IP .....	51
4.1 Experimento controlado .....	52
4.1.1 Preparo das amostras e aquisição de dados .....	52
4.1.2 Medidas de calibração .....	53
4.2 Resultados.....	54
4.3 Discussão .....	62
5 RESPOSTA SIP DE AMOSTRAS ARGILOSAS CONTAMINADAS POR TOLUENO.....	65
5.1 Experimento controlado .....	67
5.1.1 Preparo das amostras e aquisição de dados .....	67
5.1.2. Instrumentação .....	68
5.1.3. Medidas de calibração .....	70
5.2. Análise de dados .....	71

5.3 Resultados.....	71
5.3.1. O efeito do preparo das amostras - “ <i>packing effect</i> ” .....	71
5.3.2. Variação da resposta SIP com o tempo .....	72
5.3.3. Efeito da concentração de tolueno no estágio inicial .....	77
5.3.4. Efeito da concentração de tolueno no estágio final.....	78
5.3.5. Correlação entre os parâmetros SIP e a concentração de argila e tolueno .....	80
5.4 Discussão .....	83
6 RESPOSTA SIP DA BIODEGRADAÇÃO INDUZIDA EM AMOSTRAS ARGILOSAS CONTAMINADAS POR TOLUENO.....	87
6.1 Experimento controlado .....	90
6.1.1 Preparo das amostras e aquisição de dados .....	90
6.1.2. Medidas de calibração .....	91
6.2 Resultados.....	93
6.2.1. O efeito do preparo das amostras - “ <i>packing effect</i> ” .....	93
6.2.2. Variação da resposta SIP com o tempo .....	94
6.2.3 Geoquímica .....	99
6.3 Discussão .....	100
7 INVESTIGAÇÃO GEOFÍSICA EM UMA ÁREA CONTAMINADA POR HIDROCARBONETOS	103
7.1 Área de estudo.....	106
7.2 Levantamento geofísico .....	107
7.3. Medições diretas .....	110
7.4 Discussão .....	120
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	123
REFERÊNCIAS.....	127
APÊNDICE A	
APÊNDICE B	
ANEXO	

## 1 INTRODUÇÃO

Impactos ambientais causados por áreas de disposição de resíduos urbanos e industriais e derrames de produtos químicos no solo constituem uma grande preocupação mundial. A disposição e/ou derrame de produtos no solo pode resultar na migração do contaminante para o meio ambiente local e conseqüentemente, na contaminação dos solos e águas subterrâneas. Geralmente a utilização da geofísica na caracterização de uma área contaminada consiste na detecção e mapeamento da extensão da área afetada e informações sobre a profundidade da zona saturada e direção do fluxo subterrâneo. Os métodos geoeletricos têm sido cada vez mais utilizados em estudos ambientais para a identificação, mapeamento e delineamento dos contaminantes e monitoramento em longo prazo. Parâmetros hidráulicos também podem ser estimados a partir de dados elétricos (i.e., condutividade hidráulica), auxiliando assim, o monitoramento das plumas de contaminação.

O método da Polarização Induzida (*Induced Polarization* – IP) é considerado uma ferramenta bastante útil em investigações ambientais e existem excelentes exemplos da aplicação desse método em estudos de contaminação do solo por compostos orgânicos e/ou inorgânicos (SLATER e LESMES, 2002; KEMNA et al., 2004; ABDEL AAL et al., 2006; MARTINHO et al., 2006). Pesquisas recentes sobre o método contribuíram significativamente para o entendimento dos mecanismos que geram o fenômeno IP, ampliando a aplicação do método em estudos ambientais e hidrogeofísicos. Apesar do reconhecido avanço nessa área, o método IP ainda reserva muitas questões não respondidas em relação aos mecanismos físico-químicos que geram o sinal elétrico.

A pesquisa apresentada por essa tese de doutoramento teve como objetivo principal estudar a resposta IP gerada pela contaminação do solo por compostos orgânicos e inorgânicos. Espera-se que o estudo apresentado possa auxiliar a compreensão dos mecanismos físico-químicos que geram o efeito observado e conseqüentemente, a interpretação de levantamentos de IP em áreas contaminadas. O presente estudo foi norteado por algumas questões primordiais: (1) Qual é a resposta IP típica dos meios contaminados? (2) Existem modelos matemáticos que se ajustam a esses sinais? (3) Existe um modelo comum? (4) Como os parâmetros do modelo variam com a concentração e tipo de contaminante?

Na tentativa de responder as questões levantadas, diversos experimentos foram realizados em laboratório, utilizando amostras de diferentes tipos de solos, naturais ou contaminados por diferentes poluentes em diversos graus de contaminação. Estudos de caso, com dados adquiridos no campo, também foram conduzidos, com o objetivo de estudar a resposta IP em situações práticas. Após uma revisão teórica sobre o método IP, apresentada no capítulo 2, cada estudo realizado é apresentado individualmente.

O capítulo 3 apresenta um estudo da resposta IP em uma área de disposição de resíduos urbanos. Amostras de solo foram coletadas em torno dos resíduos, cujas localizações foram escolhidas com base em uma série de ensaios geofísicos previamente conduzidos na área. Cada amostra foi saturada por soluções de diferentes concentrações de chorume, coletados no próprio aterro. Para cada grau de contaminação, as propriedades elétricas das amostras foram medidas no domínio do tempo. O principal objetivo desse experimento foi estudar o efeito da contaminação gerada pelo aterro na resposta IP, considerando o teor de argila e a composição das amostras, além da concentração do contaminante (chorume) no fluido de saturação das amostras.

O capítulo 4 apresenta um estudo controlado realizado em laboratório, onde misturas de esferas de vidro e diferentes teores de caulinita e montmorilonita foram sintetizadas. Cada amostra foi saturada por uma solução de água deionizada e diferentes concentrações de cloreto de sódio (NaCl). Esse estudo considera a sensibilidade do sinal IP medido no domínio do tempo à variação do teor de argila e da condutividade do fluido de saturação das amostras.

O estudo apresentado no capítulo 5 utilizou misturas de areia e diferentes teores de montmorilonita contaminadas por diferentes concentrações de tolueno. As medições IP foram realizadas no domínio da frequência (*Spectral Induced Polarization – SIP*) e os resultados consideram a incerteza relacionada ao preparo das amostras e as mudanças temporais da resposta SIP com o tempo.

O capítulo 6 apresenta o monitoramento da resposta SIP de duas colunas compostas por uma mistura de areia e caulinita contaminadas por tolueno. Um fluxo de água subterrânea coletada em uma área contaminada foi estabelecido em uma das colunas, enquanto que um fluxo de solução de água deionizada e NaCl foi estabelecido na outra. A presença de bactérias vivas foi verificada na água coletada da área contaminada. O objetivo desse experimento foi observar o efeito da atividade microbiana de degradação do tolueno em solos argilosos na resposta SIP com o tempo.

O último estudo realizado nessa pesquisa é apresentado no capítulo 7, que relata um levantamento IP em uma área contaminada por derivados de hidrocarbonetos. A contaminação da área investigada ocorreu devido a derrames acidentais de quantidade não estimada de solventes no solo não impermeabilizado. O principal objetivo desse estudo foi identificar a resposta IP gerada pela atividade microbiana, de modo a detectar e delinear a zona de biodegradação natural. Esse objetivo constitui um grande desafio, uma vez que o solo da região apresenta alto teor de argila, e o local e quantidade exatos dos derrames não é conhecido.

Finalmente, o capítulo 8 procura discutir de forma integrada os resultados obtidos por cada estudo.

## 2 POLARIZAÇÃO INDUZIDA

### 2.1 O fenômeno da polarização induzida

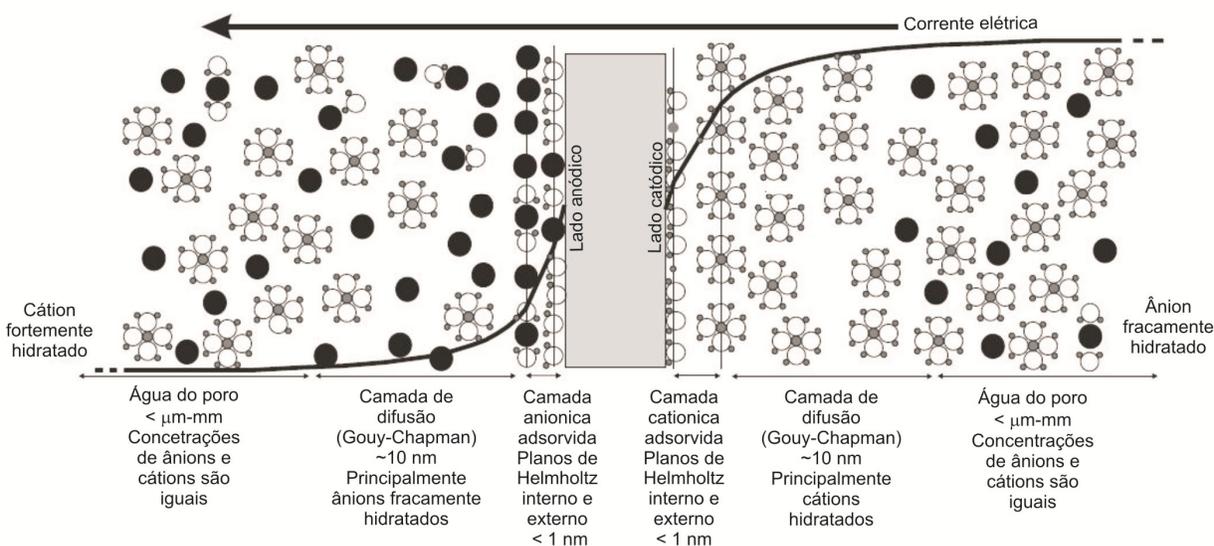
A polarização induzida é um fenômeno elétrico estimulado por corrente elétrica observado como uma resposta retardada à voltagem, em materiais naturais. Em alguns materiais que são atravessados por uma corrente elétrica, quando esta é interrompida, a diferença de potencial gerada não desaparece bruscamente, mas é atenuada gradualmente. Durante o tempo de fluxo original injetado, presume-se que alguma energia seja armazenada no material. O decaimento da voltagem no material, medido após esse fluxo, representa a volta do material para o seu estado natural após o distúrbio gerado pela corrente aplicada. Provavelmente essa energia é armazenada sob diversas formas, como por exemplo, mecânica, elétrica e química, entretanto diversos estudos de polarização estabeleceram que a energia química é a mais importante (TELFORD et al., 1990).

Na presença de minerais metálicos, por exemplo, variações entre a condutividade eletrolítica e eletrônica dão origem ao feito conhecido como polarização de eletrodo. Na presença de um mineral condutor, uma rede de cargas de sinais opostos é formada em cada face, resultando em um acúmulo de íons no eletrólito adjacente a cada face. A ação é de eletrólise, quando a corrente flui e ocorrem trocas de elétrons entre o metal e os íons da solução. Esse efeito é conhecido como sobrevoltagem. Essa sobrevoltagem é a energia potencial extra requerida para dar início a processos eletroquímicos, particularmente a transferência de elétrons. Esse potencial deve-se principalmente a reação de oxidação-redução, chamado “sobrevoltagem de ativação”. Também contribui para a sobrevoltagem o gradiente de concentração iônica da solução na interface (TELFORD et al., op. cit.). Como a mobilidade do portador de carga no eletrólito é muito menor do que no metal, o acúmulo de íons é mantido pela voltagem externa. Quando a corrente é interrompida, a voltagem residual decai a medida que os íons voltam ao seu estado de equilíbrio.

Quando minerais metálicos estão ausentes ou ocorrem em pequenos teores no meio poroso, os mecanismos de polarização são geralmente divididos em dois grupos: (1) Polarização eletroquímica e polarização Maxwell-Wagner (MW) (LESMES e MORGAN, 2001; LEROY e REVIL, 2004; LEROY et al., 2008, LEROY e REVIL, 2009; REVIL e FLORSCH, 2010) e (2) Polarização de membrana (MARSHAL e MADDEN, 1959; TITOV et al., 2002).

A polarização eletroquímica resulta da polarização dos íons na dupla camada elétrica (*Electrical Double Layer* – EDL) na interface grão-fluido. Essa camada existe conforme a densidade de carga localizada na superfície do mineral em contato com o fluido é contra-balanceada pela distribuição de

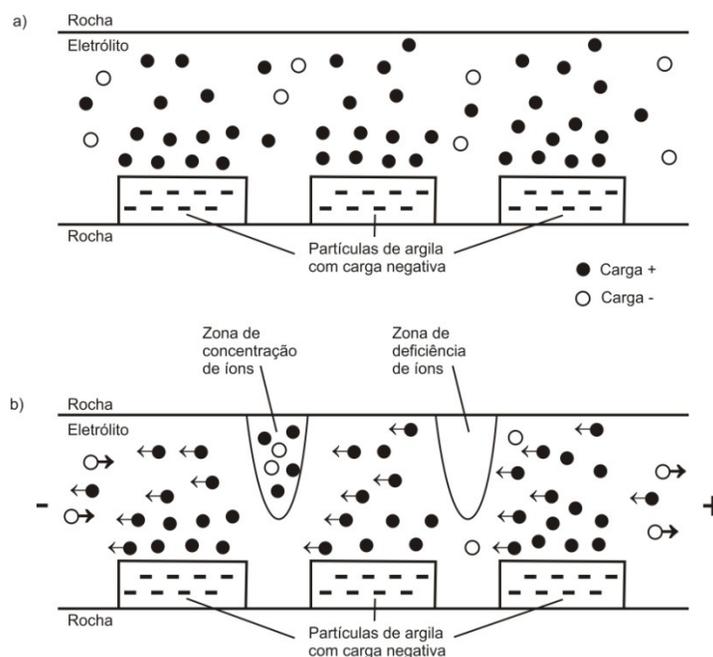
carga nas camadas de Stern (fixa) e de difusão. A **Figura 2.1** apresenta o modelo de EDL de Gouy-Chapmann-Stern, formada quando uma corrente elétrica é injetada no meio. Modelos recentes presumem que a polarização da camada de Stern seja a contribuição dominante para a polarização eletroquímica, baseado na suposição de que a superposição das camadas de difusão nos contatos grão-grão provavelmente impede a polarização dessa camada (LEROY et al., 2008). Além da polarização eletroquímica, a polarização gerada nas interfaces e descontinuidades entre as diferentes fases que compõem o meio também contribuem para a polarização da superfície do grão. Essa contribuição é conhecida como polarização Maxwell-Wagner, que deve ser dominante em altas frequências (e.g. > 100Hz). Devido ao seu efeito na condutividade superficial, a camada de Stern também contribui para a polarização MW (LEROY et al., op. cit.; LEROY e REVIL, 2009).



**Figura 2.1:** Dupla camada elétrica próxima a um grão mineral. A espessura da EDL é tipicamente muito menor do que a espessura do poro, de modo que somente uma pequena porção da superfície do grão é apresentada. A linha curva representa o potencial elétrico (modificado de Merrian, 2007).

A polarização de membrana ocorre quando duas zonas de diferentes mobilidade iônicas são formadas no eletrólito (MARSHALL e MADDEN, 1959). Quando uma voltagem externa é aplicada ao meio, essas zonas produzem acúmulos locais de carga e gradientes de densidade de carga. Quando a voltagem externa é interrompida, esses gradientes de concentração decaem com o tempo conforme os ions retornam as suas posições de equilíbrio, gerando assim o efeito IP (VINEGAR e WAXMAN, 1984). A presença de argilas no meio gera o efeito IP devido a rede de cargas negativas formada em sua superfície, que atrai cátions da água do poro, formando a dupla camada elétrica. Embora mais pronunciado na

presença de argilas, a polarização de membrana pode ser significativa mesmo em material livres de argila (VANHALA, 1997). A **Figura 2.2** ilustra o efeito de polarização de membrana.



**Figura 2.2:** Efeito da polarização de membrana: a) distribuição normal de íons em um arenito poroso e b) polarização de membrana em um arenito poroso devido à aplicação de voltagem em corrente contínua (adaptado de Telford et al., 1990).

## 2.2 Aquisição de dados

O efeito IP é observado como um fluxo residual de corrente após a interrupção da corrente elétrica aplicada artificialmente (domínio do tempo), ou como magnitude e diferença de fase entre a corrente elétrica aplicada e a voltagem observada (domínio da frequência). A extensão de uma medida no domínio da frequência para medidas em uma faixa de frequências constitui o método IP espectral (*Spectral IP* – SIP). A **Figura 2.3** ilustra o sinal IP medido no domínio do tempo e da frequência.

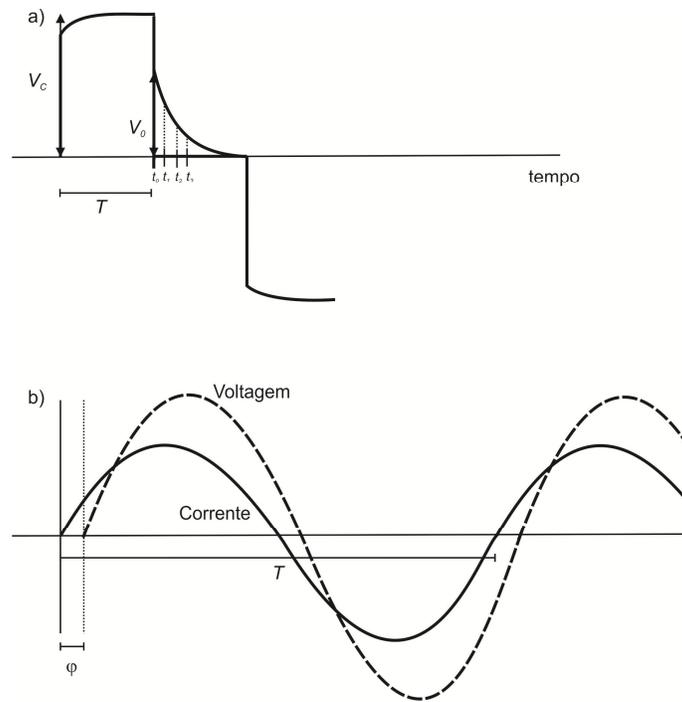
No domínio do tempo a medição do efeito IP é feita durante o fluxo de corrente e após seu cessamento. A corrente é periodicamente ligada e desligada e a voltagem inicial  $V_C$  emitida durante o intervalo de fluxo de corrente e a voltagem residual  $V(t)$  existente em um tempo  $t$  após o corte da corrente são medidas. A voltagem residual deve ser medida antes que tenha decaído ao nível de ruído. O parâmetro medido no domínio do tempo é a cargabilidade, definida pela integração do potencial residual durante um intervalo de tempo  $\Delta t = t_2 - t_1$ , fornecida por

$$m = \frac{1}{V_C} \int_{t_1}^{t_2} V(t) \cdot dt \quad (2.1).$$

Com o valor da resistividade  $\rho$  medida durante o período de injeção de corrente, a cargabilidade normalizada é calculada como

$$m_n = \frac{m}{\rho} \quad (2.2).$$

A cargabilidade  $m$  está associada à intensidade do efeito de polarização, enquanto a cargabilidade normalizada  $m_n$  é considerada uma estimativa direta da polarizabilidade do material (SLATER e LESMES, 2002).



**Figura 2.3:** Medição do efeito IP: a) no domínio do tempo a corrente é injetada durante o período  $T$ . Após a interrupção da corrente, as voltagens começam a ser registradas. O ciclo se repete com polarização invertida; b) no domínio da frequência a magnitude e atraso de fase da voltagem são registrados com relação a corrente aplicada, em uma frequência  $f=1/T$ .

No domínio da frequência, a corrente de entrada é uma onda senoidal com frequência angular  $\omega=2\pi f$  e período  $T=1/f$ . As propriedades medidas no domínio da frequência são a resistividade complexa  $\rho(\omega)$  e a diferença de fase  $\varphi$ , definidas por

$$\rho(\omega) = \rho'(\omega) + i\rho''(\omega) = |\rho(\omega)| \cdot \exp(i\varphi\omega) \quad (2.3),$$

onde

$$|\rho| = \sqrt{(\rho')^2 + (\rho'')^2} \quad (2.4)$$

e

$$\varphi = \arctan\left(\frac{\rho''}{\rho'}\right) \quad (2.5).$$

A resistividade em fase,  $\rho'$ , representa as correntes de condução ôhmica (perda de energia), enquanto a resistividade em quadratura,  $\rho''$ , representa (em baixas frequências) o termo de polarização (armazenamento de energia) e é análoga a  $m_n$ . Enquanto  $\rho''$  é uma medida direta da intensidade da polarização,  $\varphi$  representa a intensidade da polarização em relação a condução (análoga a  $m$ ).

A confiabilidade dos dados é essencialmente afetada por ruídos inerentes ao método IP e depende de todos os aspectos do trabalho de campo/laboratório. Uma das principais fontes de ruído, que pode induzir uma interpretação equivocada dos dados é a polarização dos eletrodos, devido ao acúmulo de carga na interface entre o metal condutor do eletrodo e o solo/amostra. Na prática esse ruído é minimizado utilizando eletrodos não polarizáveis<sup>1</sup> (e.g., Ag-AgCl ou Cu-CuSO<sub>4</sub>) como eletrodos de medida do potencial (VANHALA e SOININEM, 1995).

O ruído instrumental, inerente a qualquer instrumento de medição, pode ser minimizado utilizando equipamentos de alta impedância interna. Na prática, o nível de ruído aceitável depende da fase ou da cargabilidade gerada pela resistividade do material medido. O aumento da voltagem aplicada leva ao aumento da razão sinal-ruído. Entretanto, a densidade de corrente não deve ultrapassar o limite da linearidade com o campo elétrico aplicado. Sumner (1976) estabelece o limite para a densidade de corrente de  $10^{-3} \text{ A/m}^2$ . Vanhala e Soininen (op. cit.) mediram diversas amostras com densidade de corrente entre  $0,2 \text{ A/m}^2$  e  $10^{-5} \text{ A/m}^2$  e relataram que nenhuma mudança no efeito IP foi observada, exceto pelo aumento do nível de ruído com a diminuição da densidade de corrente.

Voltagens naturais espontâneas também podem ser registradas e devem ser eliminadas automaticamente das leituras de potencial (SUMNER, op.cit). Em medidas no domínio do tempo, esse ruído é reduzido pelo valor médio das leituras sobre vários ciclos de decaimento. No domínio da frequência, esse tipo de ruído pode ser reduzido por um filtro passa-alta (TELFORD et al.,1990). Equipamentos elétricos como, por exemplo, linhas de transmissão de energia constituem fontes de ruídos antrópicos que podem poluir o sinal.

---

<sup>1</sup> Eletrodos Ag-AgCl são bastante utilizados em laboratório (geralmente fios do metal revestidos pelo próprio sal), enquanto que eletrodos Cu-CuSO<sub>4</sub> são mais comuns em campo (geralmente uma haste de metal imerso em solução saturada pelo próprio sal, dentro de um recipiente com a base porosa que permite que a solução vaze lentamente e faça contato com o solo).

O efeito de acoplamento capacitivo, observado como variações na voltagem devido ao deslocamento ou fuga de corrente, pode ser minimizado usando um equipamento de alta impedância. O acoplamento eletromagnético, gerado pela indutância mútua entre os cabos de corrente e potencial, pode ser grande na utilização de cabos longos ou em altas frequências. No domínio do tempo, esse efeito pode ser minimizado estabelecendo-se um atraso entre os instantes do corte de corrente e início da medida do decaimento da voltagem. O acoplamento eletromagnético é particularmente importante no método IP e pode limitar a investigação a baixas frequências e longos tempos, até o ponto onde a razão sinal/ruído é muito baixa e afeta a qualidade dos dados (SUMNER, 1976).

### 2.3 Interpretação do sinal IP

A maneira mais popular de se obter parâmetros a partir de dados IP é pelo ajuste do modelo Cole-Cole (ou suas variações e combinações) aos dados observados. O modelo Cole-Cole, elaborado por Pelton et al. (1978) representa o circuito elétrico análogo ao mecanismo que gera o efeito IP. O circuito elétrico mostrado na **Figura 2.4b** representa um sistema resistor, que apresenta relaxação do tipo Cole-Cole<sup>2</sup>. O modelo Cole-Cole do efeito IP fornece uma analogia a geometria do poro em uma rocha mineralizada, mostrada na **Figura 2.4a**. No circuito, a impedância complexa  $X^c$  simula a interface metálica/iônica, a resistência  $R_0$  simula as passagens pelo poro não bloqueadas, e a resistência  $R_1$  simula as passagens pelo poro bloqueadas.

O comportamento geral do modelo Cole-Cole é mostrado nas **Figuras 2.4c e d**. Em baixas frequências apenas o caminho puramente resistivo conduz corrente e a amplitude da impedância tende a  $R_0$ . Em altas frequências, a impedância complexa torna-se desprezível com respeito a  $R_1$ , de modo que a impedância total é apenas  $R_1$  em paralelo com  $R_0$ . Entre essas duas assíntotas existe uma região onde a amplitude da impedância diminui lentamente e o atraso de fase atinge um máximo. Na escala bilogarítmica, o espectro da fase é simétrico em relação ao máximo: em baixas frequências a inclinação da curva é de +c, e em baixas frequência a inclinação é de -c.

A impedância do circuito equivalente é dada pela equação

<sup>2</sup> De acordo com o modelo, a dispersão em meios dielétricos é representada pela fórmula empírica  $\mathcal{E}^* - \mathcal{E}_\infty = (\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_\infty) / [1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]$ , onde  $\mathcal{E}^*$  é a permissividade elétrica complexa,  $\mathcal{E}_0$  e  $\mathcal{E}_\infty$  são as permissividades elétricas “estática” e “de frequência infinita”, respectivamente.  $\tau_0$  é um tempo de relaxação generalizado. O parâmetro  $\alpha$  pode assumir valores entre 0 e 1. O mecanismo de dispersão é equivalente a um impedância complexa com um ângulo de fase independente da frequência. O mecanismo de interação tem a propriedade de conservar ou armazenar energia, além de dissipar, e a razão entre a energia armazenada e dissipada por ciclo é independente da frequência (COLE e COLE, 1941).

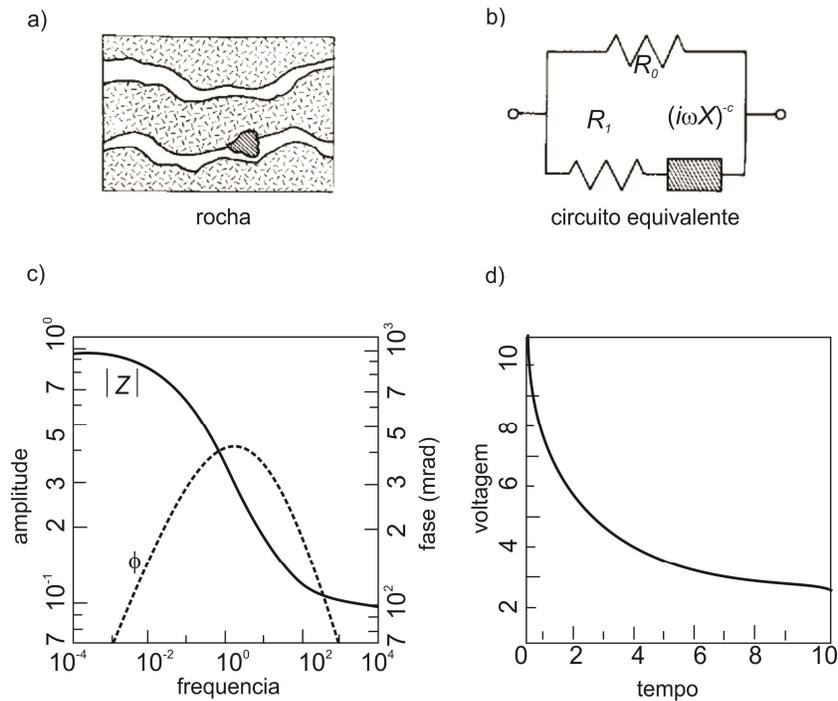
$$Z(\omega) = R_0 \left[ 1 - m \left( 1 - \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^c} \right) \right] \quad (2.6),$$

onde  $m = 1/[1 + (R_1/R_0)]$  é a cargabilidade e  $\tau = X(R_0/m)^{1/c}$  é chamada constante de decaimento, ou de relaxação. No domínio do tempo, a cargabilidade intrínseca do modelo Cole-Cole proposto por Pelton et al. (1978) pode ser descrita por

$$m(t) = m_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \left( \frac{t}{\tau} \right)^{nc}}{\Gamma(1 + nc)} \quad (2.7),$$

onde  $m_0$  é a cargabilidade inicial,  $\Gamma$  é a função Gamma e  $n$  é um número inteiro.  $m_0$  e  $\tau$  estão relacionados com a quantidade e tamanho dos elementos polarizáveis, respectivamente (GAZOTY et al. 2012). Para  $c=1$ , a eq. 2.7 se reduz a

$$m(t) = m_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (2.8).$$



**Figura 2.4:** Modelo Cole-Cole do efeito IP: a) seção de uma rocha mineralizada, com uma passagem bloqueada e uma passagem livre nos poros; b) circuito elétrico equivalente para a rocha mineralizada; c) resposta do modelo no domínio da frequência (impedância e fase) e d) resposta do modelo no domínio do tempo (modificado de Pelton et. al., 1978).

Diversos modelos utilizados para o ajuste de dados IP podem ser encontrados na literatura. Dias (2000) faz uma excelente revisão e análise desses modelos. Os circuitos elétricos equivalentes análogos ao mecanismo de geração do efeito IP propostos na literatura consistem em resistores e capacitores em série e em paralelo e podem incluir uma impedância de Warburg (impedância de difusão) para modelar a concentração de polarização.

Nordsiek e Weller (2008) desenvolveram uma aproximação alternativa para ajustar espectros IP, que os autores denominaram Decomposição Debye (DD). Nesse procedimento, os espectros de amplitude e fase são considerados como uma superposição de  $n$  espectros Debye diferentes. Cada espectro é caracterizado por uma cargabilidade específica  $m_k$  e constante de decaimento  $\tau_k$ . A resistividade  $\rho(\omega)$  dependente da frequência que descreve o espectro IP pode ser representada pela equação

$$\rho(\omega) = \rho_0 \left[ 1 - \sum_{k=1}^n m_k \left( 1 - \frac{1}{1 + i\omega\tau_k} \right) \right] \quad (2.9).$$

O procedimento de ajuste de dados SIP pela Decomposição Debye é descrito no Apêndice A. A solução fornecida por esse procedimento fornecerá os parâmetros:

(1) Resistividade DC -  $\rho_0$

(2) Cargabilidade total -  $m = \sum_{k=1}^n m_k$

(2.10)

(3) Constante de decaimento média -  $\tau = \exp \left( \frac{\sum_{k=1}^n m_k \cdot \ln \tau_k}{\sum_{k=1}^n m_k} \right)$  (2.11).

Em relação aos modelos do tipo Cole-Cole, a decomposição Debye oferece maior flexibilidade no ajuste e uma faixa de espectros maior (NORDSIEK e WELLER, 2008). Weller et al. (2010) utilizaram essa aproximação em diversos conjuntos de dados SIP de arenitos, misturas de areia-argila e amostras com teor metálico e obtiveram bons resultados utilizando este modelo.

Apesar dos modelos citados serem usados conceitualmente e reproduzirem muitos dados IP observados, eles não são baseados em fenômenos de interface mineral e não prevêem efeitos de contaminantes no espectro IP. Nesse sentido, modelos mecanísticos que consideram a eletroquímica da interface mineral-fluido têm sido utilizados no ajuste de espectros IP. Nesses modelos são consideradas a contribuição da polarização da interface mineral-fluido (LEROY e REVIL, 2004; REVIL e FLORSCH,

2010; SCHMUTZ et al., 2010) e da polarização de Maxwell-Wagner (LEROY et al., 2008; LEROY e REVIL, 2009; JOUGNOT et al., 2010).

Revil e Florsch (op. cit.) consideram a polarização da camada de Stern como sendo o principal mecanismo de polarização na faixa de frequências 0,001 – 10 Hz. Os autores descrevem a condutividade complexa do material poroso como

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{F} [\sigma_f + (F-1)\sigma_s(\omega)] \quad (2.12),$$

onde  $F = \phi^{-m}$  é o fator de formação ( $m$  é o expoente de cementação e  $\phi$  é a porosidade),  $\sigma_f$  é a condutividade do fluido de saturação<sup>3</sup> e  $\sigma_s$  é a condutividade superficial dos grãos. Para o caso de um material granular caracterizado por uma distribuição de tamanhos de grãos  $f(d)$  normalizada, onde  $d$  é o diâmetro do grão, a distribuição dos tamanhos dos grãos está associada à uma distribuição dos tempos de decaimento  $g(\tau)$  normalizada. Utilizando o princípio da superposição<sup>4</sup>, a condutividade superficial do meio<sup>5</sup> é dada por

$$\sigma_s = \sigma_s^\infty + (\sigma_s^0 - \sigma_s^\infty) \int_0^\infty \frac{g(\tau) d\tau}{(1+i\omega\tau)} \quad (2.13).$$

$\sigma_s^0 = (4/d_0)\Sigma^d$  e  $\sigma_s^\infty = (4/d_0) \cdot (\Sigma^d + \Sigma^s)$  são as assíntotas de baixa e alta frequência da condutividade superficial, respectivamente.  $\Sigma^s$  e  $\Sigma^d$  são as condutividades superficiais específicas associadas as camadas de Stern e de difusão, respectivamente e  $d_0$  é a média da distribuição  $f(d)$ . O tamanho do grão é relacionado ao tempo de decaimento através da relação

$$\tau = \frac{d^2}{8D_i^s} \quad (2.14),$$

onde  $D_i^s$  (em m<sup>2</sup>/s) é o coeficiente de difusão dos íons opostos na camada de Stern, que é relacionado às mobilidades iônicas pela relação de Nernst-Einstein  $D_i^s = k_b T \beta_i^s / |q_i|$ , sendo  $k_b$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $q_i$  a valência da espécie iônica.

A contribuição da polarização de MW pode ser incluída na condutividade do meio através da equação

<sup>3</sup> Schmutz et al. (op. cit.) estendem o modelo desenvolvido por Revil e Florsch (op. cit.) para condições de saturação parcial.

<sup>4</sup> A condutividade complexa superficial do meio composto por diversos tamanhos de grãos (que pode ser representada por uma distribuição log-normal, Cole-Cole, ou pela soma de distribuições) é computada pela convolução do modelo de polarização da superfície do grão com a distribuição dos tempos de decaimento (inversamente proporcionais aos tamanhos dos grãos).

<sup>5</sup> Considerando que o fluido de saturação seja um eletrólito binário 1:1 (e.g., NaCl).

$$\sigma^* \approx \frac{\sigma_f^*}{F} \left[ FDu^* + \frac{1}{2}(1 - Du^*) \cdot \left( (1 - Du^*) + \sqrt{(1 - Du^*)^2 + FDu^*} \right) \right] \quad (2.15),$$

onde  $Du^* = \sigma_s^* / \sigma_f^*$  é chamado número Dukhin,  $\sigma_f^* = \sigma_f + i\omega\epsilon_f$  é a condutividade complexa da água do poro e  $\sigma_s^* = \sigma_s(\omega) + i\omega\epsilon_s$  é a condutividade complexa do grão mineral.  $\epsilon_f$  e  $\epsilon_s$  são as permissividades dielétricas do fluido e do mineral, respectivamente.

Esses modelos, embora não considerem algumas contribuições para a resposta IP como a polarização de membrana por exemplo, relacionam a resposta IP a propriedades como o fator de formação, saturação e porosidade, além de fornecerem informação relativa a distribuição do inverso dos tamanhos dos grãos, que por sua vez está relacionada aos tempos de relaxamento. Propriedades hidráulicas do material também podem ser inferidas a partir desses modelos (REVIL e FLORSCH, 2010). Com isso, modelos mecanísticos constituem uma ferramenta promissora para a caracterização das propriedades petrofísicas dos materiais, especialmente no estudo de meios contaminados, uma vez que os parâmetros mencionados acima devem ser impactados pela presença do contaminante e também pela sua degradação através da atividade microbiana.

### 3 ESTUDO DA RESPOSTA IP EM AMOSTRAS DE UM ATERRO SANITÁRIO

Áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos geralmente apresentam altas concentrações de metais pesados, nutrientes e substâncias orgânicas que podem provocar riscos para a saúde da população e do ambiente natural. A capacidade de poluição dessa atividade depende da qualidade da água e volume que percola através dos resíduos, atingindo os aquíferos. Assim são formadas as plumas de contaminação de disposição de resíduos, normalmente associada a altas concentrações iônicas e com isso baixas resistividades elétricas. Isso torna as técnicas geoeletricas de imageamento ferramentas úteis para o mapeamento de plumas de contaminação geradas pela disposição de resíduos.

Aristodemou e Thomas-Betts (2000) utilizaram os métodos resistividade e IP no monitoramento da migração de contaminação em aquíferos em uma área de disposição de resíduos e obtiveram bons resultados. O aterro era principalmente uma área de disposição de líquidos cujas informações de poços de monitoramento mostraram que os resíduos continham altas concentrações não apenas de materiais inorgânicos (cloretos, sulfatos) mas também matéria orgânica (indicada por altos valores de demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT)). Altas cargabilidades aparentes<sup>6</sup> no topo da área foram interpretadas como a presença de resíduos sólidos metálicos disseminados ou como alta carga orgânica dos resíduos líquidos dispostos na área. Anomalias de cargabilidade a jusante dos resíduos foram interpretadas como possivelmente associadas a uma pluma de contaminação de resíduos orgânicos.

Slater e Sandberg (2000) investigaram a aplicabilidade de medidas IP para a detecção e monitoramento de cunhas salinas. Os autores observaram que em um ambiente altamente salino, o sinal IP é atenuado ao nível do ruído instrumental e que altas salinidades não são detectáveis pelo método. Contudo, o método tem grande aplicabilidade na detecção de transporte de sais em ambientes de baixa salinidade. Com o objetivo de estudar o efeito da condutividade do fluido de saturação na resposta IP, Griffiths et al. (1981) conduziram experimentos em laboratório com arenitos argilosos saturados por fluidos de diferentes salinidades e observaram que a polarização aumenta com a salinidade até um pico, e então passa a diminuir.

Os trabalhos citados mostram o potencial do método IP em investigações ambientais, como uma ferramenta capaz de fornecer informações relacionadas às propriedades eletrolíticas e litológicas do ambiente contaminado. Ainda assim, atualmente no Brasil o método IP é pouco utilizado em comparação

---

<sup>6</sup> Sobre solos não homogêneos e/ou anisotrópicos, a resistividade e cargabilidade medidas são denominadas aparentes e variam com a posição e/ou direção do arranjo eletrodico. Cada medida de resistividade/cargabilidade aparente da subsuperfície corresponde a resistividade/cargabilidade medida em um semi-espaço homogêneo equivalente. Não é necessariamente representativa da resistividade/cargabilidade real de qualquer elemento, nem uma simples média das resistividades/cargabilidades reais. Entretanto, variam sistematicamente através de uma seção geológica e podem ser o diagnóstico para camadas e para a presença de heterogeneidades condutivas ou resistivas.

à eletrorresistividade. Entretanto, pode-se encontrar bons exemplos do uso do método IP em investigações ambientais no Brasil (BRAGA e CARDINALI, 2005; MOREIRA e BRAGA, 2009a). Moreira e Braga (2009b) realizaram um levantamento geofísico com o método IP para a investigação de uma pluma de contaminação gerada por resíduos sólidos domiciliares, dispostos em aterro do tipo vala. Os autores observaram uma tendência de redução nos valores de cargabilidade no sentido de fluxo do chorume, possivelmente devido à dissolução dos materiais metálicos presentes nos resíduos, além de óxidos e hidróxidos de ferro presentes em abundância no solo. Oliveira et al. (2011) utilizaram o método IP em uma área de disposição de resíduos sólidos desativada, onde o aterro de resíduos está assentado sobre rochas metamórficas fraturadas. Os resultados permitiram os autores identificar a camada de resíduos, caracterizada por baixos valores de cargabilidade, e anomalias verticais abaixo da camada de resíduos, caracterizadas por baixos valores de cargabilidade, interpretadas como zonas de fratura com possível acúmulo de chorume.

A complexidade relacionada com a formação e comportamento dos solos tropicais ocorrentes no país estabelecem um desafio à utilização desse método como uma ferramenta prática para estudos ambientais. Este capítulo apresenta um estudo da resposta IP em uma área de disposição de resíduos urbanos. Uma revisão dos dados geofísicos disponíveis da área é feita, assim como dados de medições diretas. Um experimento controlado foi realizado em amostras de solo não contaminadas, coletadas em diversos locais ao redor do corpo de resíduos. As propriedades elétricas das amostras saturadas por soluções de diferentes concentrações de chorume, coletados no próprio aterro, foram medidas em laboratório. O principal objetivo desse estudo foi estudar o efeito da contaminação gerada pelo aterro na resposta IP.

### **3.1 Área de estudo**

O Aterro de Resíduos Sólidos Urbanos de Bauru (Bauru-SP), localizado próximo às coordenadas 22°15'25 S e 49°08'15 W, ocupa uma área de aproximadamente 270.000 m<sup>2</sup> e possui 3 camadas de resíduos com 4 m de altura cada. O aterro de impermeabilização é constituído do solo bem compactado do próprio local (que apresenta baixo coeficiente de permeabilidade). Sobre o aterro de impermeabilização existe uma camada impermeabilizante betuminosa com asfalto do tipo CM 30. Modelos topográficos digitais apresentados por Mondelli (2008) mostram que os resíduos foram dispostos sobre um pequeno vale, aproveitando a depressão natural do terreno para implantação do aterro. O sistema de drenagem de líquidos percolados do aterro consiste em linhas de drenagem principal e secundária formadas por

caneletas de concreto. Os líquidos percolados convergem para uma caixa central de coleta, de onde são destinados à recirculação ou ao sistema de lagoas de estabilização.

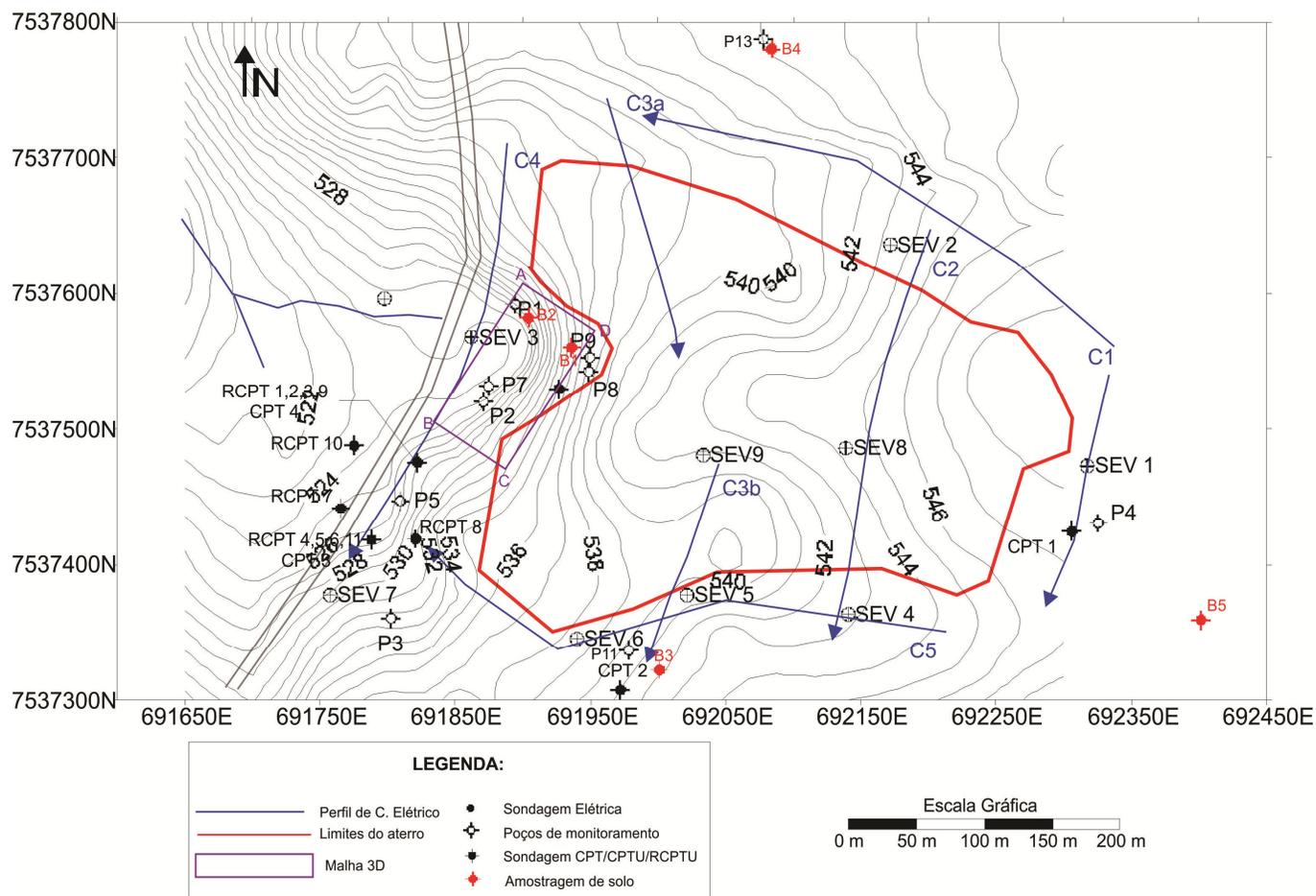
A área do aterro é constituída por aluviões, coluviões, solo de alteração e arenito (Grupo Bauru). O aluvião é caracterizado por areia fina silto-argilosa e o coluvião por areno-argiloso. O solo do aterro possui textura de areia fina a media argilosa. O fluxo d'água subterrâneo se dá no sentido leste-oeste/noroeste, com o nível d'água raso e muito próximo aos resíduos na parte central do aterro, chegando a uma profundidade no mínimo superior a 5 m da cota da base do aterro (MONDELLI, 2008).

### 3.2 Estudo geoambiental preliminar

A investigação geoambiental realizada por Mondelli (op. cit.) e Lago (2004) através de métodos diretos (Poços de Monitoramento (PM), Ensaio de Penetração de Cone (CPT), Ensaio de Penetração de Piezocone (CPTU), Ensaio de Penetração de Piezocone de Resistividade (RCPTU) e amostragem de solo e água) e levantamentos geofísicos (Sondagem Elétrica Vertical (SEV), Caminhamento Elétrico (CE) e Potencial Espontâneo (SP)) permitiram identificar mais de uma pluma de contaminação na área: uma principal e permanente a noroeste; uma ao sul do aterro, na região de disposição dos resíduos hospitalares; uma a leste do sentido do fluxo subterrâneo, que sofre influência dos elevados níveis piezométricos de chorume dentro da massa de lixo; e pontos de contaminação centrais, que ocorrem abaixo e a grandes profundidades da base do aterro. Os elevados valores de permeabilidade e dispersividade obtidos por Mondelli (op. cit.) explicam o aparecimento dessas plumas de contaminação. Com base nos resultados desses estudos, Ustra (2008) conduziu um levantamento geofísico de Eletroresistividade e IP em uma área adjacente à disposição dos resíduos, com o objetivo de detalhar a resposta geofísica gerada pela pluma de contaminação formada à jusante do aterro. A **Figura 3.1** apresenta um mapa topográfico da área, com a localização de poços de monitoramento, levantamentos geofísicos e demais ensaios.

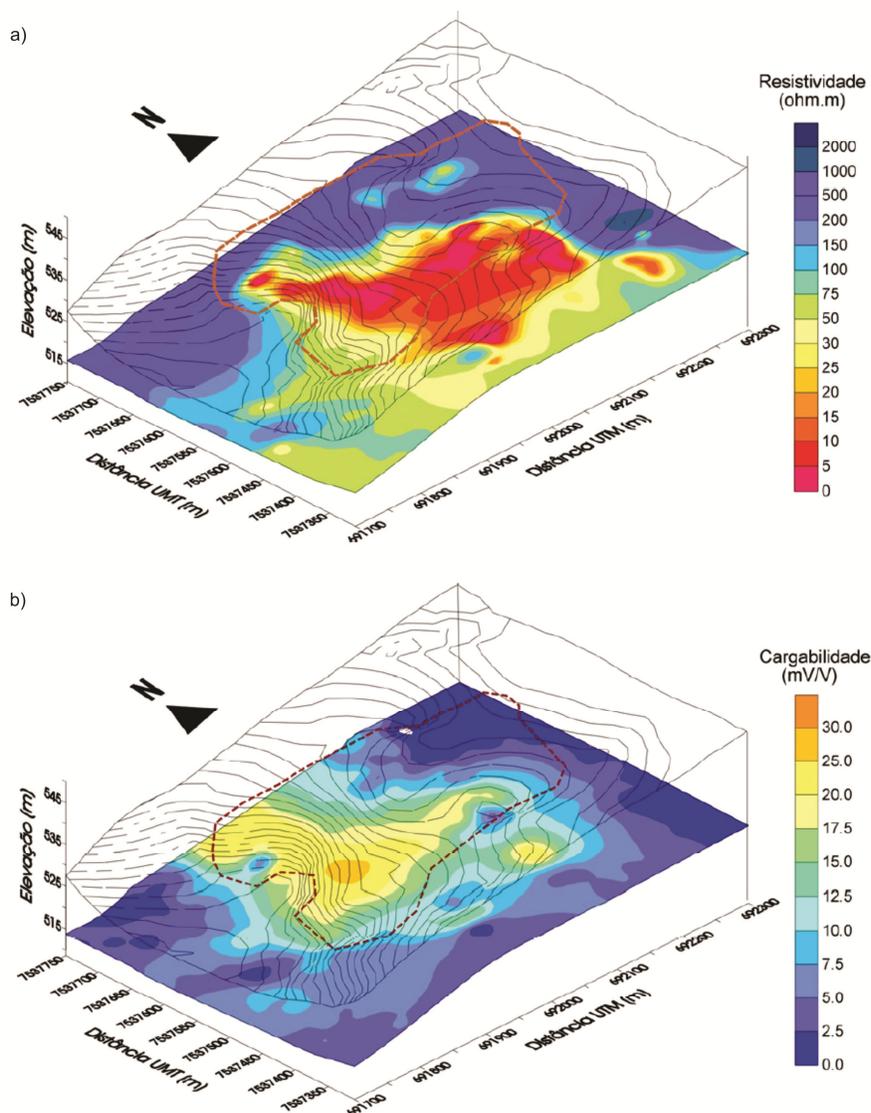
O levantamento geofísico realizado por Lago (op. cit.) permitiu que Elis et al. (2007) construíssem mapas de resistividade e cargabilidade da área do aterro em diferentes profundidades. A **Figura 3.2a** mostra o mapa de resistividade na profundidade de 10 m (acima da zona saturada na maior parte), onde é possível observar uma grande anomalia condutiva dentro dos limites do aterro (valores abaixo de 25 ohm.m) e os materiais naturais nas laterais, de maior resistividade (acima de 75 ohm.m). Observa-se também uma anomalia condutiva que se desenvolve no sentido oeste-noroeste, onde a zona saturada torna-se mais rasa, que pode estar associada a formação de uma pluma de contaminação originada pela disposição dos resíduos, uma vez que está a jusante do fluxo subterrâneo. A **Figura 3.2b** mostra o mapa

de cargabilidade na profundidade de 10 m, onde é possível observar uma anomalia com altos valores de cargabilidade dentro dos limites do aterro, que se deve à presença de materiais polarizáveis no corpo de resíduos. Segundo Elis et al. (2007) a zona com baixos valores de cargabilidade (menores que 5 mV/V) na mesma posição da anomalia de baixa resistividade pode refletir uma maior concentração de contaminantes nessa região, inibindo a polarização devido a maior concentração de sais.



**Figura 3.1:** Mapa topográfico da área do aterro com a localização dos poços de monitoramento, sondagens CPT, CPTU e RCPTU, SEV, caminhamentos elétricos, malha 3D e amostragem de solo.

Elis et al. (op. cit.) identificaram o sentido preferencial do fluxo local, representado pela diminuição de resistividade, desenvolvendo-se principalmente de leste para oeste. Os valores de cargabilidade mais elevados foram registrados dentro dos limites do aterro. Todavia, os autores observaram uma diminuição dos valores de cargabilidade fora do corpo de resíduos, no sentido do fluxo subterrâneo, novamente sugerindo a presença de uma pluma de contaminação evoluindo nesse sentido.

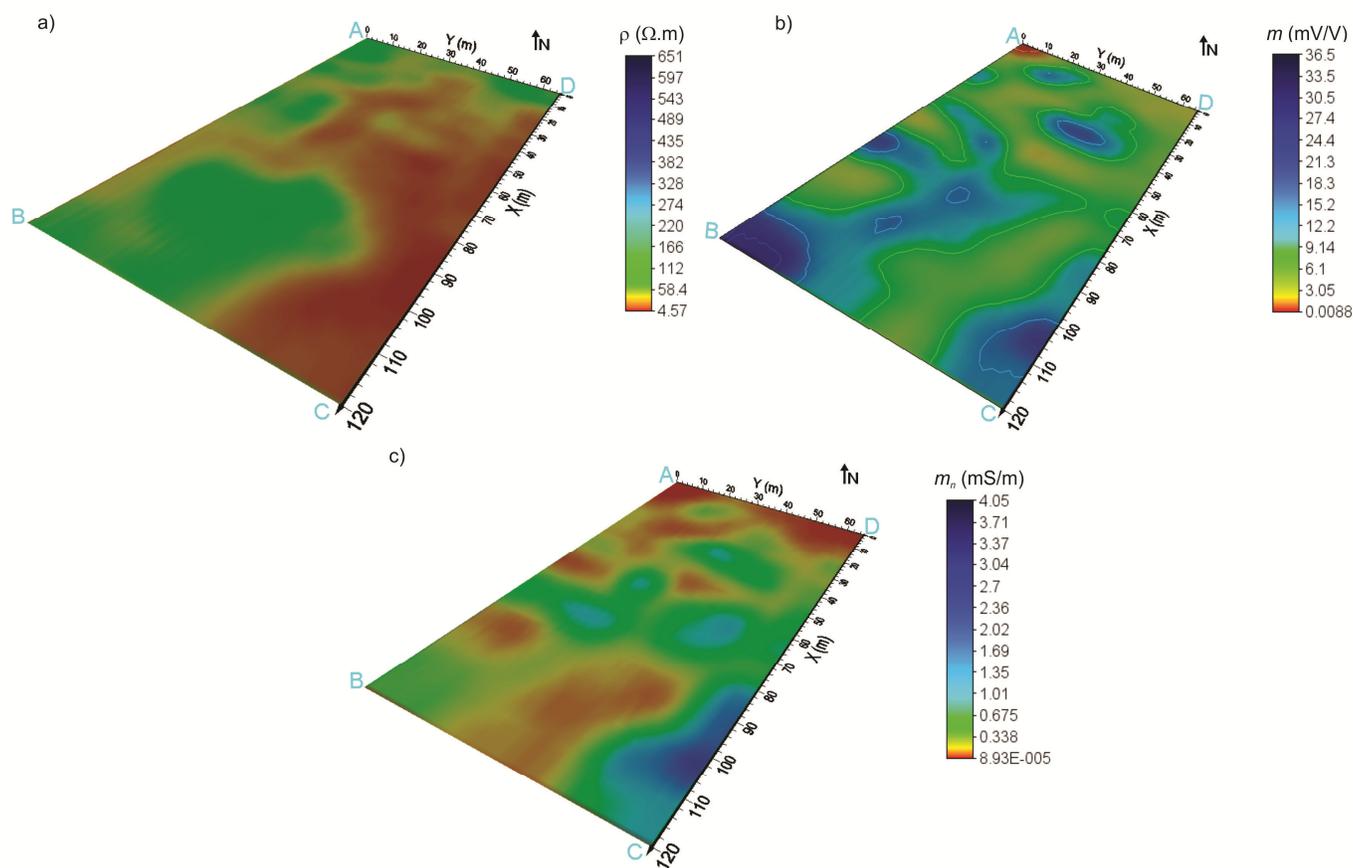


**Figura 3.2:** Distribuição de a) resistividade e b) cargabilidade na profundidade teórica de 10 m. Observa-se uma anomalia condutiva dentro dos limites do aterro (valores abaixo de 25 ohm.m) que se desenvolve no sentido oeste-noroeste, onde a zona saturada torna-se mais rasa. Altos valores de cargabilidade são observados dentro dos limites do aterro e uma zona com baixos valores de cargabilidade (menores que 5 mV/V) ocorre na mesma posição da anomalia de baixa resistividade (modificado de Elis et al., 2007).

A localização do levantamento realizado por Ustra (2008) é mostrada na **Figura 3.1**, como uma malha 3D. A **Figura 3.3** apresenta os modelos de resistividade, cargabilidade  $m$  e cargabilidade normalizada  $m_n$  (calculada usando os valores resultantes da inversão) na profundidade de aproximadamente 10 m, que encontra-se na zona saturada. O modelo geológico obtido por esse levantamento é apresentado e discutido com mais detalhe no trabalho de Ustra et al. (2012) (Apêndice B).

O modelo de resistividade obtido para a região à jusante dos resíduos (**Figura 3.3a**) mostra valores inferiores a 100 ohm.m na profundidade aproximada de 10 m, que representam a zona saturada.

Observa-se uma anomalia condutiva originada no aterro ( $\rho < 20$  ohm.m), que se alonga no sentido predominante do fluxo subterrâneo (leste-noroeste), interpretada como a pluma de contaminação. Na zona saturada os valores de cargabilidade mais altos acompanham a direção do fluxo subterrâneo (**Figura 3.3b**) e valores de cargabilidade acima de 33 mV/V fora da zona preenchida com resíduos foram interpretados como uma pluma de contaminação em estágio incipiente, com baixa concentração de sais dissolvidos. Apesar de geralmente associar-se baixas cargabilidade a plumas de contaminação inorgânicas (de alta salinidade), os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com Griffiths et al. (1981), que observou um aumento da polarização com a salinidade, na faixa de condutividade coincidente com as condutividades medidas nos poços a jusante dos resíduos. O sentido do fluxo subterrâneo também é marcado pelo aumento da cargabilidade normalizada ( $m_n > 0,3$  mS/m) dentro da zona saturada, como mostra a **Figura 3.3c**.



**Figura 3.3:** Modelos de distribuição de a) resistividade, b)  $m$  e c)  $m_n$  na profundidade de 10 m, a jusante do Aterro de Resíduos Sólidos Urbanos de Bauru. Observa-se uma anomalia condutiva originada no aterro ( $\rho < 20$  ohm.m), que se alonga no sentido predominante do fluxo subterrâneo (leste-noroeste), interpretada como a pluma de contaminação. Na zona saturada os valores de cargabilidade mais altos ( $m > 33$  mV/V) acompanham a direção do fluxo subterrâneo, que também é marcado pelo aumento da cargabilidade normalizada ( $m_n > 0,3$  mS/m) dentro da zona saturada.

Ustra et. al. (2012) sugerem que o aumento de  $m_n$  fora do corpo de resíduos seja resultado da presença de uma pluma de contaminação. Essa interpretação é suportada pelo estudo de Viezzoli e Cull (2005), que ao investigarem um caso de cunha salina, sugeriram que em um ambiente salino,  $m_n$  é intensificada em zonas ricas em argila. No presente estudo, a região imageada apresenta uma distribuição homogênea do teor de argila, e não existe uma área relativamente rica em argila. Embora a salinidade medida na água subterrânea da área seja bem menor do que no caso estudado por Viezzoli e Cull (2005), o aumento da salinidade pode realçar a presença das argilas, aumentando o efeito IP em zonas de maior salinidade, isto é, a pluma de contaminação.

A **Figura 3.4** apresenta uma tentativa de delineamento da pluma de contaminação do aterro de resíduos sólidos urbanos de Bauru, com base em alguns parâmetros físico-químicos analisados por Mondelli (2008). Embora essa representação seja limitada, devido ao pequeno número de poços de monitoramento existentes na área e sua distribuição, os mapas apresentados na **Figura 3.4** apresentam de forma qualitativa o desenvolvimento da pluma de contaminação do aterro.

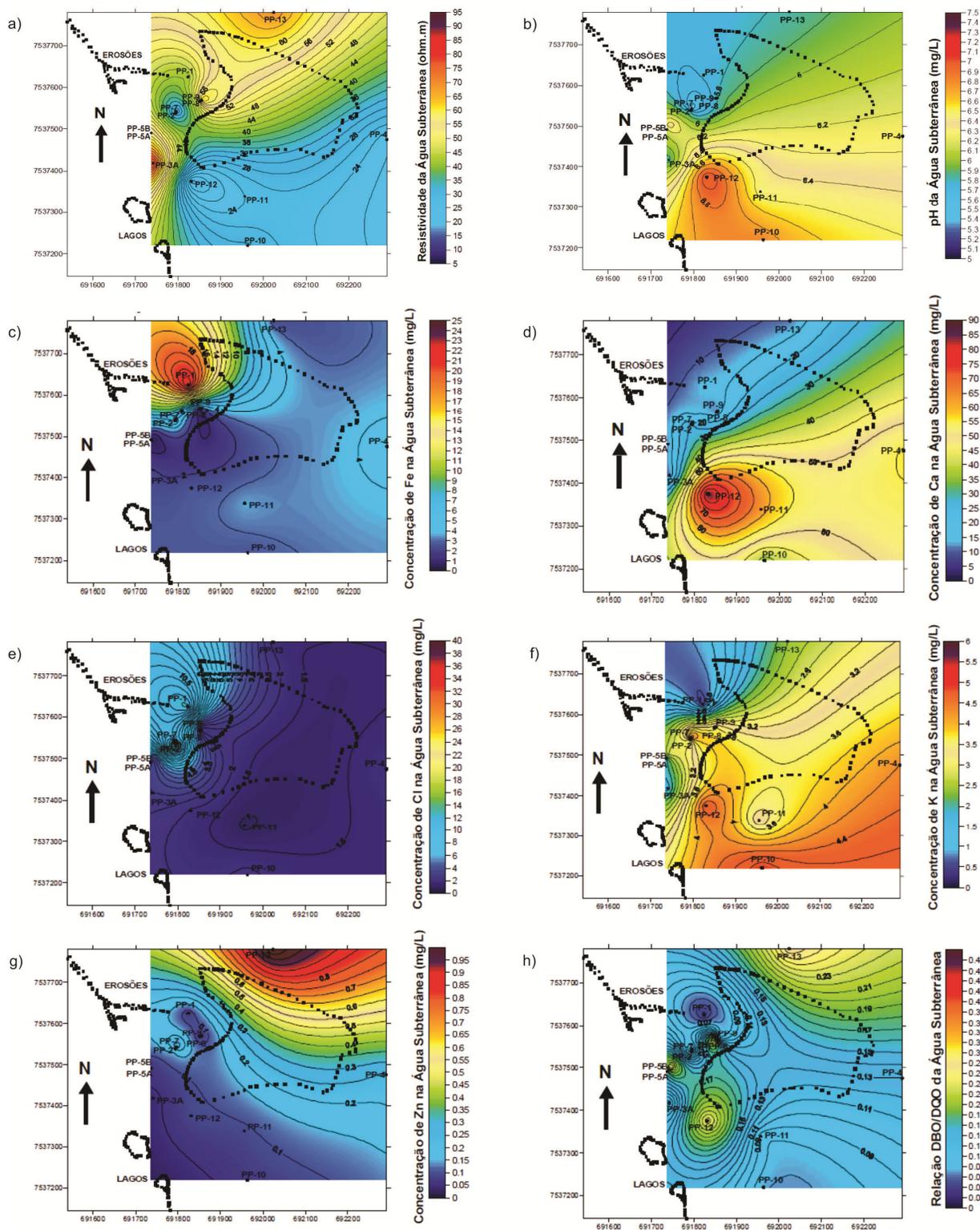
Verificam-se baixos valores de resistividade ao sul e oeste do corpo de resíduos (**Figura 3.4a**). A **Figura 3.4b** mostra que os valores de pH são menores ao noroeste do aterro, na região em que existe alto teor de ferro (**Figura 3.4c**) e aumentam gradualmente na direção sul. Os valores de pH mais elevados encontrados a sudoeste do aterro podem estar sendo influenciados pela maior presença de carbonatos (**Figura 3.4d**) no aquífero nessa região. Mondelli (2008) não descarta a hipótese de haver contaminação do aquífero para  $\text{pH} > 6,5$ , valor considerado natural do aquífero com carbonatos. De acordo Mondelli (op. cit.), os solos mais evoluídos do arenito local tendem a apresentar óxidos e hidróxidos de ferro (goetita- $\text{FeO}(\text{OH})$  e hematita- $\text{Fe}_2\text{OH}_3$ ) e pH mais ácido, enquanto os menos evoluídos tendem a apresentar carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e pH mais básico. Contudo, verifica-se que a posição do poço PP-13, ao norte, apresenta as mesmas características geológicas dos poços construídos ao sul do aterro, e não apresenta concentração de cálcio tão elevada e nem de ferro. A autora sugere que a presença de cálcio em regiões de pH elevado podem representar a presença da pluma de contaminação, que também possui elevadas concentrações de quase todos os íons. A **Figura 3.4e** apresenta as concentrações de cloretos ( $\text{Cl}^-$ ), íon caracterizado como traçador e presente em grande quantidade no chorume. Observa-se que as maiores concentrações de  $\text{Cl}^-$  encontram-se a jusante, no sentido do fluxo subterrâneo, assim como o Fe, presente em grandes concentrações no solo de alteração e no colúvio. O potássio ( $\text{K}^+$ ) também tende a se concentrar à jusante do fluxo subterrâneo do aterro (**Figura 3.4f**). A presença de zinco (Zn) em menores concentrações à jusante do fluxo subterrâneo na última campanha pode comprovar a presença da pluma

de contaminação nessa região do aterro (**Figura 3.4g**). A distribuição da razão DBO/DQO<sup>7</sup> mostrada na **Figura 3.4h** é influenciada não apenas pela presença dos resíduos, mas também pelas lagoas de tratamento de chorume, que tiveram diferentes localizações ao longo do tempo de operação do aterro. A deposição de resíduos hospitalares ao sul do aterro também constitui outra fonte de contaminação. Segundo Mondelli (op. cit.) um efluente será mais biodegradável quanto maior for sua relação DBO/DQO, de modo que a relação DBO/DQO do chorume diminui com sua idade *in situ*, devido à decomposição do mesmo.

As maiores de concentrações de quase todos os parâmetros estudados a oeste do aterro comprovam a presença da pluma de contaminação evoluindo nesse sentido, que já havia sido sugerida pelos ensaios geofísicos 2D e 3D e detectada pelos ensaios de piezocone de resistividade e coleta de amostras de água e solo. Baixos valores de resistividade, seguidos de elevados valores de pH, Ca<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> e da relação DBO/DQO, sugerem o espalhamento da pluma a sul-sudoeste do aterro, assim como a influência dos resíduos hospitalares presentes nessa mesma região. As baixas concentrações de Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> nessa região do aterro podem estar relacionadas com a elevada dispersão e mobilidade dos mesmos à montante do fluxo subterrâneo (MONDELLI, 2008).

---

<sup>7</sup> A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é a parcela de matéria orgânica pouco susceptível à decomposição por ação microbiana e susceptível à oxidação, enquanto que a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) representa a parcela de matéria orgânica de um efluente susceptível à decomposição por ação microbiana, nas condições ambientais (MONDELLI, 2008).



**Figura 3.4:** Distribuição de parâmetros físico-químicos medidos na água coletada nos poços de monitoramento: a) resistividade elétrica, b) pH, concentração de c) Fe, d) Ca, e) Cl, f) K, g) Zn e h) relação DBO/DQO. O aumento das concentrações de quase todos os parâmetros a oeste do aterro comprovam a presença da pluma de contaminação evoluindo nesse sentido. Baixos valores de resistividade e elevados valores de pH, Ca<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> e da relação DBO/DQO, sugerem o espalhamento de uma pluma de contaminação a sul-sudoeste do aterro (modificado de Mondelli, 2008).

### 3.3 Estudo da resposta IP de amostras contaminadas por choro

#### 3.3.1 Coleta das amostras e procedimento experimental

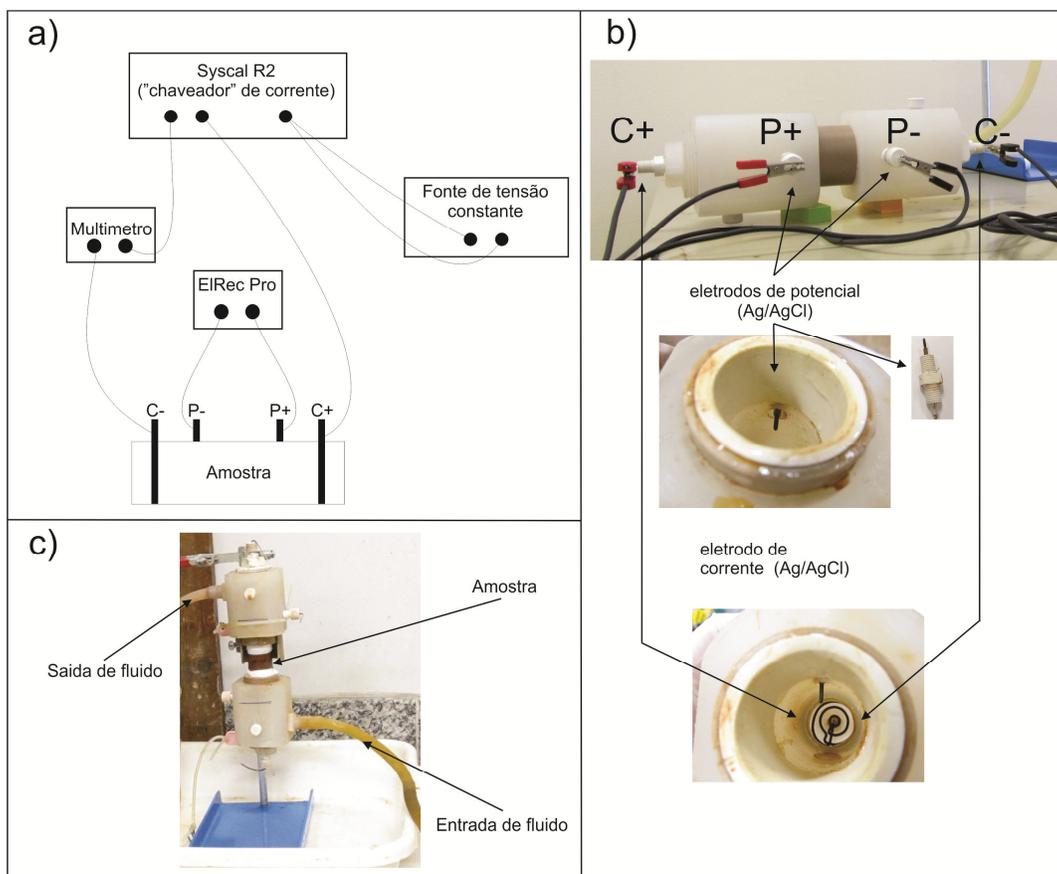
Para o estudo da sensibilidade do efeito IP a concentração de choro, amostras de solo foram coletadas em torno do aterro (até 4 m de profundidade), cujas localizações são mostradas na **Figura 3.1**. Não foi possível coletar amostras além de 1 m de profundidade no ponto B4, porque o solo se tornou bastante compacto. A **Figura 3.5** mostra o procedimento realizado para a coleta das amostras, que consistiu em perfurar o solo com um trado e ao atingir profundidades determinadas, um tubo cilíndrico (*liner*) era inserido no furo juntamente com o trado, de forma a coletar amostras de solo não deformadas. Após a coleta, as amostras foram armazenadas em um *freezer*, a uma temperatura próxima de 0° C.



**Figura 3.5:** a) Perfuração do solo com o trado e b) amostra coletada com o *liner*.

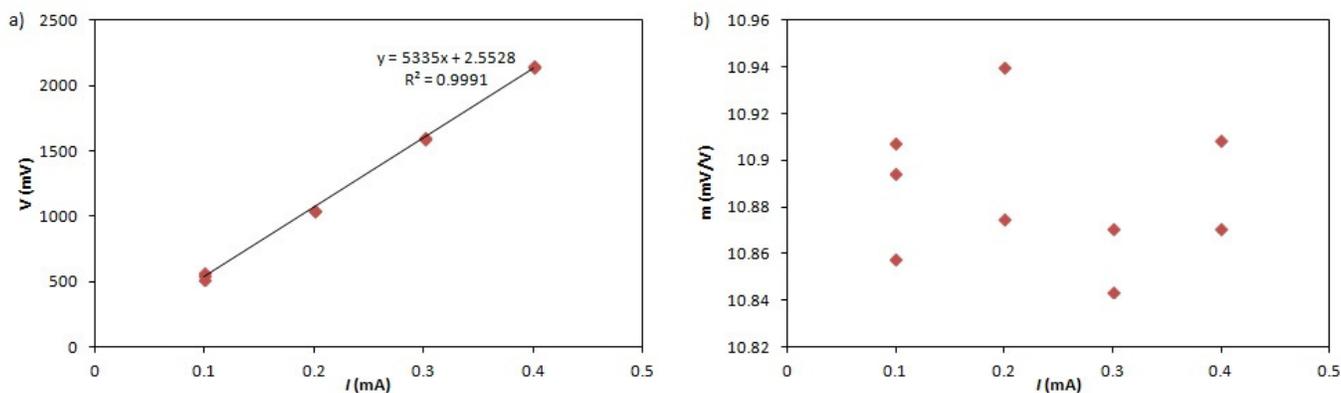
Para as medições das propriedades elétricas em laboratório, o equipamento Syscal R2 foi alimentado por uma fonte de tensão constante, trabalhando como um “chaveador” de corrente, conectado em série a um multímetro e aos eletrodos de corrente. O equipamento ElRec Pro foi utilizado para as leituras de potencial. Inicialmente a cargabilidade foi registrada utilizando o modo logarítmico, com 4 janelas de medição de potencial após o corte de corrente, em um período entre 280 e 1740 milissegundos. Para as amostras de alta condutividade, quando o sinal IP decai muito rapidamente, utilizou-se o modo Cole-Cole, com 20 janelas de medição de potencial após o corte de corrente, em um período entre 40 a 1850 ms. Eletrodos de Ag-AgCl em forma de espiral foram utilizados para a injeção de corrente na base e topo das amostras, e eletrodos de fios de Ag-AgCl posicionados na parte do porta-amostras preenchido com o fluido de saturação foram utilizados para as medições de potencial. A camada de AgCl que recobre

a prata foi obtida através de eletrodeposição, segundo o procedimento utilizado por Silva (2011)<sup>8</sup>. O aparato experimental é mostrado nas **Figuras 3.6a e b**. As medidas de potencial foram submetidas a variações de intensidade da corrente elétrica, de modo a observar a repetibilidade dos resultados e de garantir o intervalo da relação de linearidade entre corrente e potencial elétrico. A **Figura 3.7** ilustra a repetibilidade observada nas medições. As medições realizadas em todas as amostras são apresentadas no ANEXO.



**Figura 3.6:** a) Aparato experimental utilizado para a medição da condutividade das amostras coletadas. O equipamento Syscal R2 foi utilizado como “chaveador” de corrente, alimentado por uma fonte de tensão e conectado em série a um multímetro e aos eletrodos de corrente (C- e C+) na amostra. A diferença de potencial entre os eletrodos P- e P+ foi registrada com o equipamento EIRec Pro; b) Porta amostra utilizado, com destaque para os eletrodos de corrente e potencial. As partes que contém os eletrodos são preenchidas pela solução de saturação da amostra. e c) Esquema de saturação e passagem de fluxo na amostra, onde o sentido do fluxo foi de baixo para cima.

<sup>8</sup> As peças de prata pura foram imersas em uma solução de KCl 0,1N e conectadas a uma fonte de corrente contínua. O pólo positivo da fonte foi conectado ao eletrodo de prata e o pólo negativo conectado a um contra-eletrodo (eletrodo de platina, também imerso na solução). Para cada centímetro quadrado a ser recoberto por eletrodeposição, uma corrente de 10 mA foi aplicada ao longo de 4 minutos (Silva, 2011).



**Figura 3.7:** Exemplo da variação de a) potencial elétrico e b) cargabilidade com a variação da corrente elétrica aplicada. As medidas de potencial foram submetidas a variações de intensidade da corrente elétrica, de modo a observar a repetibilidade dos resultados e de garantir o intervalo da relação de linearidade entre corrente e potencial elétrico. Amostra B4, coletada a 1 m de profundidade, saturada por solução não contaminada.

Com os dados de voltagem e corrente, obtém-se a condutividade elétrica

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\kappa R} \quad (3.1).$$

O fator geométrico  $\kappa$  é dado por

$$\kappa = \frac{\pi(d/2)^2}{l} \quad (3.2)$$

onde  $d$  é o diâmetro da seção transversal do fluxo de corrente e  $l$  é a distância entre os eletrodos de potencial.

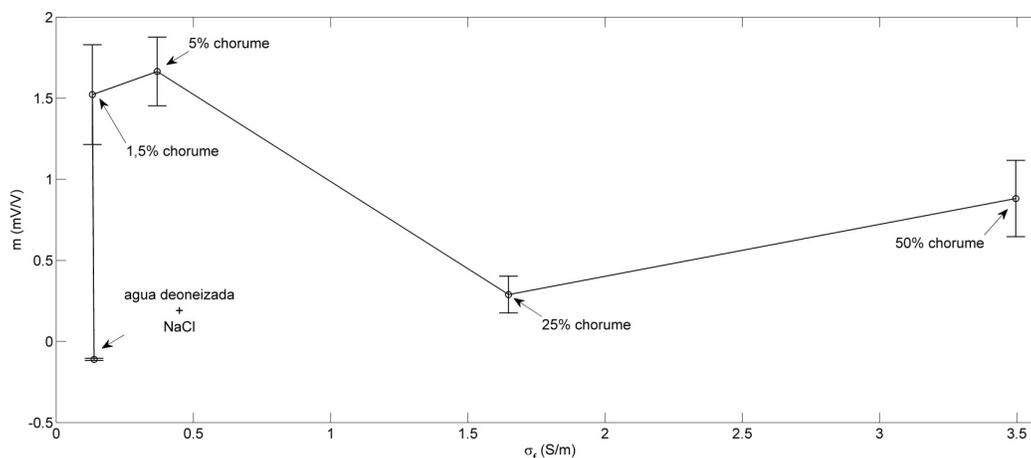
O experimento conduzido consistiu em medir as propriedades elétricas resistividade e cargabilidade das amostras saturadas por soluções de diferentes concentrações de churume e água deoneizada. Para cada solução utilizada, um volume aproximadamente duas vezes maior que o das amostras foi percolado através da mesma, com o objetivo de substituir completamente o líquido nos poros. Cada amostra saturada foi armazenada por pelo menos 3 dias anteriormente as medições, em um recipiente completamente fechado, evitando a evaporação da solução de saturação. O sistema de fluxo de fluido estabelecido é mostrado na **Figura 3.6c**. A **tabela 3.1** apresenta as diferentes concentrações de churume utilizadas e suas respectivas condutividades elétricas. A ordem de saturação das amostras (em % de churume) foi: 0%, 25%, 1,5%, 5% e 50%. A análise química do churume é apresentada no ANEXO.

**Tabela 3.1:** Porcentagem de chorume e condutividade elétrica  $\sigma_f$  das soluções utilizadas na saturação das amostras. Cada amostra foi saturada por todas as soluções listadas.

% chorume	$\sigma_f$ (S/m)
0	0,14
1,5	0,14
5	0,37
25	1,65
50	3,5

### 3.3.2 Medidas de calibração

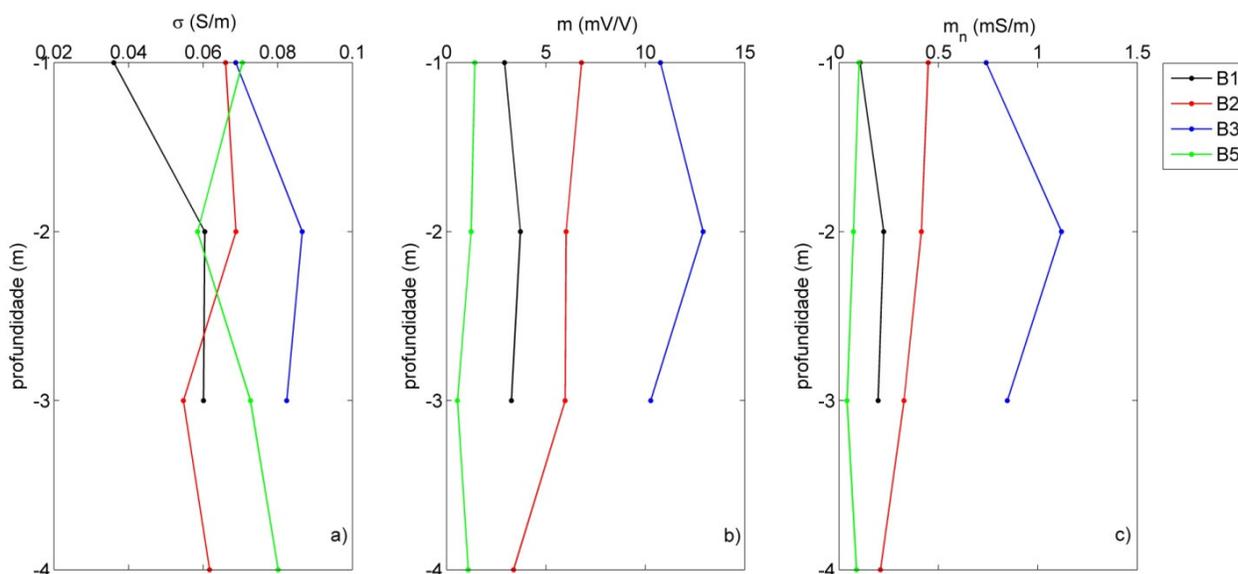
Ao se construir um aparato experimental para a medição de propriedades de polarização de amostras em laboratório, é importante estimar as fontes de erro envolvidas no experimento. Essas fontes de erro podem incluir eletrodos danificados, o próprio porta-amostras e o circuito elétrico representado pelos cabos que conectam os eletrodos. Nesse estudo, a calibração do sistema de aquisição de dados consistiu em medições da resposta IP das soluções usadas para saturar as amostras de solo. A **Figura 3.8** mostra as cargabilidades medidas em função da condutividade das soluções. Como essas soluções não possuem efeito IP, as cargabilidades registradas podem ser consideradas o erro experimental gerado pelo aparato e modo de aquisição de dados utilizado. Com os resultados obtidos por essas medições, considerou-se o valor de 1,5 mV/V como limite de acurácia do experimento, para soluções de aproximadamente 0,14 S/m (1,5% de chorume), e aproximadamente 1 mV/V para soluções de 3,5 S/m (50% de chorume). As barras de erros referem-se ao desvio padrão calculado para cada amostra de calibração, e mostram a precisão das medições. Nota-se que o desvio padrão das medidas de cargabilidade aumentam com o aumento da salinidade da solução de calibração, variando entre 6% em relação a media no caso da solução mais resistiva (não contaminada), até quase 40% para a solução com 25% de chorume.



**Figura 3.8:** Erro de medição associado ao aparato experimental, estimado pela medição da cargabilidade de amostras de água com diferentes concentrações de chorume.

### 3.3.3 Resultados

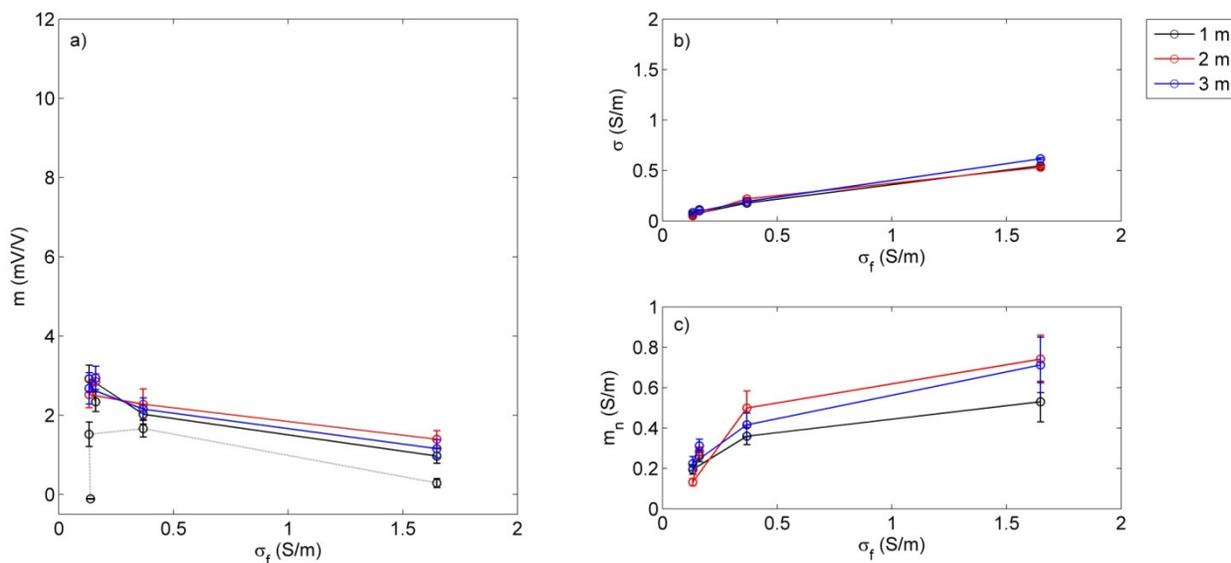
A **Figura 3.9** mostra a distribuição das propriedades elétricas das amostras B1, B2, B3 e B5 saturadas por uma solução de água deionizada e NaCl (concentração de aproximadamente 7,638 g/L (0,09 M),  $\sigma_f = 0,14$  S/m), em função da profundidade. Exceto pela amostra B1 na profundidade de 1 m, a condutividade de todas as amostras encontra-se na faixa de 0,035-0,086 S/m. A cargabilidade  $m$  de cada amostra variou pouco com a profundidade, mas a resposta de cada ponto de amostragem é bastante distinta, sendo aproximadamente 1,5 mV/V em B5, 3 mV/V em B1, 4-6 mV/V em B2 e 10-12 mV/V em B3. A cargabilidade normalizada  $m_n$  é relativamente baixa para B1 (0,2 mS/m) e B5 (0,1 mS/m), intermediária para B2 (0,2-0,45 mS/m) e alta para B3 (0,74-1,12 mS/m).



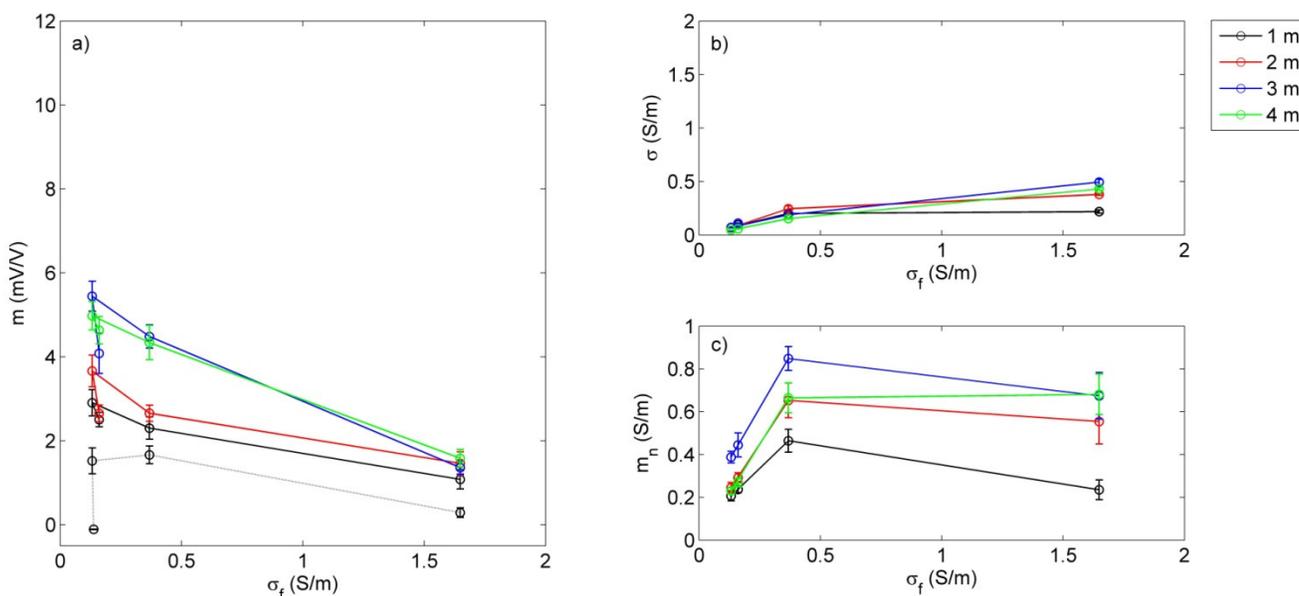
**Figura 3.9:** Resposta IP das amostras saturadas pela solução sem chorume, em função da profundidade: a) condutividade, b) cargabilidade e c) cargabilidade normalizada. As curvas em preto, vermelho, azul e verde representam as medições nas amostras coletadas nos pontos B1, B2, B3 e B5, respectivamente.

As **Figuras 3.10-3.14** mostram a variação das propriedades elétricas de cada amostra com a condutividade do fluido de saturação  $\sigma_f$ . As barras de erro representam o desvio padrão das medidas, que atingiram até 26, 12 e 26% das médias das medições de cargabilidade  $m$ , condutividade  $\sigma$  e cargabilidade normalizada  $m_n$ , respectivamente. Como esperado, a cargabilidade  $m$  de todas as amostras diminuiu com o aumento de  $\sigma_f$ , i.e. a concentração de chorume. Com exceção da amostra B4,  $m$  decaiu praticamente ao nível das medidas de calibração em todas as medições com a solução com 25% de chorume. Novamente como esperado, a condutividade das amostras aumenta com a  $\sigma_f$ . Algumas exceções podem ser observadas em B3 e B5, o que pode ter sido provocado por uma bolha de ar na amostra e/ou até mesmo a

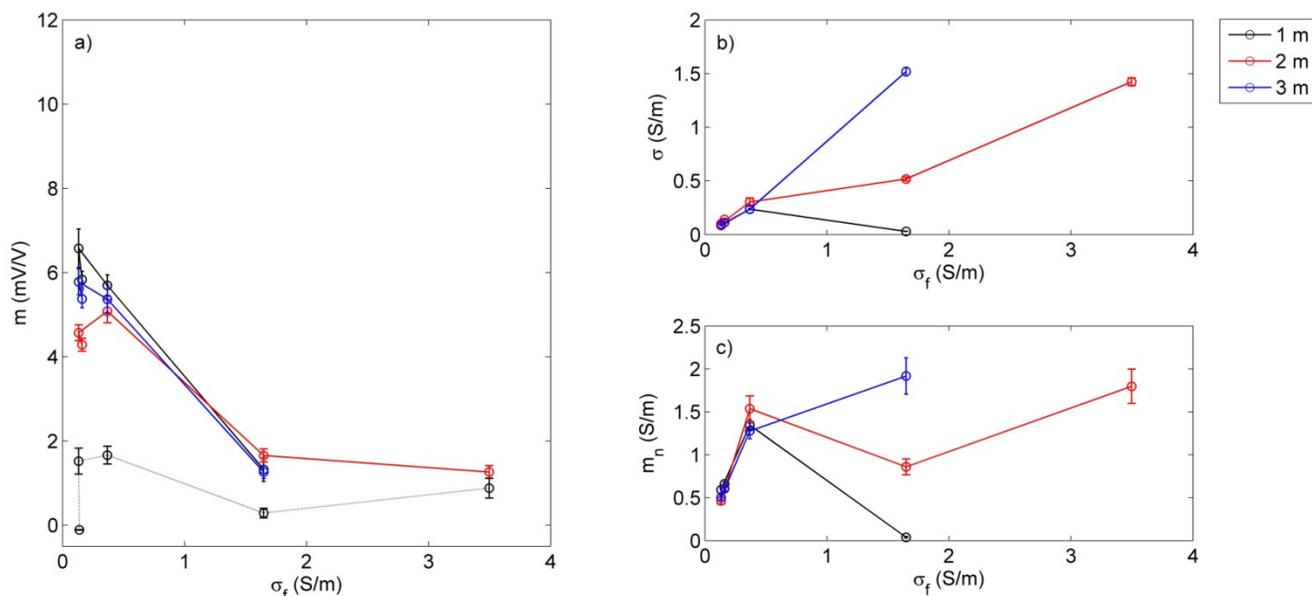
obstrução da amostra, impedindo a troca completa do fluido de saturação. A cargabilidade normalizada  $m_n$  também aumenta com o aumento de  $\sigma_f$ . Entretanto, para as amostras B2 e B4,  $m_n$  parece atingir um pico em 5% de chorume, diminuindo com  $\sigma_f$  após essa salinidade.



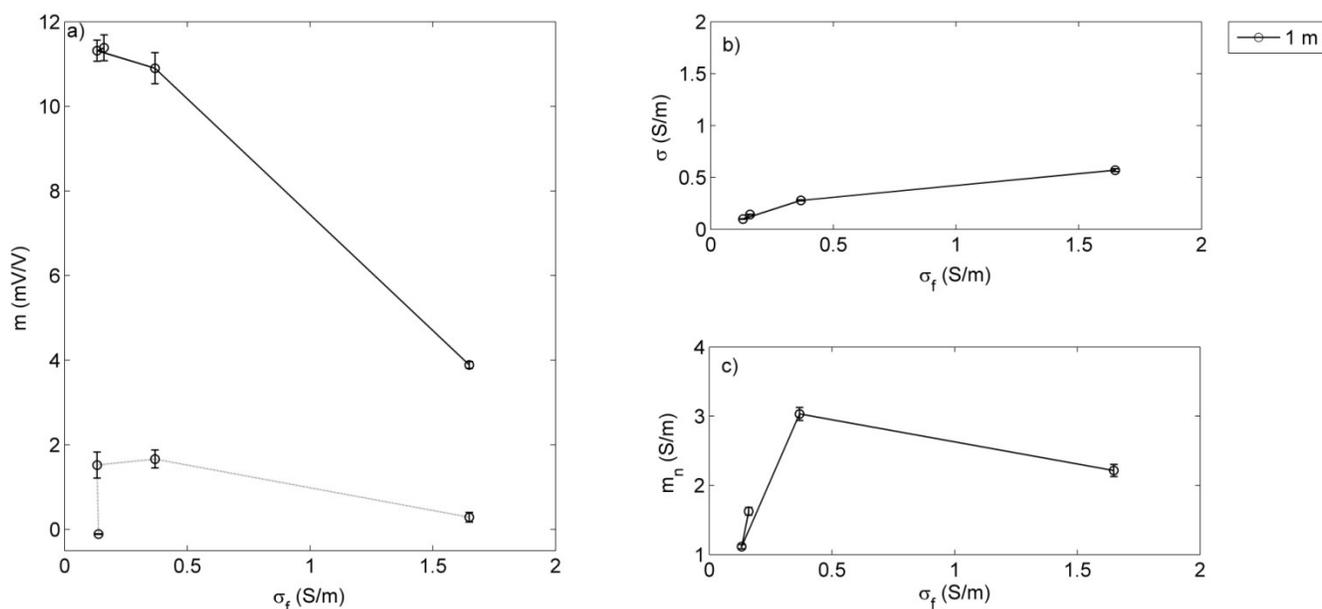
**Figura 3.10:** Resposta IP das amostras B1 em função da condutividade do fluido de saturação  $\sigma_f$ : a) cargabilidade  $m$ , b) condutividade  $\sigma$  e c) cargabilidade normalizada  $m_n$ . As curvas em preto, vermelho e azul são as medições das amostras coletadas nas profundidades de 1, 2 e 3 m, respectivamente. As barras de erro representam o desvio padrão das medidas. A linha pontilhada em a) representa a curva de calibração apresentada na **Figura 3.8**.



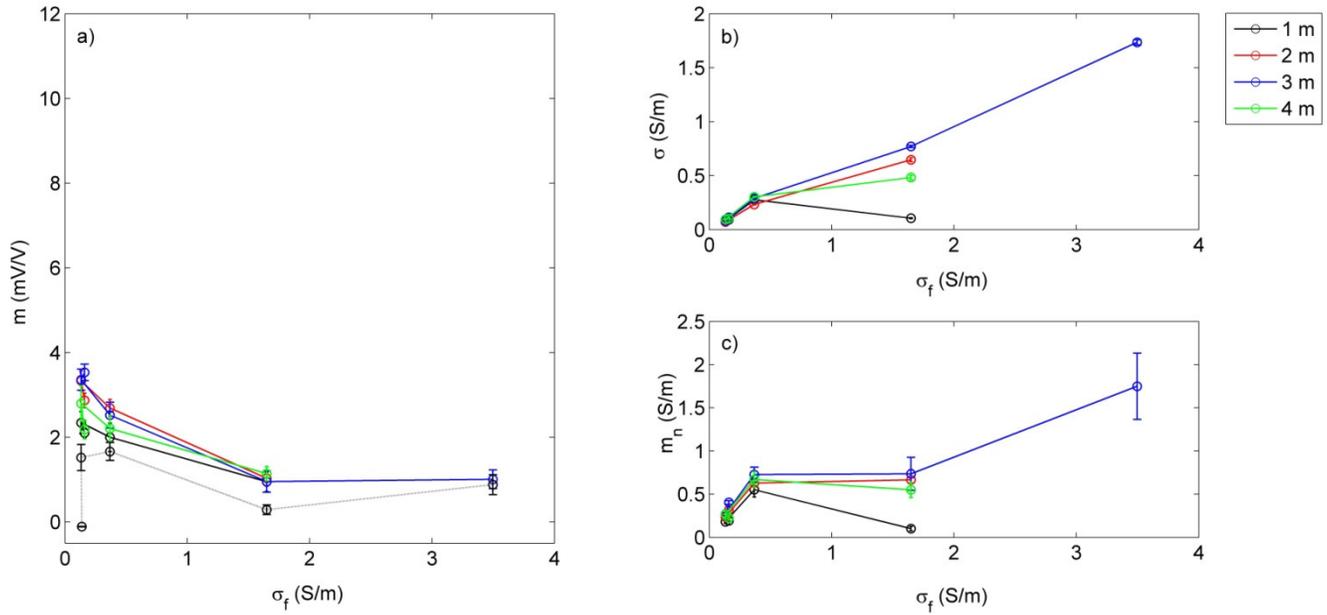
**Figura 3.11:** Resposta IP das amostras B2 em função da condutividade do fluido de saturação  $\sigma_f$ : a) cargabilidade  $m$ , b) condutividade  $\sigma$  e c) cargabilidade normalizada  $m_n$ . As curvas em preto, vermelho, azul e verde são as medições das amostras coletadas nas profundidades de 1, 2, 3 e 4 m, respectivamente. As barras de erro representam o desvio padrão das medidas. A linha pontilhada em a) representa a curva de calibração apresentada na **Figura 3.8**.



**Figura 3.12:** Resposta IP das amostras B3 em função da condutividade do fluido de saturação  $\sigma_f$ : a) cargabilidade  $m$ , b) condutividade  $\sigma$  e c) cargabilidade normalizada  $m_n$ . As curvas em preto, vermelho e azul são as medições das amostras coletadas nas profundidades de 1, 2 e 3 m, respectivamente. As barras de erro representam o desvio padrão das medidas. A linha pontilhada em a) representa a curva de calibração apresentada na **Figura 3.8**.



**Figura 3.13:** Resposta IP das amostras B4 (coletada somente em 1 m de profundidade) em função da condutividade do fluido de saturação  $\sigma_f$ : a) cargabilidade  $m$ , b) condutividade  $\sigma$  e c) cargabilidade normalizada  $m_n$ . As barras de erro representam o desvio padrão das medidas. A linha pontilhada em a) representa a curva de calibração apresentada na **Figura 3.8**.



**Figura 3.14:** Resposta IP das amostras B5 em função da condutividade do fluido de saturação  $\sigma_f$ : a) cargabilidade  $m$ , b) condutividade  $\sigma$  e c) cargabilidade normalizada  $m_n$ . As curvas em preto, vermelho, azul e verde são as medições das amostras coletadas nas profundidades de 1, 2, 3 e 4 m, respectivamente. As barras de erro representam o desvio padrão das medidas. A linha pontilhada em a) representa a curva de calibração apresentada na **Figura 3.8**.

Além dos parâmetros  $\sigma$ ,  $m$  e  $m_n$ , as curvas de decaimento do sinal IP também foram analisadas

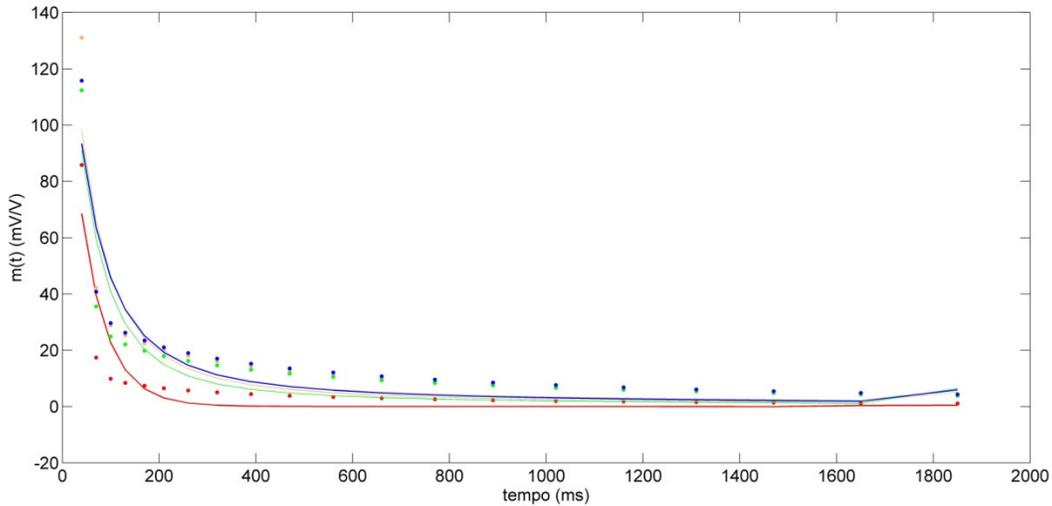
segundo o modelo de decaimento exponencial do tipo  $m(t) = m_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (t/\tau)^{nc}}{\Gamma(1+nc)}$  (eq. (2.7) do capítulo 2).

Utilizou o algoritmo genético (*Genetic Algorithm* – GA)<sup>9</sup> como processo de minimização da diferença entre os valores de cargabilidade instantâneas  $m(t)$  medidos e calculados pelo modelo acima. A **Figura 3.15** mostra um exemplo da qualidade do ajuste obtida pelo processo de minimização.

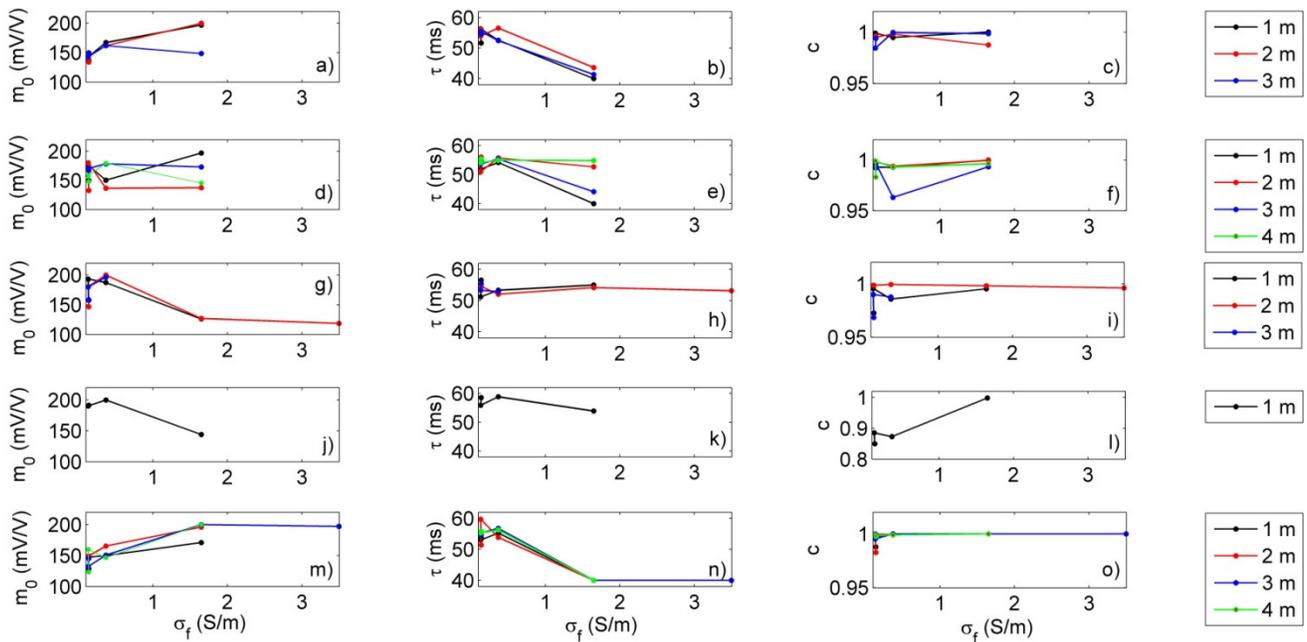
A **Figura 3.16** apresenta os parâmetros  $m_0$ ,  $\tau$  e  $c$  obtidos pelo GA, para as diferentes amostras utilizadas no experimento. De forma geral  $m_0$  aumenta com o aumento de  $\sigma_f$  (% chorume). Entretanto, em diversas amostras, principalmente as amostras B3 e B4,  $\sigma_f$  maiores do que aproximadamente 0,35 S/m parecem atenuar  $m_0$ . Os valores de  $\tau$  diminuem com o aumento de  $\sigma_f$ , variando na faixa 40-60 msec, exceto pelos ajustes das curvas de decaimento registrados para as amostras B3 e B4, que resultaram em uma faixa de variação mais estreita, aproximadamente entre 51 e 56 msec para B3 e entre 54 e 59 msec

<sup>9</sup> O GA é um método de busca e otimização que simula o processo de seleção natural da evolução biológica das espécies. Os GAs operam com uma população de soluções potenciais, aplicando o princípio de sobrevivência do melhor ajuste dos dados. Em cada geração, um novo conjunto de aproximações é criado pelo processo de seleção individual, de acordo com o nível de ajuste e reprodução dos dados, através de operadores que simulam a genética natural. Esse processo leva a evolução de uma população de indivíduos melhor adaptados ao ambiente do que seus descendentes, assim como na adaptação natural (CHIPPERFIELD e FLEMING, 1995).

para B4. Os valores obtidos para parâmetro  $c$  foram próximos de 1 em quase todas as amostras, exceto a amostra B4, cujos valores de  $c$  foram inferiores a 0,9 (para  $\sigma_f < 0,35$  S/m).



**Figura 3.15:** Exemplo do ajuste dos dados observados (pontos) e calculados (linha cheia). Amostra B4, coletada a 1 m de profundidade. As cores azul, verde, laranja e vermelho representam as amostras saturadas pelas soluções com 0, 1,5, 5 e 25% de choro, respectivamente.



**Figura 3.16:** Variação do parâmetros  $m_0$ ,  $\tau$  e  $c$  obtidos com o ajuste das curvas de decaimento  $m(t)$  ao modelo de Pelton et al. (1978), em função de  $\sigma_f$ . Os gráficos a-c, d-f, g-i, j-l e m-o são referentes aos pontos de amostragem de solo B1, B2, B3, B4 e B5, respectivamente. As curvas em preto, vermelho, azul e verde são as medições das amostras coletadas nas profundidades de 1, 2, 3 e 4 m, respectivamente, de cada ponto de amostragem.

Ao final do experimento, algumas amostras foram analisadas em relação ao teor de argila e mineralogia da fração argilosa (obtida com difração de raios-X). A **tabela 3.2** apresenta os teores de argila aproximados conhecidos ou obtidos para cada local de amostragem de solo e a mineralogia da fração argilosa. A fração argilosa de todas as amostras analisadas é composta principalmente pelos argilominerais caulinita e illita. Entretanto, o teor de argila obtido para as diferentes amostras apresentou grande variação em torno do aterro, de 10 a 40%. Os espectros de difração de raios-X (DR-X) estão apresentados no ANEXO.

**Tabela 3.2:** Composição argilosa aproximada das amostras coletadas em torno do Aterro de Resíduos Sólidos Urbanos de Bauru.

Local	Teor de argila (%)	Mineralogia da fração argilosa
B1	15 a 20	Caulinita e Illita
B2	25	Caulinita e Illita
B3	10 a 25**	Caulinita e Illita
B5	20-40	Caulinita e Illita

\*\* MONDELLI (2008)

### 3.4 Discussão

Esse capítulo relata um experimento controlado que teve o objetivo de estudar a sensibilidade do efeito IP ao grau de contaminação de amostras coletadas em um aterro de resíduos urbanos. Medidas de calibração foram importantes para inferir a acurácia dos registros de cargabilidade, estabelecido em aproximadamente 1,5 mV/V. Os resultados obtidos pelas medidas de calibração provavelmente são resultantes das diferenças de mobilidade entre os íons que compõem as soluções de saturação. O modo de aquisição utilizado (Cole-Cole) mede a curva de decaimento da cargabilidade desde os primeiros instantes, sendo possível que, nesse período, tenha sido capturada a volta dos íons ao seu estado de equilíbrio após o distúrbio gerado pela corrente elétrica. O sinal gerado por esse efeito, que não se deve a formação de dupla camada elétrica ou de membrana seletora de íons, pode ser considerado o ruído experimental, que aumenta com a concentração de sais na solução. O desvio padrão calculado para as cargabilidades mostram que a precisão das medições dessa propriedade diminui com o aumento da condutividade da amostra.

De modo geral, as medidas realizadas com as amostras saturadas pela solução não contaminada mostram que  $\sigma$  não distingue significativamente as amostras B1, B2 e B5. Por outro lado, a resposta IP

( $m$  e  $m_n$ ) é claramente distinta para cada amostra. Os pontos de amostragem B1 e B2, localizados a oeste do aterro, a jusante do fluxo subterrâneo apresentam uma resposta elétrica relativamente similar, quando saturadas pela solução não contaminada (**Figura 3.9**). A distribuição de  $\sigma$  com a profundidade varia entre 0,039 e 0,07 S/m, e apesar de ser menor para esses dois pontos não é claramente distinta das demais amostras. Os parâmetros de polarização  $m$  e  $m_n$  podem ser considerados intermediários para as amostras B1 e B2 e suas distribuições com a profundidade são relativamente distintas, se comparadas com as demais amostras. O efeito IP ( $m$  e  $m_n$ ) é mais alto em B2 do que em B1. Uma possível explicação para esse aumento de  $m$  e  $m_n$  é a distribuição do teor de argila das amostras, maior em B2 (25%) do que em B1 (15 - 20%). Esse resultado está de acordo com os resultados de Slater e Lesmes (2002), que não observaram nenhuma correlação da resistividade de amostras argilosas com o teor de argila, enquanto que esse último apresentou boa correlação com  $m_n$ . O aumento da resposta IP com o teor de argila é explicado pelo aumento da capacidade de troca catiônica dos argilominerais disseminados, como proposto por Vinegar e Waxman (1984).

As amostra do ponto B3, localizadas a sul do aterro, apresentaram maiores valores de  $\sigma$ ,  $m$  e  $m_n$  em relação as demais amostras, quando saturadas pela solução não contaminada (**Figura 3.9**). Análises realizadas por Mondelli (2008) em amostras de solo coletadas na região de B3 mostram que o solo deste local é composto por areia media (25%), areia fina (52,5%), silte (17,5%), argila (5%), finos (28,4%) e  $\text{CaCO}_3$  (5%), sendo classificado como areia fina siltosa. A autora não registra a ocorrência de  $\text{CaCO}_3$  em outras área em torno do aterro e atribui os elevados valores de pH,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  e da relação DBO/DQO (**Figura 3.5**) a presença de uma pluma de contaminação, gerada pela disposição dos resíduos hospitalares. A elevada concentração de cálcio deve-se a adição de Cal ao local. Acredita-se com isso, que as respostas IP das amostras B3 podem estar sendo geradas pela presença de carbonato de cálcio. Wu et al. (2010) atribuem o aumento do efeito IP observado durante a fase de precipitação de calcita ao aumento da área superficial total, devido ao acúmulo de partículas bem distribuídas de calcita. Segundo os autores, a resposta IP da calcita é gerada pela dupla camada elétrica desses cristais.

As amostra do ponto B5, localizadas a leste dos resíduos, a montante do fluxo subterrâneo, apresentaram valores intermediários de  $\sigma$  e baixos valores de  $m$  e  $m_n$  em relação as demais amostras, quando saturadas pela solução não contaminada (**Figura 3.9**). As propriedades elétricas registradas para as amostras B5 provavelmente devem-se ao solo residual menos evoluído do arenito Bauru encontrado no local. Mondelli (2008) e Lago (2004) também registraram baixas resistividades elétricas no local. Embora o teor de argila das amostras B5 variem consideravelmente, na faixa entre 20 e 40%, nenhuma variação

significativa foi observada no seu efeito IP. Isso mostra que o teor de argila não é um fator dominante na resposta IP dessas amostras.

A adição de chorume à solução de saturação das amostras, em diferentes proporções, mostra a resposta elétrica das amostras em função do grau de contaminação. As medições com as amostras saturadas pela solução não contaminada foram seguidas pelas medições com 25% de chorume, e então com 1,5% de chorume. O fato das propriedades elétricas medidas com a solução não contaminada e com 1,5% de chorume (mesma  $\sigma_f$ ) terem sido reproduzidas em todas as amostras comprova que o sistema de troca do fluido de saturação foi bem sucedido. Como era esperado, a condutividade das amostras aumenta com a  $\sigma_f$ . A cargabilidade  $m$  de todas as amostras (exceto por B4) diminuiu com o aumento de  $\sigma_f$ , decaindo praticamente ao nível das medidas de calibração em 25% de chorume.  $m$  diminui com  $\sigma_f$  em B4, até  $\sim 5$  mV/V, bem acima do nível das medidas de calibração. Mondelli (op. cit) reporta valores de capacidade de troca catiônica (CTC = 45 meq/100g de argila) e superfície específica (SE = 9 m<sup>2</sup>/g) bem maiores para amostras coletadas próxima de B4 em relação a amostras coletadas em outros locais do aterro. O alto efeito IP observado para B4 provavelmente deve-se aos altos valores de CTC e SE. A condutividade normalizada  $m_n$  segue o padrão observado em  $\sigma$ , aumentando com o aumento de  $\sigma_f$ .  $m_n$  parece atingir um pico em 5% de chorume para as amostras B2 e B4  $m_n$ , diminuindo com  $\sigma_f$  após essa salinidade, possivelmente indicando um limite de detecção das propriedades de polarização da amostra, antes que o sinal diminua ao nível do ruído experimental.

O ajuste das curvas de decaimento IP representam uma tentativa de se obter parâmetros adicionais que possam auxiliar a interpretação dos resultados obtidos com o experimento realizado. Os resultados desse procedimento mostram o efeito da concentração do contaminante (i.e.,  $\sigma_f$ ) no ajuste das curvas de decaimento IP. O aumento de  $m_0$  com o grau de contaminação sugere o aumento da concentração de elementos polarizáveis, assim como a diminuição de  $m_0$  com o grau de contaminação sugere a diminuição da concentração desses elementos, como é o caso das amostras B3 e B4. O parâmetro  $\tau$ , relacionado ao tamanho dos elementos polarizáveis, diminui com  $\sigma_f$ , sugerindo que, para altos graus de contaminação, a atenuação da resposta IP pode induzir a uma estimativa equivocada dos tamanhos dos grãos, obtido por esse procedimento. A pequena variação observada nos valores de  $c$  sugerem que a influência desse parâmetro nas curvas de decaimento IP seja mascarada pela influência da salinidade, ocultando seu efeito.

Através desse procedimento, seria possível obter uma estimativa da distribuição dos tamanhos dos grãos que compoem as amostras, pela relação entre  $\tau$  e o diâmetro do grão (eq. (2.14) do capítulo 2) e pelo valor de  $c$ , relacionado a largura da distribuição dos tamanhos dos grãos de cada amostra. Entretanto, não foi possível obter tal estimativa, uma vez que o coeficiente de difusão dos íons na camada de Stern é

desconhecido para o chorume. Além disso, a proximidade dos valores de  $\tau$  e  $c$  para todas as amostras novamente sugere que a salinidade exerça uma influência dominante nas curvas.

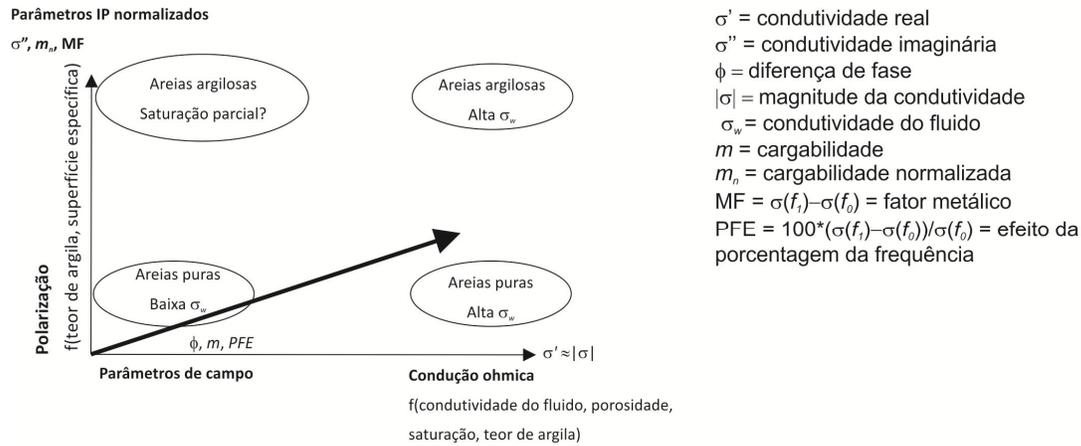
Neste estudo, foi possível observar diferenças sutis entre as propriedades medidas  $m$  e  $m_n$  entre amostras coletadas em diferentes locais do aterro que podem ter sido geradas por diferenças na distribuição do teor de argila. Embora existam na literatura diversos estudos sobre o efeito do teor de argila na resposta IP, nenhum desses estudos utiliza os teores de argila encontrados no Brasil, que facilmente atingem 50%. Com isso, pergunta-se: Quão atenuada é a resposta IP com o aumento da salinidade de solos argilosos? Quão intensificada é a resposta IP com o aumento do teor de argila de amostras saturadas por soluções salinas? Qual das duas variáveis, salinidade ou teor de argila exerce maior efeito nos parâmetros de polarização? O capítulo a seguir relata a tentativa de responder essas questões.

#### 4 EFEITO DA SALINIDADE E DO TEOR DE ARGILA NA RESPOSTA IP

O potencial de detecção e mapeamento de argilas através do método IP vem sendo amplamente relatado na literatura (KLEIN e SILL (1982), SLATER e SANDBERG (2000), BRANDES (2005), SLATER et al. (2006)). A dependência da cargabilidade com o teor de argila e condutividade eletrolítica torna o método IP mais vantajoso em relação a medidas convencionais de condutividade elétrica. Em regiões costeiras por exemplo, a condutividade de uma zona argilosa pode ser indistinguível de uma zona salina arenosa (BRANDES, op. cit.).

Klein e Sill (op. cit.) mediram a resistividade complexa de amostras compostas por misturas de esferas de vidro e argila (caulim e bentonita). No estudo, o teor de argila variou entre 1 e 12 % do peso total da amostra seca e a condutividade da solução de saturação variou na faixa entre aproximadamente 0,05 a 1 S/m. Os autores observaram um aumento da constante de decaimento  $\tau$  com o aumento do tamanho dos grãos das esferas de vidro, indicando que esse parâmetro é mais sensível aos tamanhos dos grãos maiores, em relação aos tamanhos das partículas de argila. As medições de resistividade revelaram uma dependência não linear com a condutividade da solução de saturação, indicando a contribuição da argila para a condutividade das misturas. A cargabilidade,  $m$ , aumentou de forma aparentemente linear com o teor de argila até aproximadamente 6 a 8%, e então permanece praticamente estável.

Slater e Lesmes (2002) realizaram medições em laboratório e em campo, com o objetivo de determinar a dependência dos parâmetros IP com a salinidade e o teor de argila. Os experimentos em laboratório ilustraram a forte correlação da cargabilidade com a resistividade, que depende de salinidade, porosidade, saturação e concentração de argila. A cargabilidade normalizada mostrou-se independente da resistividade das amostras e proporcional a condutividade em quadratura, e por isso pode ser diretamente relacionada a processos de polarização. No estudo de campo, os autores puderam distinguir zonas ricas e pobres em argila, através de dados de condutividade e cargabilidade normalizada aparentes. Os autores sugerem que a utilização da cargabilidade normalizada aparente pode auxiliar na detecção de variações do teor de argila, salinidade e possivelmente concentração dos contaminantes. A **Figura 4.1** apresenta o modelo conceitual das relações entre os parâmetros IP e salinidade e teor de argila, elaborado pelos autores. O modelo ilustra como os parâmetros IP normalizados devem auxiliar na distinção entre o efeito da salinidade e do teor de argila. Areias pobres em argilas apresentam baixa  $m_n$  enquanto que areias argilosas apresentam alta  $m_n$ . Segundo os autores, o efeito da argila na resposta IP é dominante em relação ao efeito da salinidade.



**Figura 4.1:** Relação conceitual entre parâmetros IP, condutividade do fluido e teor de argila. Areias puras apresentam baixa polarização, enquanto areias argilosas apresentam alta polarização. Os efeitos da argila dominam os efeitos da salinidade na polarização do meio. Se uma quantidade suficiente de água estiver disponível para estabelecer uma superfície eletroquímica nos grãos, os parâmetros de polarização devem ser relativamente insensíveis aos efeitos de saturação parcial (modificado de Slater e Lesmes 2002).

Esses trabalhos demonstram o potencial do método IP como uma ferramenta para a detecção e mapeamento de regiões com diferentes teores de argila. Entretanto nenhum experimento controlado utilizou grandes concentrações de argilas como as encontradas na área investigada apresentada no capítulo anterior. Esse capítulo apresenta uma extensão dos experimentos de Klein & Sill (op. cit.) para altos teores de argila e uma ampla faixa de condutividade do fluido de saturação. Esse estudo considera a sensibilidade dos parâmetros IP medidos no domínio do tempo aos parâmetros teor de argila e condutividade do fluido de saturação e a viabilidade do uso desses parâmetros em investigações geofísicas de solos argilosos. Os experimentos apresentados a seguir constituem um esforço para o entendimento do efeito conjunto do teor de argila e salinidade na resposta IP, um problema frequentemente encontrado em estudos ambientais realizados no Brasil, a exemplo do estudo apresentado no capítulo 3, em um aterro de resíduos.

## 4.1 Experimento controlado

### 4.1.1 Preparo das amostras e aquisição de dados

Dois conjuntos de amostras foram preparadas para esse experimento: uma mistura composta por esferas de vidro e diferentes concentrações de argila caulim (5, 10 e 20% do peso total da amostra seca) e bentonita (5, 10, 20 e 40% do peso total da amostra seca). Embora as argilas utilizadas não tenham sido

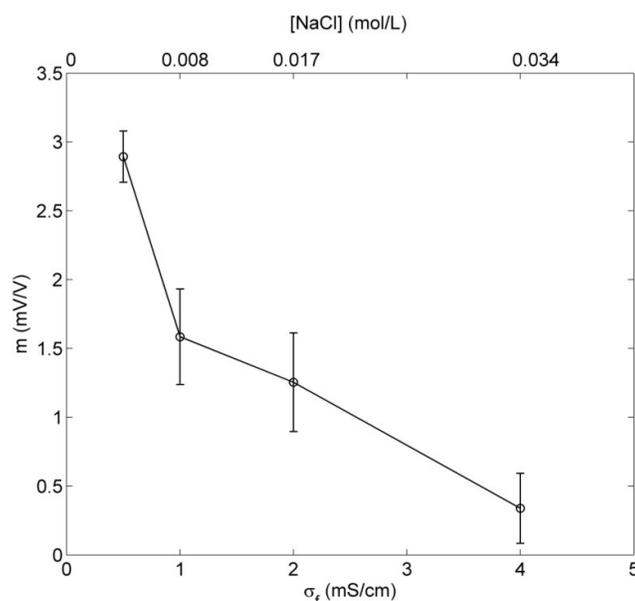
analisadas em suas mineralogias, assumiu-se que caulinita e montmorilonita sejam os principais argilominerais que constituem as argilas caulim e bentonita, respectivamente. Amostras dessas misturas foram coletadas em tubos de acrílico com diâmetro de 2,5 cm e comprimento de 7 cm e saturadas por soluções de água deionizada e NaCl em diferentes concentrações (0,004, 0,008, 0,017 e 0,034 mol/L, correspondente a condutividades elétricas de 500, 1000, 2000 e 4000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) pelo procedimento conhecido como *dry packing*. Nesse procedimento a mistura é colocada no porta-amostras (cilindro de acrílico) aos poucos, e o porta-amostra é lentamente inserido em um compartimento contendo o fluido de saturação, de modo que a saturação ocorra de baixo para cima. As medições IP foram realizadas pelo menos 24h após o preparo, e durante esse período as amostras saturadas foram armazenadas em um compartimento fechado, preenchido pelo fluido de saturação para manter a saturação, promover condições de equilíbrio e prevenir que o fluido de saturação secasse e/ou fosse drenado através da amostra. Para as medições IP, as amostras foram colocadas no aparato experimental e um fluxo do fluido de saturação foi estabelecido para promover a saturação completa da amostra e garantir bom contato elétrico com os eletrodos. Não houve troca do fluido de saturação das amostras, de modo que, para cada mistura de esfera de vidro e argila, quatro réplicas foram preparadas, sendo que cada uma foi saturada por uma solução de diferente salinidade.

O aparato experimental utilizado foi o mesmo utilizado nas medições IP em laboratório descrito no capítulo anterior. A cargabilidade foi registrada utilizando o modo Cole-Cole, com 20 janelas de medição de potencial após o corte de corrente, resultando em um período de aquisição entre 40 a 1850 ms. As medidas de potencial foram repetidas para diferentes valores de corrente elétrica, de modo a observar a repetibilidade dos resultados e de garantir o intervalo da relação de linearidade entre corrente e potencial elétrico. Todas as medições de potencial e cargabilidade são apresentadas no ANEXO.

#### 4.1.2 Medidas de calibração

Nesse estudo, a calibração do sistema de aquisição de dados consistiu em medidas IP de amostras de água com diferentes concentrações de NaCl (o fluido de saturação usado no estudo), simulando as faixas de condutividades das amostras exploradas no trabalho. A calibração do sistema de aquisição de dados consistiu em medições da resposta IP das soluções usadas para saturar as amostras de solo. A **Figura 4.2** mostra as cargabilidades medidas para as diferentes amostras de calibração. Como essas soluções não possuem efeito IP, as cargabilidades registradas podem ser consideradas o erro experimental gerado pelo aparato e modo de aquisição de dados utilizado.

O erro associado a cada medida de calibração foi considerado como sendo o desvio padrão de nove medições da mesma amostra, com diferentes intensidades de corrente, que por sua vez, também foram repetidas. Enquanto a cargabilidade das amostras de calibração diminuem com a condutividade elétrica o desvio padrão das medidas aumenta (de  $2,9 \pm 0,2$  mV/V para  $\sigma_f = 0,5$  mS/cm até  $0,34 \pm 0,25$  mV/V para  $\sigma_f = 4$  mS/cm). A alta cargabilidade observada em 0,005 M NaCl provavelmente se deve a diferença na mobilidade iônica entre os íons  $\text{Na}^+$  (0,682) e  $\text{Cl}^-$  (1,0388)<sup>10</sup>. O aumento do desvio padrão das medições com a salinidade, provavelmente se deve ao limite da acurácia do aparato experimental. Considerou-se o valor de 3,2 mV/V como o limite de acurácia do experimento para soluções de 0,5 mS/cm e 0,6 mV/V para soluções com 4 mS/cm.



**Figura 4.2:** Erro de medição associado ao aparato experimental, estimado pela medição da cargabilidade de amostras de água com diferentes concentrações de NaCl.

## 4.2 Resultados

A **Figura 4.3** apresenta a variação da resposta IP com o teor de caulim, para diferentes salinidades. As barras de erro representam o desvio padrão das medidas. Enquanto o desvio padrão das medições varia segundo uma distribuição normal<sup>11</sup> em torno de 2,6% da média nas medidas de condutividade  $\sigma_0$ , atinge valores entre aproximadamente 15 e 25 % da média para as medidas de cargabilidade  $m$  e cargabilidade normalizada  $m_n$ .  $\sigma_0$  (**Figura 4.3b**) aumenta com o teor de argila, e é tão maior quanto maior a condutividade do fluido de saturação (0,03 – 0,2 S/m), como esperado. A

<sup>10</sup> Mobilidade iônica relativa ao cátion  $\text{K}^+$  (Bockris e Reddy 1973).

<sup>11</sup> Verificado por análise estatística com intervalo de confiança de 95%.

diminuição de  $\sigma_0$  observada em 10% de argila e  $\sigma_f = 4\text{mS/cm}$  pode ser atribuída a algum problema de contato elétrico do sistema de medição, ou até à presença de alguma bolha próxima a um dos eletrodos de potencial. Os valores de  $m$  dessas amostras (**Figura 4.3a**) são baixos (1 – 2 mV/V), estando próximos as medidas de calibração. Embora a forma da variação da cargabilidade com o teor de argila não esteja clara,  $m$  parece aumentar com o teor de argila até um valor aproximadamente constante. As curvas de  $m_n$  (**Figura 4.3c**) no entanto, teve mais sucesso na distinção das curvas das amostras saturadas por diferentes soluções, cujos valores medidos variaram entre  $3 \times 10^{-5}$  e  $3 \times 10^{-4}$  mS/m.

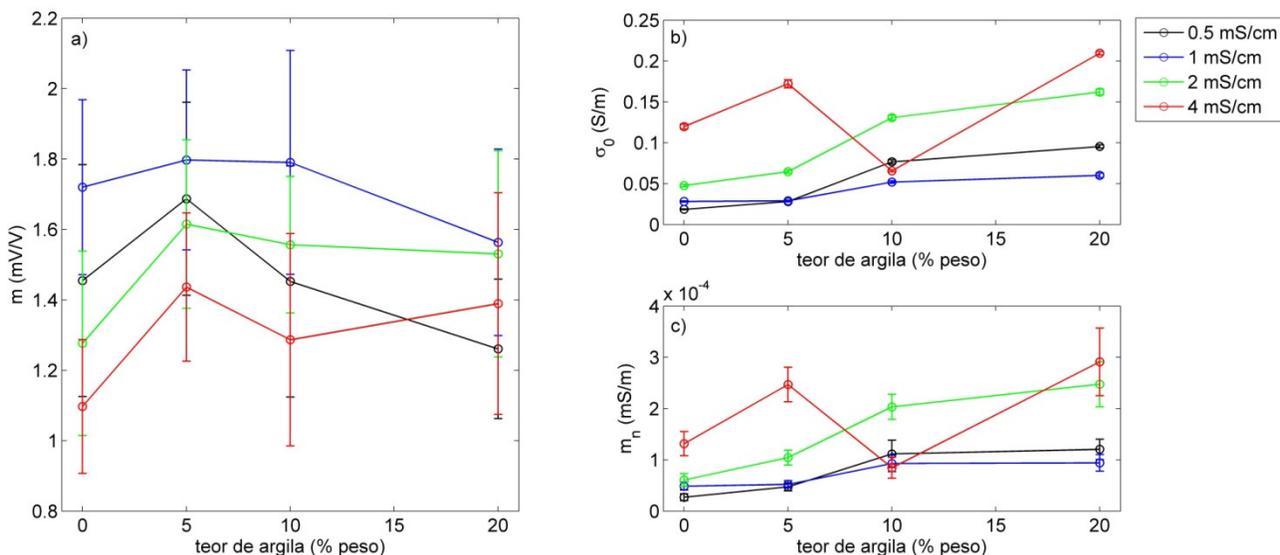
A **Figura 4.4** apresenta a variação da resposta IP com o teor de bentonita, para diferentes salinidades. O desvio padrão das medições varia segundo uma distribuição normal<sup>12</sup> em torno de 2% da média nas medidas de  $\sigma_0$ , e atinge valores altos para as medidas de  $m$  e  $m_n$  (23 e 24% da média, respectivamente) nas amostras sem nenhum teor de argila. O desvio padrão das medidas de  $m$  e  $m_n$  nas amostras com bentonita variou segundo uma distribuição normal<sup>13</sup> em torno de 4,5 e 5% nas medições de  $m$  e  $m_n$ , respectivamente.  $\sigma_0$  (**Figura 4.4b**) novamente aumenta com a adição de argila (0,02 – 0,4 S/m). Entretanto parece alcançar um limite aproximadamente estável acima da concentração de 5%, com exceção das amostras saturadas pelo fluido de maior salinidade (4 mS/cm), cujas condutividades permanecem aumentando com o teor de argila. Os valores de  $m$  medidos nessas amostras (**Figura 4.4a**) são bem maiores do que os medidos nas misturas com caulim, atingindo aproximadamente 6 até 10 mV/V após a adição de bentonita. De modo geral é possível distinguir as quatro curvas representativas das quatro salinidades utilizadas no fluido de saturação, que obedecem o mesmo padrão, aumentando com o teor de argila e atingindo um máximo em 10%, e diminuindo a partir dessa concentração. A curva de  $m_n$  (**Figura 4.4c**) parte de um mesmo ponto para todas as quatro salinidades utilizadas ( $3 \times 10^{-5}$  mS/m). Com a adição de bentonita, as quatro curvas são facilmente distintas, sendo os maiores valores observados para as maiores salinidades utilizadas (até  $3 \times 10^{-3}$  mS/m). As quatro curvas apresentam o mesmo padrão de variação com o teor de argila, onde  $m_n$  aumenta com sua concentração até 10%, quando atinge um valor praticamente estável.

A **Figura 4.5** apresenta a variação da resposta IP com a condutividade do fluido de saturação  $\sigma_f$ , para diferentes teores de caulim. Como era esperado,  $\sigma_0$  (**Figura 4.5b**) aumenta com o aumento de  $\sigma_f$  e é consistentemente maior quanto maior o teor de argila. De modo geral, os valores de  $m$  (**Figura 4.5a**) são baixos e não apresentam nenhuma correlação clara com  $\sigma_f$ . Exceto pelas amostras saturadas pela solução

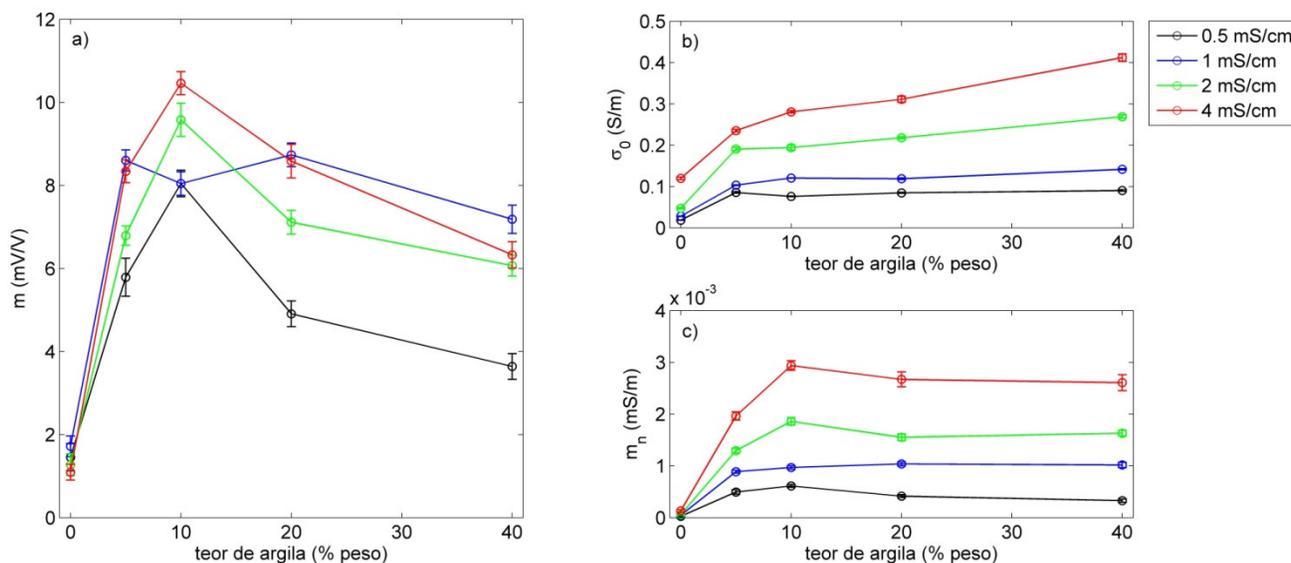
<sup>12</sup> Verificado por análise estatística com intervalo de confiança de 95%.

<sup>13</sup> Verificado por análise estatística com intervalo de confiança de 95%.

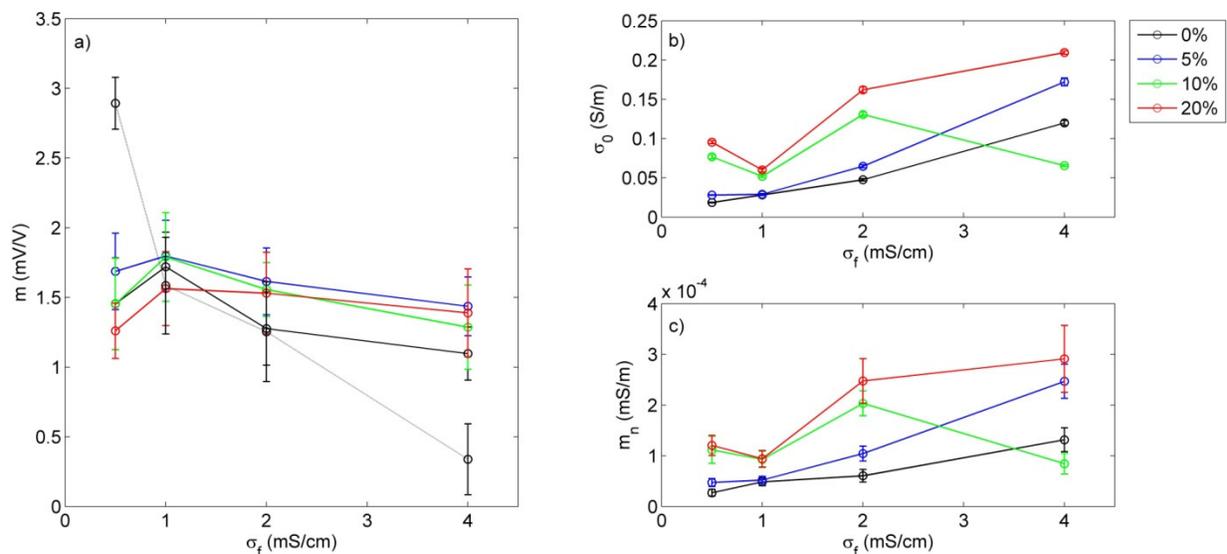
de  $\sigma_f = 4$  mS/cm, os valores de  $m$  variam dentro da faixa de variação das medidas de calibração. De modo geral,  $m_n$  (Figura 4.5c) aumenta com  $\sigma_f$ .



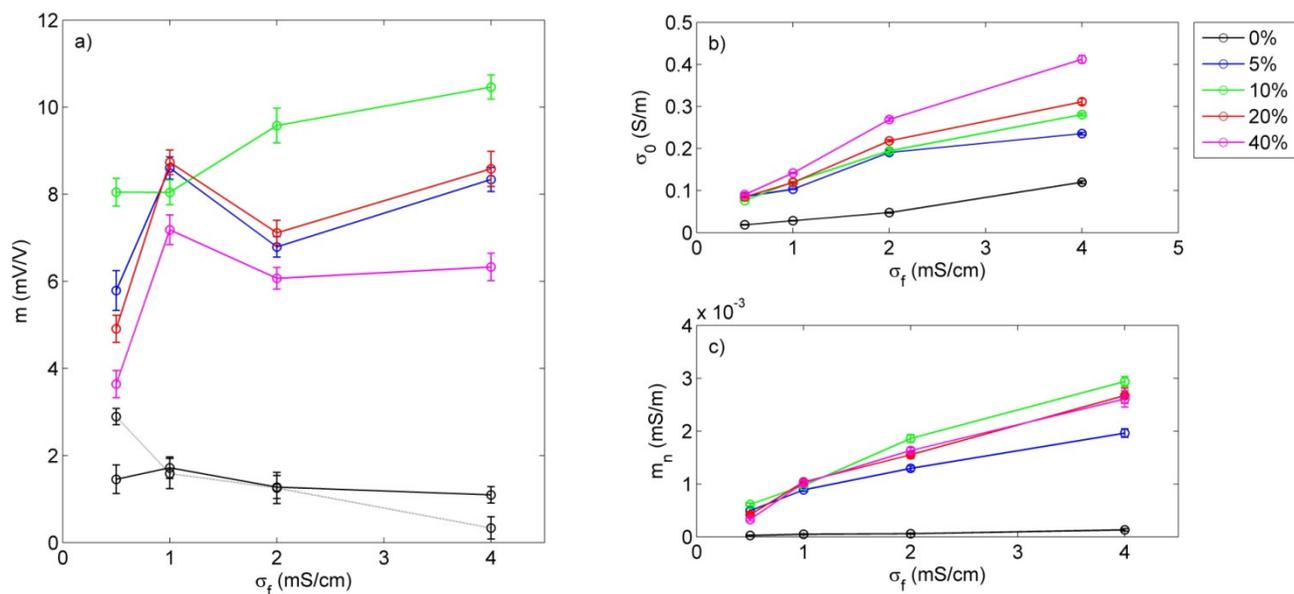
**Figura 4.3:** Variação da resposta IP com o teor de caulim: a) cargabilidade  $m$ , b) condutividade  $\sigma$  e c) cargabilidade normalizada  $m_n$ . As curvas em preto, azul, verde e vermelho são as medições das amostras saturadas pelas soluções onde  $\sigma_f=0,5, 1, 2$  e  $4$  mS/cm, respectivamente. As barras de erro representam o desvio padrão das medidas.



**Figura 4.4:** Variação da resposta IP com o teor de bentonita: a) cargabilidade  $m$ , b) condutividade  $\sigma$  e c) cargabilidade normalizada  $m_n$ . As curvas em preto, azul, verde e vermelho são as medições das amostras saturadas pelas soluções onde  $\sigma_f=0,5, 1, 2$  e  $4$  mS/cm, respectivamente. As barras de erro representam o desvio padrão das medidas.



**Figura 4.5:** Variação da resposta IP com a condutividade do fluido de saturação  $\sigma_f$ , para as misturas com caulim: a) cargabilidade  $m$ , a linha pontilhada representa a curva de calibração apresentada na **Figura 4.2**, b) condutividade  $\sigma$  e c) cargabilidade normalizada  $m_n$ . As curvas em preto, azul, verde e vermelho são as medições das amostras com 0%, 5%, 10% e 20% de argila, respectivamente. As barras de erro representam o desvio padrão das medidas.



**Figura 4.6:** Variação da resposta IP com a condutividade do fluido de saturação  $\sigma_f$ , para as misturas com bentonita: a) cargabilidade  $m$ , a linha pontilhada representa a curva de calibração apresentada na **Figura 4.2**, b) condutividade  $\sigma$  e c) cargabilidade normalizada  $m_n$ . As curvas em preto, azul, verde e vermelho são as medições das amostras com 0%, 5%, 10% e 20% de argila, respectivamente. As barras de erro representam o desvio padrão das medidas.

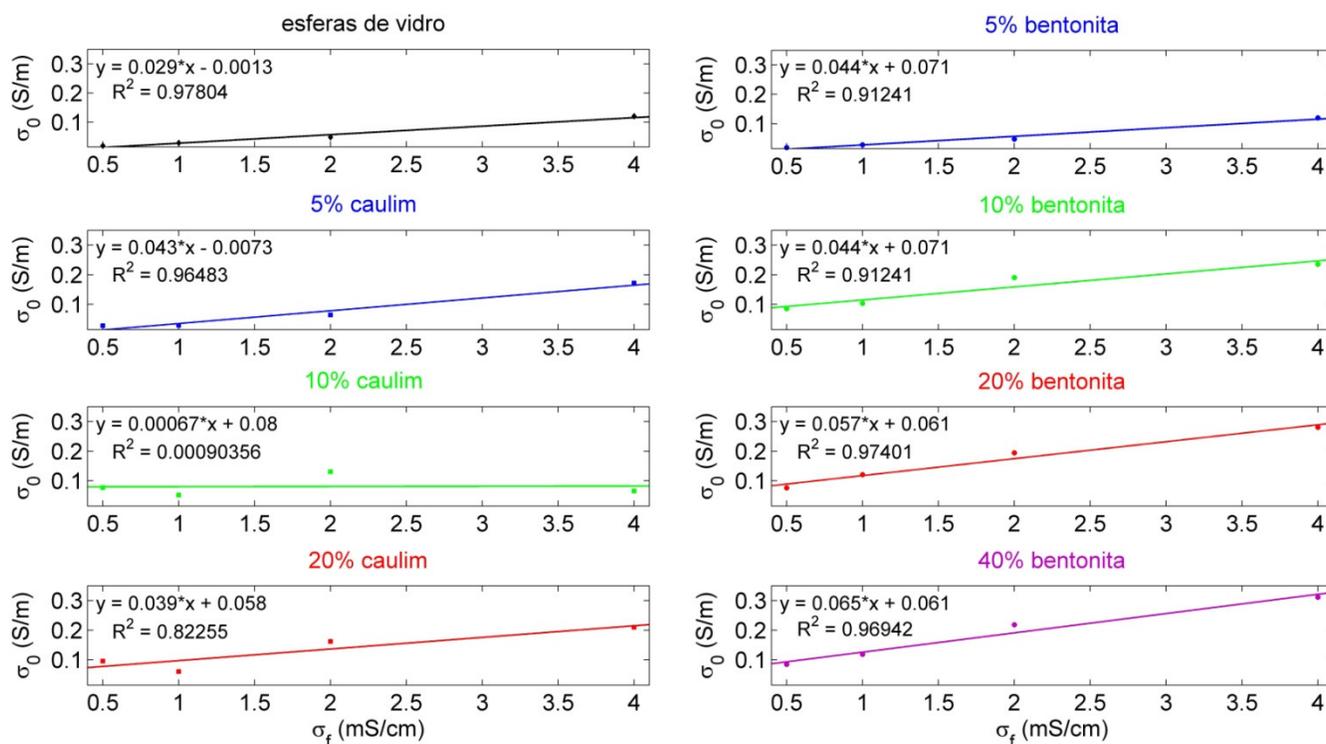
A **figura 4.6** apresenta a variação da resposta IP com  $\sigma_f$ , para diferentes teores de bentonita. Novamente observa-se o aumento de  $\sigma_0$  com o aumento de  $\sigma_f$  (**Figura 4.6b**), que é consistentemente

maior quanto maior o teor de argila. A inclinação das curvas, aparentemente lineares, é maior quanto maior o teor de argila. Com exceção das amostras com 10% de bentonita, todas as amostras apresentam o mesmo padrão de  $m$  (**Figura 4.6a**), que aumenta com o aumento de  $\sigma_f$ , mas parece evoluir para valores aproximadamente constantes. Diferentemente das amostras com caulim, as curvas representativas das amostras com bentonita estão bem distintas da curva de calibração. As curvas de  $m_n$  (**Figura 4.6c**) das amostras com argila são bem distintas da curva da amostra de esferas de vidro puras.

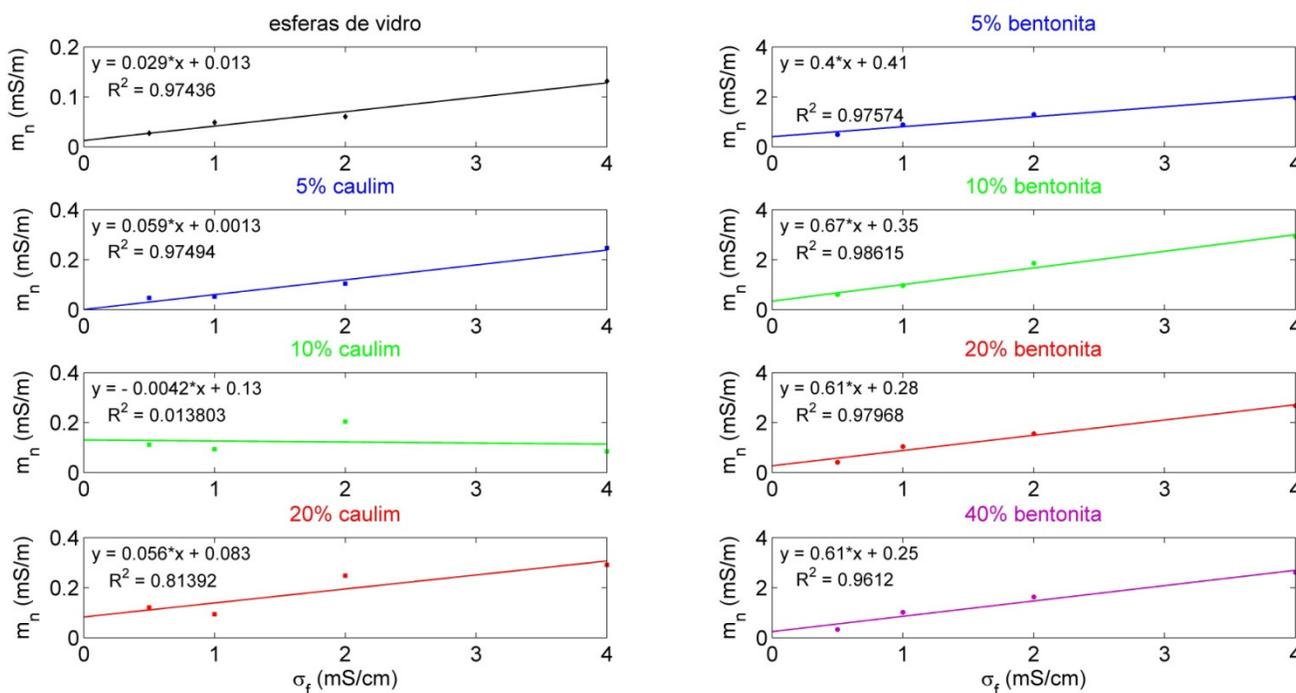
As **Figuras 4.7 e 4.8** mostram o resultado das regressões lineares de  $\sigma_0$  e  $m_n$  em função de  $\sigma_f$ , respectivamente. Observa-se boa correlação dessas duas variáveis com  $\sigma_f$  ( $R^2 > 0,8$ ), com exceção da amostra com 10% de caulinita. Como pode ser observado na **Figura 4.8**, os coeficientes angulares das regressões lineares obtidas para  $m_n \times \sigma_f$  aumentam com a adição de argila, sendo da ordem de  $10^{-1}$  para as amostras com bentonita e  $10^{-2}$  para as amostras com caulim e sem adição de argila. Os coeficientes angulares variam de modo mais sutil nas correlações entre  $\sigma_0$  e  $\sigma_f$ , mas são maiores para as misturas com bentonita.

A **Figura 4.9** apresenta a variação percentual de  $\sigma_0$ ,  $m$  e  $m_n$  em relação as amostras sem argila. De forma geral, observa-se o aumento de  $\sigma_0$  com o aumento do teor de argila (**Figura 4.9a**). A **Figura 4.9b** mostra que para as amostras com bentonita, a adição de argila causa o aumento de  $m$ , atingindo uma variação máxima no teor de 10%. A amplitude de  $\Delta m$  causada pela adição de bentonita é muito maior do que a amplitude de  $\Delta m$  causada pela adição de caulim, que não varia de forma significativa com o teor de argila. O mesmo comportamento é observado na variação de  $m_n$ , sendo  $\Delta m_n$  bem maior para as amostras de bentonita (**Figura 4.9c**).  $\Delta m_n$  no entanto, também varia de forma significativa para as amostras com caulim, aumentando com o teor de argila.

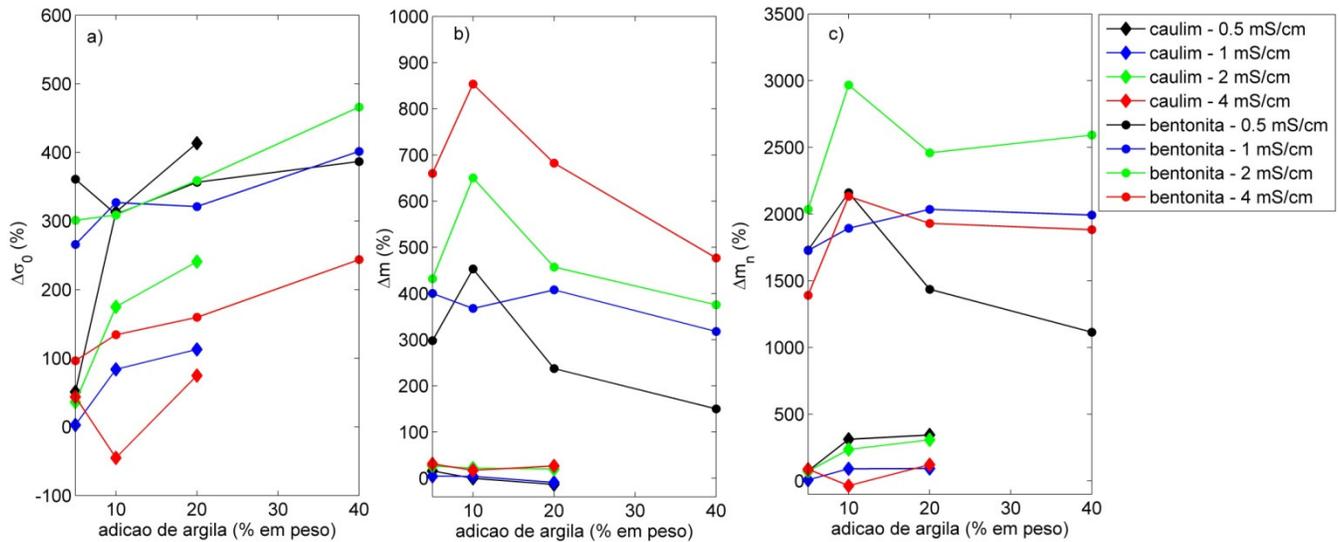
A **Figura 4.10** apresenta a variação percentual de  $\sigma_0$ ,  $m$  e  $m_n$  em relação as amostras saturadas pela solução de  $\sigma_f = 0,5$  mS/cm. Para melhor comparação do efeito da variação de  $\sigma_f$  nas propriedades elétricas das amostras,  $\Delta\sigma_0$ ,  $\Delta m$  e  $\Delta m_n$  são apresentados na mesma escala da **Figura 4.9**, e os gráficos em destaque (**Figuras 4.10b e c**) ampliam as curvas a serem analisadas. Como era esperado,  $\Delta\sigma_0$  é tão maior quanto maior  $\sigma_f$  (**Figura 4.10a**). O aumento de  $\sigma_f$  não resulta em um aumento significativo de  $\Delta m$  (**Figura 4.10b**) e, embora seja responsável por um aumento relevante de  $\Delta m_n$ , tal efeito apresenta magnitude significativamente menor do que a variação do teor de argila (**Figura 4.10c**).



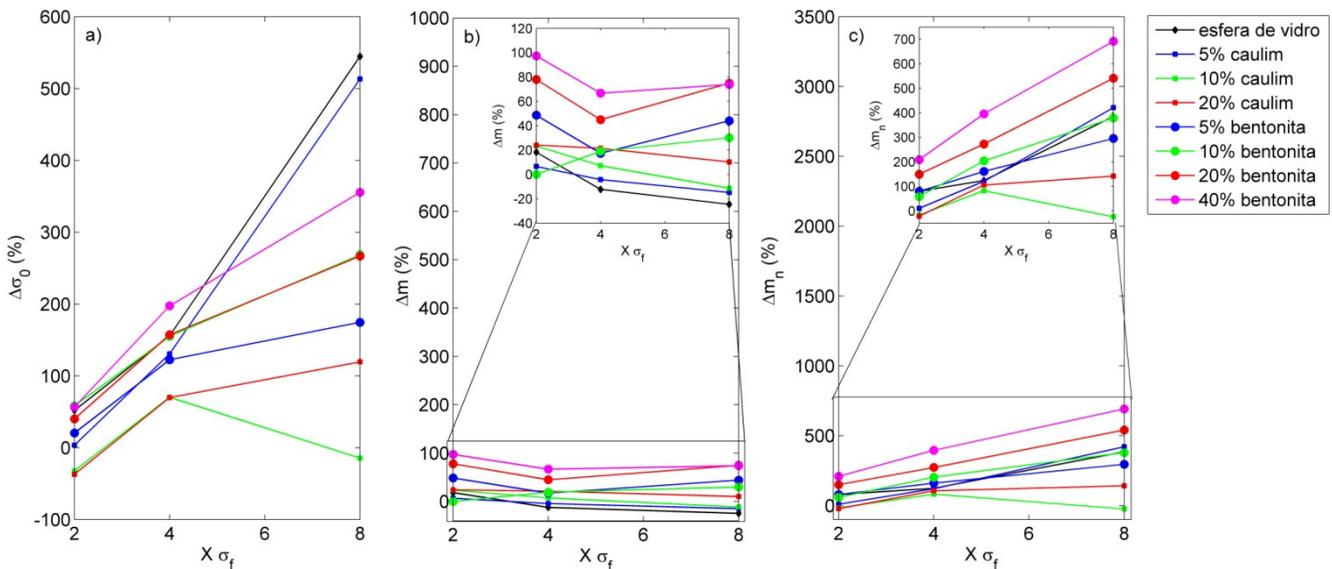
**Figura 4.7:** Regressão linear entre a condutividade da amostra  $\sigma_0$  e a condutividade do fluido  $\sigma_f$ , para cada teor de argila. Os símbolos representam os dados medidos e a linha cheia representam o ajuste linear. As equações ( $y = Ax + B$ ) e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) são apresentados em cada gráfico.



**Figura 4.8:** Regressão linear entre a cargabilidade normalizada  $m_n$  e a condutividade do fluido  $\sigma_f$ , para cada teor de argila. Os símbolos representam os dados medidos e a linha cheia representam o ajuste linear. As equações ( $y = Ax + B$ ) e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) são apresentados em cada gráfico.

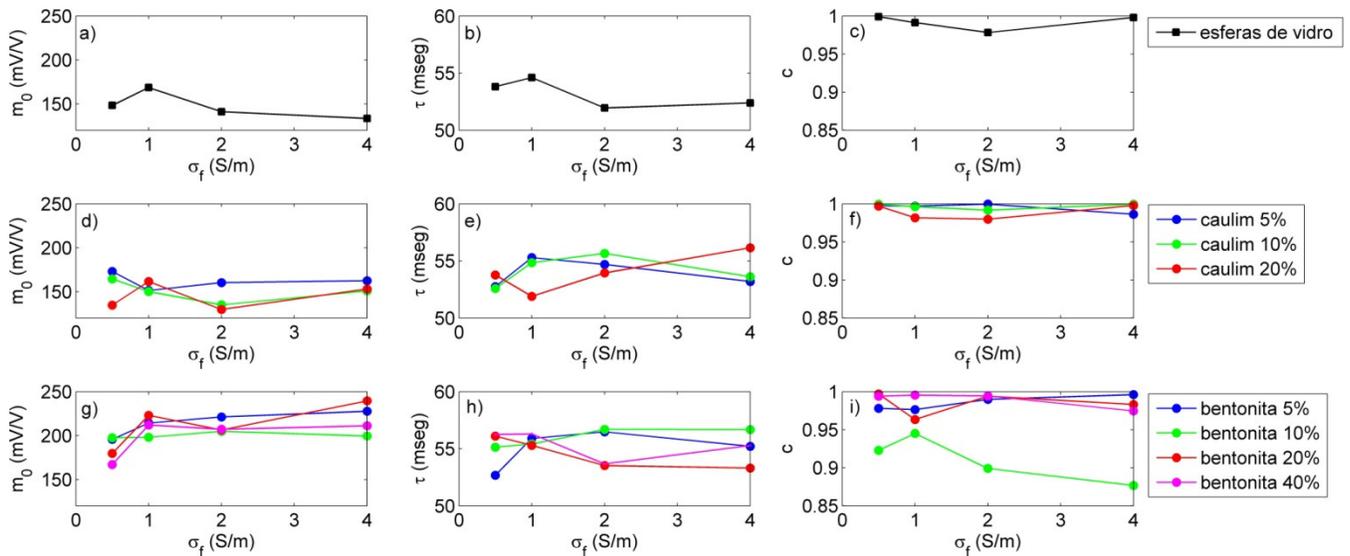


**Figura 4.9:** Variação percentual da resposta IP em função da variação do teor de argila. Todos os valores foram calculados em relação as amostras de esferas de vidro. a)  $\Delta\sigma_0$ , b)  $\Delta m$  e c)  $\Delta m_n$ . As curvas em preto, azul, verde e vermelho representam as amostras saturadas pelas soluções onde  $\sigma_f=0,5, 1, 2$  e  $4$  mS/cm, respectivamente. Os símbolos  $\bullet$  representam as amostras com caulim e os símbolos  $\blacklozenge$  representam as amostras com bentonita.



**Figura 4.10:** Variação percentual da resposta IP em função da variação da condutividade do fluido de saturação  $\sigma_f$ . Todos os valores foram calculados em relação as amostras saturadas pela solução menos salina ( $\sigma_f = 0,5$  mS/cm). a)  $\Delta\sigma_0$ , b)  $\Delta m$  e c)  $\Delta m_n$ . As curvas em preto, azul, verde, vermelho e rosa representam as amostras com 0%, 5%, 10%, 20% e 40% de argila, respectivamente. Os símbolos  $\blacklozenge$ ,  $\bullet$  e  $\bullet$  representam as amostras de esferas de vidro sem argila, misturadas com caulim e com bentonita, respectivamente.

As curvas de decaimento do sinal IP também foram analisadas segundo o modelo de decaimento exponencial do tipo  $m(t) = m_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (t/\tau)^{nc}}{\Gamma(1+nc)}$  (eq. (2.7) do capítulo 2), que utilizou o algoritmo genético como processo de minimização da diferença entre os valores de cargabilidade instantâneas ( $m_i$ ) medidos e calculados pelo modelo acima. A **Figura 4.11** apresenta os parâmetros  $m_0$ ,  $\tau$  e  $c$  obtidos pelo GA, para as diferentes amostras utilizadas no experimento, em função da condutividade do fluido de saturação  $\sigma_f$ . De forma geral  $m_0$  variou entre 120 e 170 mV/V para as amostras de esferas de vidro puras e misturas com caulim, e entre 170 e 240 mV/V para as misturas com bentonita. Para ambas as argilas utilizadas, os maiores valores de  $m_0$  foram obtidos para o teor de 5% de argila. Os valores de  $\tau$  variaram na faixa entre aproximadamente 51 e 56 ms para todas as amostras, sendo que os maiores valores foram registrados para o teor de 10% de argila (caulim e bentonita). Os valores obtidos para parâmetro  $c$  foram próximos de 1 em quase todas as amostras, exceto a amostra com 10% de bentonita. Observa-se que os parâmetros obtidos com esse procedimento não variam de forma significativa com  $\sigma_f$  ou com o teor de argila das amostras sendo mais sensíveis a presença e tipo de argila que compõem as misturas.



**Figura 4.11:** Variação dos parâmetros  $m_0$ ,  $\tau$  e  $c$  obtidos com o ajuste das curvas de decaimento  $m(t)$  ao modelo de Pelton et al. (1978), em função de  $\sigma_f$ . Os gráficos a-c, d-f e g-i são referentes às amostras de esferas de vidro sem argila, misturadas com caulim e com bentonita, respectivamente. As curvas em preto, azul, verde, vermelho e rosa representam as amostras com 0%, 5%, 10%, 20% e 40% de argila, respectivamente.

### 4.3 Discussão

A condutividade das amostras com a condutividade do fluido de saturação varia de forma linear, como previsto pela Lei de Archie<sup>14</sup>. De acordo com a relação de Archie, quando a condução é apenas iônica e ocorre através do eletrólito que preenche os poros, a proporção entre  $\sigma_0$  e  $\sigma_f$  para rochas saturadas é dada pelo fator de formação ( $F=\phi^m$ ) e pelo teor de umidade ou saturação  $S$ . Os coeficientes angulares dos ajustes lineares obtidos entre  $\sigma_0$  e  $\sigma_f$  (**Figura 4.7**) são maiores para as misturas com bentonita do que para as misturas com caulim, considerando as mesmas proporções de cada argila, mostrando que o argilomineral montmorilonita é mais sensível ao aumento da salinidade do que o argilomineral caulinita.

A condutividade das misturas com bentonita aumenta com a primeira adição de argila (**Figura 4.4**), sendo tão maior quanto maior a salinidade do fluido de saturação, sugerindo que para essas misturas,  $\sigma_0$  é um parâmetro mais sensível a variação da condutividade do fluido de saturação do que a variação do teor de argila. Essa interpretação é reforçada pelas **Figuras 4.9 e 4.10**, que mostram claramente que  $\sigma_0$  depende dessas duas variáveis independentes, mas a variação de  $\sigma_f$  afeta  $\sigma_0$  mais intensamente. A presença de bentonita é um parâmetro determinante na condutividade da amostra, possivelmente como resultados de mudanças na força iônica e composição da água do poro, resultado da densidade de carga superficial e mobilidade das cargas superficiais das argilas. Além disso, a condutividade é uma função da salinidade, porosidade e condutividade superficial, parâmetros que variam com o tipo e teor de argila (SLATER e LESMES, 2002).

As misturas com bentonita apresentam cargabilidades muito maiores do que as misturas com caulim (**Figuras 4.3 e 4.4**). Esse resultado está de acordo com Klein e Sill (1982), que considerou misturas com caulinita essencialmente não polarizáveis em relação as misturas com montmorilonita. O autor atribui a magnitude de  $m$  ao mecanismo de deslocamento catiônico, controlado principalmente pela CTC (VINEGAR e WAXMAN, 1984), que é muito maior para o argilomineral montmorilonita (70 – 120 meq/100 g) do que para o argilomineral caulinita (3 – 15 meq/100 g) (BERGAYA et al., 2006).

Embora seu comportamento não seja demonstrado de forma conclusiva devido ao alto desvio padrão das medidas de  $m$ , a cargabilidade das misturas com caulim parece inicialmente aumentar com o teor de argila até um valor aproximadamente constante. Por outro lado, o padrão das misturas com bentonita, é de diminuição da cargabilidade após o valor de pico ter sido atingido. De acordo com Telford et al. (1990) a diminuição da magnitude da polarização de membrana com o teor de argila ocorre

---

<sup>14</sup>  $\sigma_0 = \sigma_f \phi^m S^n$  onde  $\sigma_0$  é a condutividade da amostra,  $\sigma_f$  é a condutividade do fluido de saturação,  $\phi$  é a porosidade,  $S$  é a saturação, e  $m$  e  $n$  são os expoentes de cementação e saturação, respectivamente.

porque deve haver uma passagem alternativa para o fluxo de corrente maior no material, onde não ocorre o acúmulo de íons. Além disso, o arranjo das partículas de argila presumidamente muda de acordo com sua concentração, o que deve provocar mudanças na área superficial dos conjuntos de partículas em contato com os poros e conseqüentemente no efeito IP. A mudança da porosidade também deve afetar o efeito IP gerado no material.

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que a cargabilidade da bentonita é significativamente mais sensível a variação do teor de argila do que da salinidade (**Figuras 4.9 e 4.10**). Esse parâmetro, no entanto, é realçado pela força iônica do eletrólito de saturação. Esse fenômeno pode estar relacionado a diferenças no arranjo das partículas de argila provocadas pela força iônica entre as partículas que ocorrem em diferentes concentrações de sais. Tais mudanças nos arranjos das partículas devem afetar as propriedades hidráulicas do meio. De fato, estudando mudanças no fluxo de fluido de diferentes salinidades, Santiwong et al. (2008) observaram que a variação da força iônica da solução induzia variações significativas nas propriedades hidráulicas de amostras de bentonita. Apesar do aumento da salinidade formar agregados de argila mais compactos e menos permeáveis devido ao aumento da força iônica, os autores observaram uma diminuição da permeabilidade com o aumento da concentração de sais. Embasada nessa interpretação, o aumento da cargabilidade com o teor de argila e com a salinidade observado nesse experimento sugere que a variação da salinidade provoca variações da área superficial das partículas de argila em contato com o eletrólito, aumentando o efeito IP.

O aumento da cargabilidade normalizada com o teor de caulim mostra que a concentração dessa argila aumenta a polarizabilidade do material, embora de modo muito mais sutil do que a argila bentonita. Os resultados mostram que na presença de argila,  $m_n$  se torna muito mais sensível à condutividade do fluido de saturação do que ao teor de argila (**Figuras 4.5 e 4.6**). O aumento de  $m_n$  com  $\sigma_f$  também foi observado por Weller et al. (2011) em amostras de arenitos, que interpretaram esse efeito como resultado de mudanças na superfície específica interna e propriedades hidráulicas do meio. De acordo com os autores a magnitude de  $m_n$  é determinada pela área superficial dos poros ( $S_{por}$ ) e pela polarizabilidade da interface mineral-fluido. Para Revil & Florsch (2010) a dependência da polarização da interface mineral-fluido com a salinidade deve seguir a dependência da condutância superficial específica da camada de Stern ( $\Sigma_s$ ) com a salinidade.

No experimento realizado por Slater e Lesmes (2002) a resposta SIP de amostras de diferentes teores de montmorilonita e salinidade indicou que o efeito da variação do teor de argila é mais significativo do que o efeito da variação da salinidade. Por outro lado, os resultados apresentado por Vinegar e Waxman (1984) sugerem que o efeito da variação da salinidade é mais pronunciado com o aumento do teor de argila. O experimento aqui apresentado mostra que as variáveis teor de argila e  $\sigma_f$

atuam de forma conjunta na magnitude do efeito IP (i.e.,  $m$  e  $m_n$ ), de modo que uma variável realça o efeito da outra. Essa interpretação está de acordo com Viezzoli e Cull (2005) que sugerem que em ambientes de alta salinidades,  $m_n$  é realçado nas regiões mais ricas em argila. Ustra et al. (2012) sugere que em ambientes onde a distribuição do teor de argila é homogênea, o aumento da salinidade, gerado por uma pluma de contaminação por exemplo, poderia realçar o teor de argila, através do aumento de  $m_n$ . Os resultados desse experimento mostram que a resposta IP é mais sensível a variações do teor de argila do que de  $\sigma_f$ . A composição química de  $\sigma_f$  e a mineralogia da fração argilosa, assim como as propriedades petrofísicas do meio devem afetar a interação argila-eletrólito.

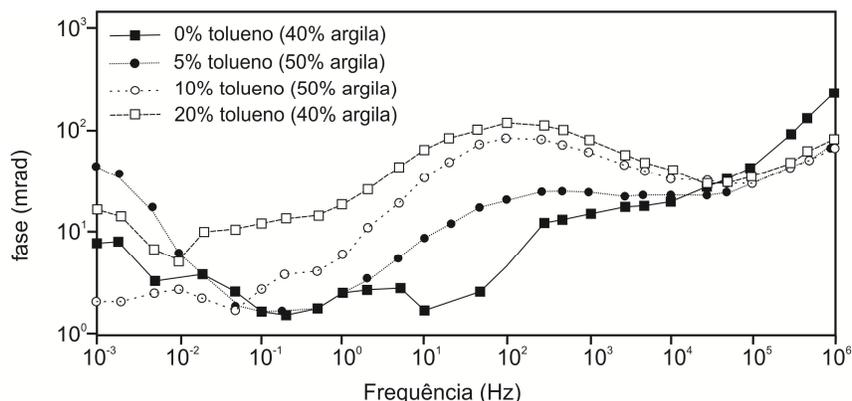
Diferentemente dos resultados apresentados no capítulo 3, os parâmetros obtidos com o ajuste exponencial das curvas de cargabilidade instantânea  $m(t)$  medidas nesse experimento não variaram de forma significativa em função da salinidade do fluido de saturação das amostras. A insensibilidade desse procedimento de ajuste aos efeitos do aumento de  $\sigma_f$  pode ser explicada pela ausência do efeito de polarização observado nas amostras de esferas de vidro e nas misturas com caulim. Em contrapartida, o ajuste exponencial foi capaz discriminar as misturas com bentonita, com um aumento dos valores de  $m_0$ . Ainda assim, mesmo para as misturas com bentonita, o aumento de  $\sigma_f$  produziu apenas pequenas variações em  $m_0$ ,  $\tau$  e  $c$ . Esse resultado corrobora com a interpretação de que o efeito da presença de um argilomineral polarizável na resposta IP é dominante sobre a salinidade.

De forma geral, os resultados desse capítulo mostram que a qualidade dos dados de cargabilidade obtidos com esse aparato experimental, no domínio do tempo, é baixa para amostras pouco polarizáveis, mas é alta para amostras que possuem maior efeito IP ( $m > 4$  mV/V). Variações na resposta IP mais sutis devem ser estudadas no domínio da frequência, onde os equipamentos atualmente disponíveis apresentam bom nível de acurácia. Para amostras muito condutivas, é necessário registrar a curva de decaimento desde os primeiros instantes, que são fortemente influenciados pela composição iônica de  $\sigma_f$  e afetam a parte inicial da curva, como pode ser visto nos ajustes exponenciais. Ainda assim, esse experimento utilizou teores de argila representativos dos solos brasileiros, e ampla faixa de variação da salinidade do eletrólito de saturação. Com isso, foi possível observar de forma clara a sensibilidade da resposta IP a grandes variações do teor de argila e de salinidade.

O aumento da salinidade é a consequência da contaminação dos solos por compostos inorgânicos. Outra situação é o caso da contaminação dos solos por compostos orgânicos, que possui assinatura geofísica bastante distinta da contaminação por inorgânicos. Com isso, pergunta-se como a resposta IP varia em função da concentração de um contaminante orgânico, na presença de argila. O capítulo a seguir relata a tentativa de responder essa questão.

## 5 RESPOSTA SIP DE AMOSTRAS ARGILOSAS CONTAMINADAS POR TOLUENO

O potencial de detectar contaminantes orgânicos em solos argilosos pelo método IP foi demonstrados por diversos estudos (BORNER et al. (1993), OLHOEFT (1985), OLHOEFT e KING (1991), SADOWSKI (1988), VANHALA (1992), VANHALA (1997)). Olhoeft (op. cit.) foi o primeiro a introduzir a idéia de detectar a contaminação orgânica na subsuperfície utilizando o método SIP, onde o autor sugere que interações argila-orgânicos produzem alto efeito IP. Em seu trabalho, amostras de montmorilonita com e sem tolueno foram medidas. A **Figura 5.1** mostra um exemplo de espectros IP de amostras de montmorilonita contaminadas por tolueno (a quantidade de argila é correspondente a 40 e 50% do peso da amostra seca) obtidos nesse trabalho. As curvas com símbolos preenchidos são medidas em amostras coletadas em um aterro, publicadas por Olhoeft (1986) e as curvas com símbolos vazios são medidas em misturas preparadas em laboratório de montmorilonita com 20% de tolueno (porcentagem em peso), saturadas por solução aquosa de KCl (0,001 molar), publicadas por Sadowski (op. cit.). O aumento na fase (até 100 mrad) com a concentração de tolueno foi interpretada como resultado do aumento da polarização superficial devido a adsorção de cátions orgânicos nas superfícies das argilas. Esses altos sinais SIP encorajaram fortemente o desenvolvimento dessa técnica para o mapeamento de contaminantes orgânicos na subsuperfície.



**Figura 5.1:** Resposta SIP de amostras de solos argilosos (montmorilonita) contaminadas por diferentes concentrações de tolueno. Os símbolos cheios representam amostras de um aterro e os símbolos vazios representam misturas preparadas em laboratório de montmorilonita com 20% de tolueno (porcentagem em peso), saturadas por solução aquosa de KCl (0,001 molar) (modificado de Olhoeft, 1992).

Entretanto outros trabalhos reportam respostas SIP bem diferentes em estudos com contaminantes orgânicos. Vanhala (op. cit.) contaminou artificialmente amostras de areia e sedimentos não consolidados com óleo de motor e monitorou a resposta SIP no tempo. Amplitude e fase inicialmente diminuíram com

a contaminação, mas passaram a aumentar com o tempo de maturação. O aumento da fase não apresentou nenhuma relação evidente com os principais parâmetros experimentais, i.e. distribuição dos tamanho de grão, mineralogia, teor de umidade, tipo e quantidade de óleo. Borner et al. (1993) investigaram a influência de diferentes contaminantes orgânicos para uma faixa de concentração em amostras de areia e argila. A contaminação provocou uma diminuição nas partes real e imaginária da condutividade em todas as amostras, sendo a diminuição na parte imaginária mais significativa do que a diminuição na parte real da condutividade. Amostras de argila também apresentaram uma diminuição na parte imaginária em baixas frequências, mas apresentaram um aumento acima de 100 Hz. Na tentativa de reproduzir os resultados de Olhoeft (1985) e Sadowski (1988), Brown et al. (2004) realizaram medidas em amostras de solo contendo argila não contaminadas e contaminadas por tolueno. Apesar de os autores conseguirem reproduzir os resultados para as amostras não contaminadas, não conseguiram reproduzir os altos valores de fase mostrados na **Figura 5.1** para as amostras contaminadas, sendo que essas amostras foram praticamente indistinguíveis das amostras não contaminadas. Resumindo, a resposta SIP gerada por contaminação por hidrocarbonetos publicada por Borner et al. (1993), Vanhala (1992) e Brown et al. (op. cit) foi muito pequena em relação a publicada por Olhoeft (op. cit.). Além disso, os trabalhos de Borner et al. (op. cit.) e Vanhala (op. cit.) sugerem que a contaminação por hidrocarbonetos age de modo a suprimir, ao invés de intensificar a resposta SIP.

Recentemente Cassiani et al. (2009) conduziram experimentos em laboratório para comparar a resposta SIP de amostras de areia com diferentes graus de saturação, obtidos pela injeção de ar e de hidrocarbonetos (benzeno e octanol). Os resultados foram inconclusivos: por exemplo, os autores declaram que a cargabilidade modelada das amostras contendo hidrocarbonetos foi “às vezes menor, às vezes maior e às vezes similar” em relação às amostras com a mesma saturação por água, quando o ar foi a fase não aquosa. Os autores atribuem essa falta de relação clara entre os parâmetros SIP e a concentração de hidrocarboneto a variações complexas no modo de distribuição dessas duas fases não aquosas nos espaços dos poros em função da saturação. Cosenza et al. (2007), Ghorbani et al. (2009) e Schmutz et al. (2010) realizaram experimentos em laboratório para investigar a influência da saturação por óleo, frequência, tamanho dos grãos e condutividade da água dos poros na condutividade complexa de areias contaminadas por óleo. Esses autores observaram um pico bem definido de aproximadamente 15 mrad com uma frequência de pico que era dependente do tamanho médio dos grãos, consistente com o modelo mecanístico desenvolvido por Revil e Florsch (2010), estendido a condições de saturação parcial. Apesar da magnitude da fase crescer com a saturação por óleo, a condutividade imaginária representativa da polarização interfacial diminuiu. Jougnot et al. (2010) adicionou a esse modelo mecanístico a contribuição da polarização Maxwell-Wagner e obteve bons resultados no ajuste de dados em altas

frequências. Os autores observaram que a fase aumenta com a desaturação, o que foi interpretado como resultado do efeito de uma nova interface criada pela presença da fase não-aquosa na polarização Maxwell-Wagner. Os autores sugerem que, como a concentração de ions da água dos poros é modificada, a presença de ar também tem um efeito na camada de Stern.

Esses estudos indicam que ainda existe uma incerteza significativa em relação ao potencial da técnica SIP na detecção e no monitoramento de contaminantes orgânicos. Apesar dos estudos iniciados por Olhoeft e Sadowski terem gerado grande interesse pelo uso de SIP para o mapeamento de contaminação por hidrocarbonetos, os estudos subsequentes apresentam pequenos sinais SIP na presença de altas concentrações volumétricas de hidrocarbonetos. Esse capítulo apresenta uma reavaliação dos experimentos de Olhoeft e Sadowski em solos argilosos contaminados por tolueno, feita através de experimentos controlados que consideram o erro relacionado ao aparato experimental, a incerteza relacionada ao preparo das amostras e as mudanças da resposta SIP com o tempo. Esse estudo considera (1) se interações argila-orgânico ou outros mecanismos podem gerar assinaturas SIP diagnósticas da contaminação por tolueno, e (2) a viabilidade do uso de SIP na investigação de solos argilosos contaminados por tolueno em escala de campo.

## 5.1 Experimento controlado

### 5.1.1 Preparo das amostras e aquisição de dados

As amostras utilizadas nesse experimento constituem-se em misturas de areia e montmorilonita, artificialmente contaminadas por tolueno, de modo a apresentarem características similares as amostras usadas em Olhoeft (1985). Primeiramente amostras sem tolueno foram compostas por uma mistura de areia (*Ottawa sand*<sup>15</sup>) com duas concentrações de montmorilonita (5% e 10% do peso total da amostra seca). As amostras contaminadas por tolueno foram construídas utilizando essas duas misturas areia-montmorilonita e adicionando concentrações de tolueno de 5%, 10% e 20% do peso total da amostra seca (25%, 50% e 100% do volume de saturação das amostras, respectivamente). Amostras dessas misturas foram coletadas em tubos de acrílico com diâmetro de 2,5 cm e comprimento de 2,9 cm (**Figura 5.2**). Cada amostra foi construída em tréplicas, em um esforço para se observar a repetibilidade das medições e quantificar as mudanças na resposta SIP entre as amostras que poderiam resultar simplesmente do procedimento de preparo das amostras, sem relação com a variação da concentração de tolueno ou argila

---

<sup>15</sup> Nome comercial. Composição: 100% sílica, diâmetro inferior a 2 mm.

(medições apresentadas no ANEXO). As amostras foram então imersas em solução de  $\text{NaNO}_3$  3mM (condutividade elétrica de  $300 \mu\text{S/cm}$ ), escolhida por não ser tão resistiva para criar artefatos nas medidas de fase devido ao acoplamento capacitivo em altas frequências e nem tão condutiva para atenuar o sinal SIP. Anteriormente e durante o período das medições, as amostras foram armazenadas em um compartimento fechado, preenchido pelo fluido de saturação para manter a saturação, promover condições de equilíbrio e prevenir que o fluido de saturação evaporasse e/ou fosse drenado através da amostra.

Para as medições SIP, as amostras foram colocadas em um porta-amostras e um fluxo do fluido de saturação foi estabelecido para promover a saturação completa da amostra e garantir bom contato elétrico com os eletrodos (**Figura 5.2**). A resposta SIP das amostras foi monitorada por um período de até 43 dias. Todas as medições foram feitas em um laboratório com a temperatura do ambiente regulada na faixa de  $24\text{-}26^\circ\text{C}$ . A temperatura das amostras não foi diretamente medida, mas acredita-se que esta varie menos do que a temperatura do ambiente, especialmente dado que o fluido de saturação foi equilibrado na temperatura ambiente anteriormente as medições.

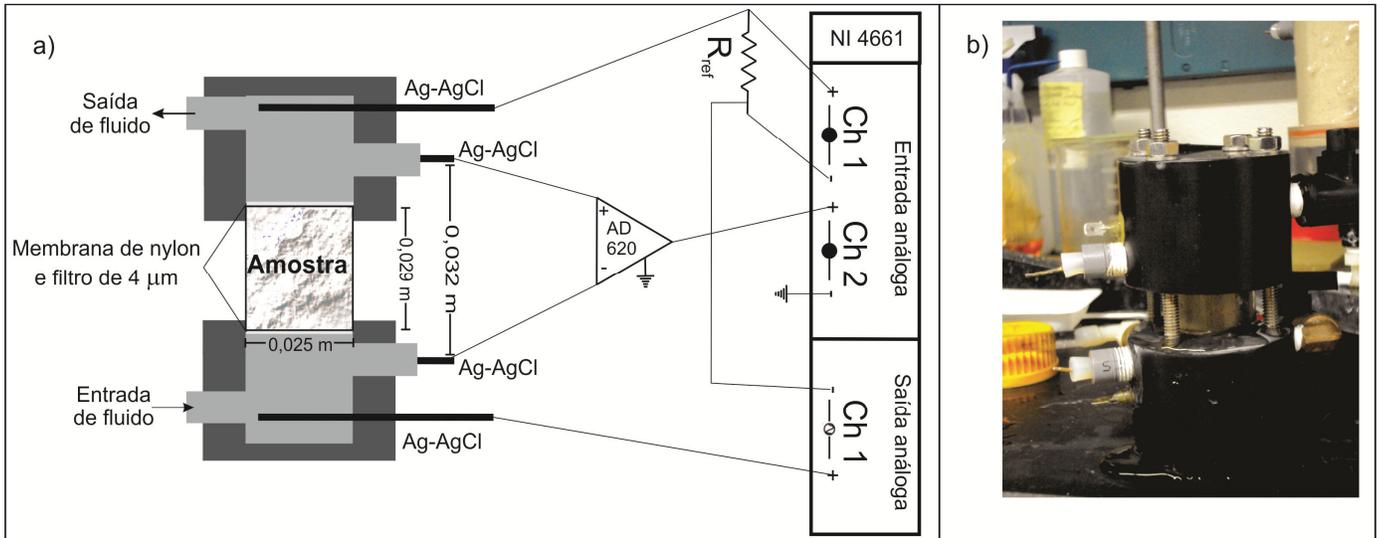
### 5.1.2. Instrumentação

Um analisador de sinais dinâmico (NI 4661) foi utilizado para determinar a impedância complexa da amostra com respeito a uma resistência de referência ( $R_{ref}$ ) (SLATER e LESMES, 2002). Um pré-amplificador (AD620) foi utilizado para garantir alta impedância de entrada, reduzindo dessa forma os erros instrumentais (**Figura 5.2**). Eletrodos de Ag-AgCl com formato espiral foram utilizados para a injeção de corrente no topo e base do porta-amostra. Eletrodos de fios de Ag-AgCl posicionados em pequenas câmaras preenchidas com o fluido de saturação (sem tolueno) foram utilizados para as medições de potencial. A camada de AgCl que recobre a prata foi obtida pela imersão das peças em uma solução alvejante comercial<sup>16</sup>. Os eletrodos de potencial foram posicionados de modo a ficarem imediatamente fora do caminho do fluxo de corrente, de modo a minimizar medições de fase anômalas que podem resultar quando eletrodos em forma de fio são posicionados dentro da amostra<sup>17</sup> (ULRICH e SLATER, 2004).

---

<sup>16</sup> As peças de prata pura foram imersas na solução alvejante cuja fórmula química continha hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ), por pelo menos 1 dia. O cloro presente na solução era depositado sobre a superfície da prata, formando uma película de AgCl.

<sup>17</sup> Sistema de quatro eletrodos.



**Figura 5.2:** a) Aparato experimental mostrando o porta amostras e os principais componentes para a aquisição SIP: O fluxo do fluido de saturação das amostras era estabelecido da base para o topo da amostra. Uma membrana de *nylon* e um filtro de  $4 \mu\text{m}$  foram utilizados para evitar o deslocamento da amostra com o fluxo de fluido. Um analisador de sinais dinâmico (NI 4661) foi utilizado para medir a impedância complexa da amostra com respeito a uma resistência de referência ( $R_{ref}$ ). O pré-amplificador (AD620) foi utilizado para garantir alta impedância de entrada. Eletrodos de Ag-AgCl foram utilizado para a injeção de corrente e medição do potencial. b) Foto do porta-amostras.

O sinal foi diretamente medido como magnitude  $M$  e diferença de fase  $\varphi$  entre a voltagem registrada nos eletrodos de potencial e a corrente registrada no resistor  $R_{ref}$ . A amplitude da resistência da amostras  $R$  é determinada a partir da magnitude do sinal (em dB), pela equação

$$M = 20 \log \left( \frac{R}{R_{ref}} \right) \quad (5.1),$$

de onde obtém-se a magnitude da resistividade

$$\rho = \kappa R \quad (5.2)$$

e reciprocamente da condutividade  $\sigma$ . O fator geométrico  $\kappa$  é dado por

$$\kappa = \frac{\pi(d/2)^2}{l} \quad (5.3),$$

onde  $d$  é o diâmetro da seção transversal do fluxo de corrente e  $l$  é a distância entre os eletrodos de potencial. Da magnitude  $\sigma$  e fase  $\varphi$  da condutividade, obtém-se as partes real e imaginária. A resposta SIP foi medida em 50 frequências igualmente log-espaçadas de 0,01 a 1000 Hz. A **Figura 5.2** sumariza o aparato experimental utilizado.

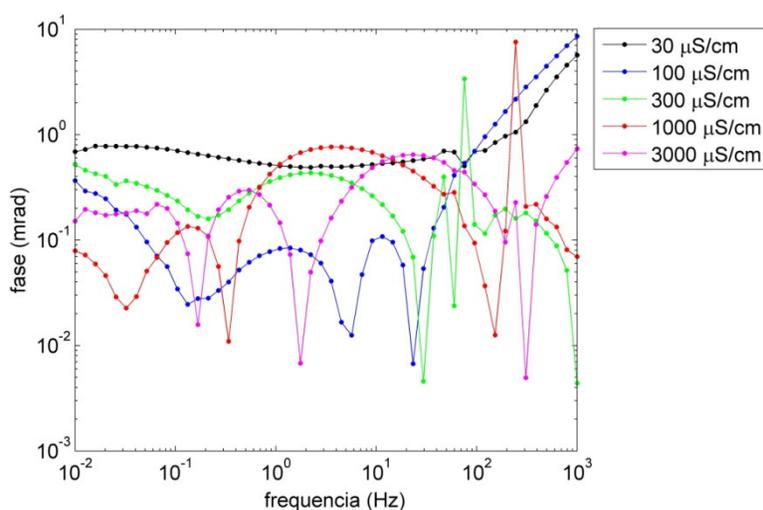
### 5.1.3. Medidas de calibração

Quando procuramos interpretar o significado de pequenas variações nas medições de fase (e.g. < 5 mrad) entre amostras, é importante estimar as fontes de erro envolvidas no experimento. Essas fontes de erro podem incluir eletrodos danificados, o próprio porta-amostras e o circuito elétrico representado pelos cabos que conectam os eletrodos. As propriedades capacitivas do circuito invariavelmente limitam a faixa de aquisição SIP confiável<sup>18</sup> a frequências inferiores a ~ 1000 Hz. Nesse estudo, a calibração do sistema de aquisição de dados consistiu em medidas SIP de amostras de água com diferentes concentrações de NaNO<sub>3</sub> (o fluido de saturação usado no estudo), simulando as faixas de condutividades das amostras exploradas no trabalho. A **Figura 5.3** mostra o erro experimental estimado a partir das respostas SIP medidas para três soluções com condutividades elétricas diferentes e suas respostas teóricas, calculadas por

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + i\varepsilon_r\varepsilon_0\omega, \quad (5.4)$$

onde  $\sigma_0$  é a condutividade DC medida com condutímetro,  $\varepsilon_r$  é a permissividade elétrica relativa da água ( $\varepsilon_r = 78$ ), e  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo ( $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  F/m).

Com algumas exceções, os erros medidos foram menores do que 0,4 mrad em toda a faixa de condutividade que representa as amostras contaminadas por tolueno. Como esperado, os erros na fase devido ao acoplamento capacitivo dos eletrodos de potencial aumentam com a resistência das amostras e com a frequência. Com isso, 0,4 mrad foi considerado o valor de erro representativo que captura não apenas a acurácia do instrumento, mas também todas as fontes de erros associadas a medição.



**Figura 5.3:** Distribuição do erro de medição associado ao aparato experimental estimado pela comparação da resposta medida com a resposta teórica de amostras de água de condutividade conhecida.

<sup>18</sup> Sistema de quatro eletrodos.

## 5.2. Análise de dados

Nesse trabalho utilizou-se o procedimento da Decomposição Debye (DD) proposto por Zisser et al. (2010), o qual inclui modificações do procedimento elaborado por Nordsiek e Weller (2008). O procedimento da DD forneceu um ajuste melhor de uma série de espectros de fase, quando comparados a diversos modelos tipo Cole-Cole (exemplo apresentado no ANEXO, cortesia de Dimitrios Ntarlagiannis). A Decomposição Debye é geralmente mais flexível e estável, mesmo para espectros de fase complicados que não conseguem ser ajustados por modelos tipo Cole-Cole (NORDSIEK e WELLER, op. cit.).

Uma análise estatística de variância (ANOVA) (DOWDY et al., 2004) foi conduzida na tentativa de correlacionar parâmetros SIP ( $\sigma'$  e  $\sigma''$  em cada frequência, ou parâmetros da DD) a duas variáveis independentes do experimento, i.e. concentração de tolueno e teor de argila. A ANOVA foi realizada utilizando um modelo linear. O algoritmo *stepwise* foi usado, onde em cada passo variáveis adicionais são incluídas no modelo e a qualidade da regressão é reavaliada. Esse procedimento fornece estatísticas parciais para cada variável (i.e. concentração de argila e tolueno) em cada passo. Nesse trabalho foi utilizado o p-valor na avaliação dos resultados da análise estatística, parâmetro que determina o intervalo de confiança para o teste de hipótese conduzido na regressão. Se a regressão baseada em uma variável dependente particular resulta em um p-valor < 0,05, essa variável é considerada como tendo relação estatística significativa com a variável independente, ou seja, o parâmetro é incluído no modelo<sup>19</sup>.

## 5.3 Resultados

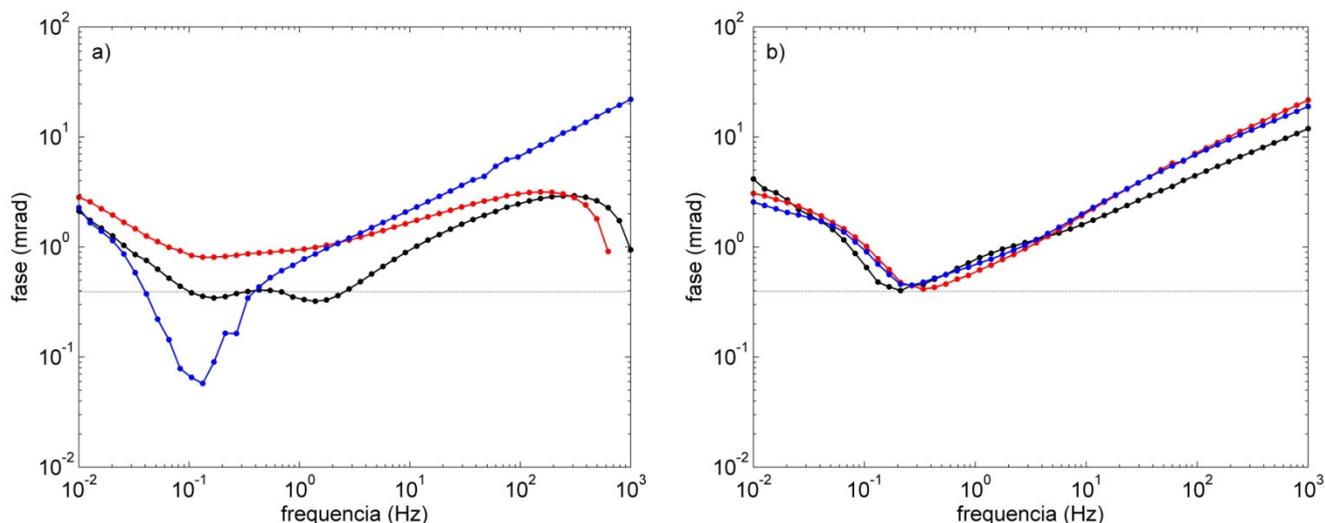
### 5.3.1. O efeito do preparo das amostras - “*packing effect*”

A **Figura 5.4** mostra o espectro da fase para as amostras sem adição de tolueno. Apesar do formato da resposta da fase ser reproduzido pelas réplicas, pequenas diferenças nos espectros podem ser observadas. Para as amostras com 5% de montmorilonita (**Figura 5.4a**), observa-se diferenças de aproximadamente 1 mrad em 0,01 Hz e menos do que aproximadamente 3 mrad em 50 Hz. Algumas medidas abaixo do limite de 0,4 mrad da acurácia experimental são registradas. Para as amostras com 10% de montmorilonita (**Figura 5.4b**), observa-se diferenças de aproximadamente 2 mrad em 0,01 Hz e menos do que aproximadamente 3 mrad em 50 Hz. Essas diferenças eram esperadas, uma vez que a resposta SIP de uma amostra depende não apenas das concentrações volumétricas dos componentes

---

<sup>19</sup> Para um intervalo de confiança de 95%.

(areia, argila, água e tolueno), mas também da maneira como esses componentes estão arranjados, que provavelmente varia com a preparação das amostras. Esses resultados sugerem que diferenças de fase menores do que aproximadamente 2 mrad entre as amostras investigadas aqui podem em parte representar os efeitos das variações no preparo das amostras além dos efeitos das mudanças das variáveis investigadas (i.e. teor de argila e concentração de tolueno).

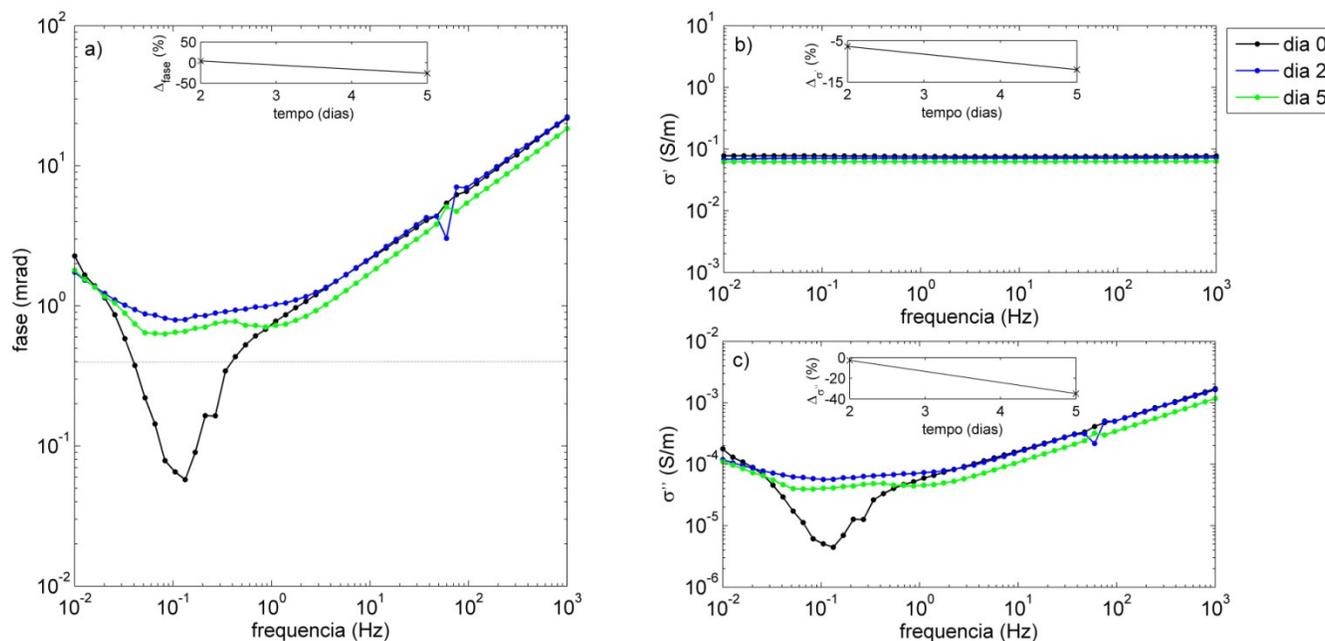


**Figura 5.4:** Efeito do preparo das amostras na fase medida em réplicas de amostras sem adição de tolueno com a) 5% e b) 10% de montmorilonita (% em peso). A linha pontilhada representa o limite do erro de medição baseado nas medições de amostras de água de condutividade conhecida (**Figura 5.3**).

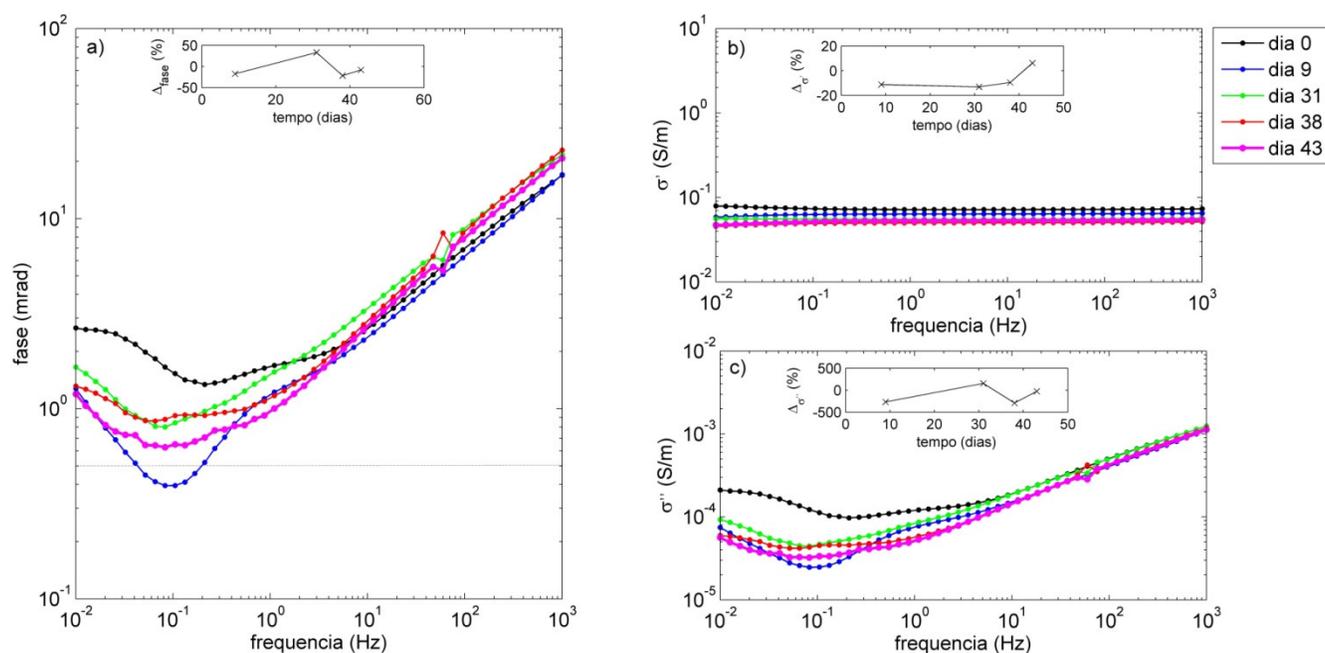
### 5.3.2. Variação da resposta SIP com o tempo

O monitoramento das medições revelou uma evolução distinta da resposta SIP das amostras contaminadas por tolueno. As **Figuras 5.5 a 5.12** mostram a variação da resposta SIP com o tempo para cada amostra. Variações percentuais (em relação a medição anterior) na fase,  $\sigma$  e  $\sigma'$  em  $\sim 3$  Hz são apresentadas em inserções em cada gráfico. Nota-se que o sinal em  $\sim 60$  Hz é poluído por ruído induzido pela rede de energia, o que algumas vezes produz pequenos artefatos, o que pode ser visto em alguns resultados apresentados. Observa-se que a resposta SIP das amostras não contaminadas variou muito menos com o tempo (**Figuras 5.5 e 5.9**), em relação as amostras contaminadas (**Figuras 5.6 a 5.8 e 5.10 a 5.12**). O monitoramento da resposta SIP das amostras apresenta características comuns. Primeiramente, os ângulos de fase registrados são geralmente pequenos (entre 1 e 10 mrad abaixo de 100 Hz). Observa-se também que a resposta da fase apresenta um mínimo entre 0,1 e 1 Hz. Os maiores valores de fase registrados são em torno de 3,5 mrad em 0,01 Hz e 8 mrad em 50 Hz.  $\sigma$  e  $\sigma'$  apresentam maior variação

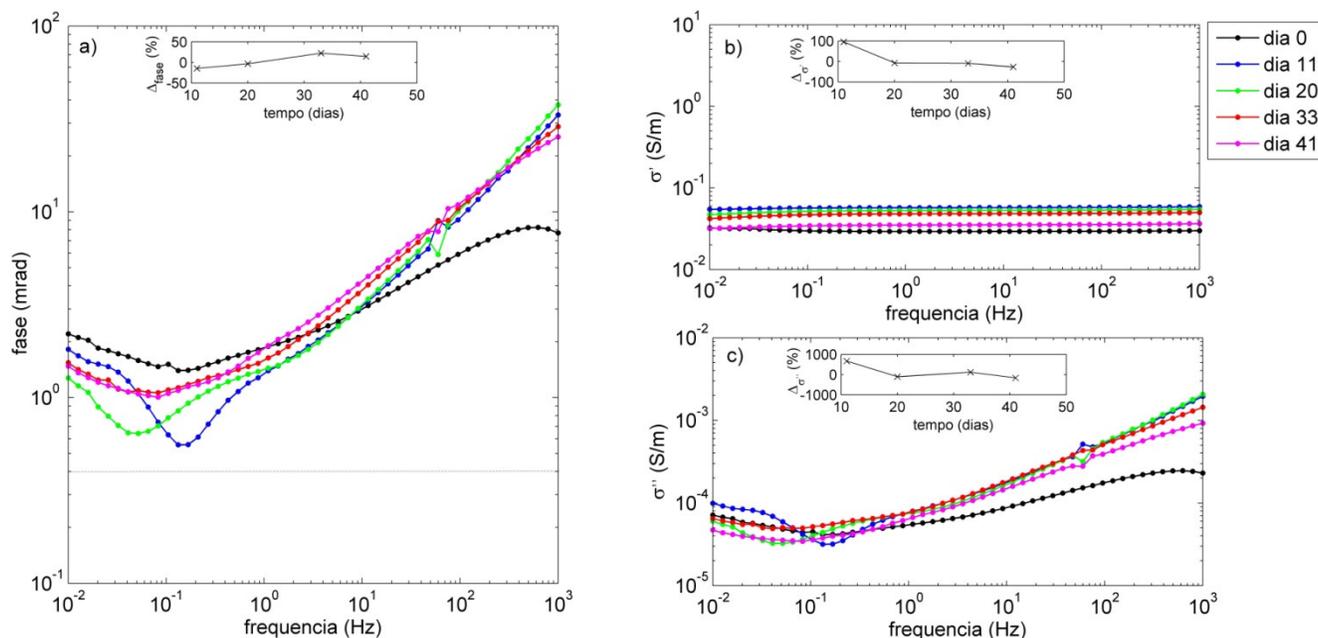
entre os dias 0 e 5, com pouca variação após esse estágio. A fase também apresenta variação máxima entre os dias 0-5, mas apresenta algumas mudanças significativas após esse estágio.



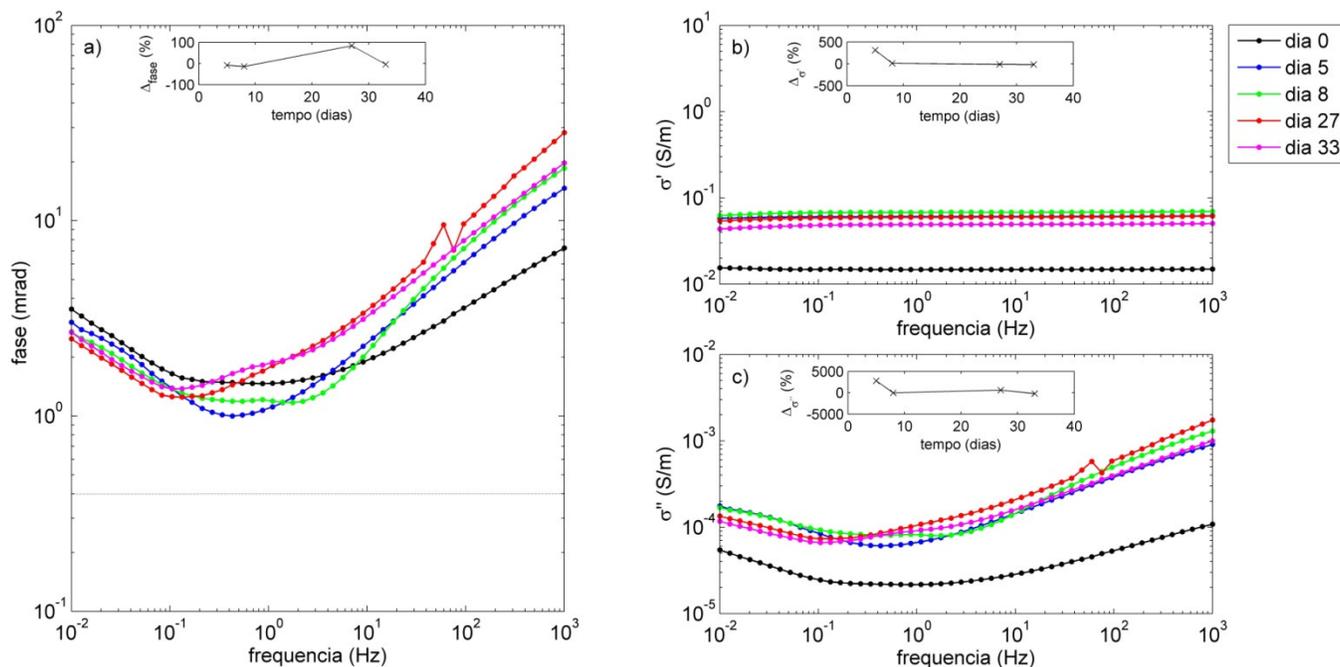
**Figura 5.5:** Variação da resposta SIP com o tempo para a amostra contendo 5% de montmorilonita e 0% de tolueno: a) fase, a linha pontilhada representa o erro experimental estimado, b) condutividade real e c) condutividade imaginária. As inserções em cada gráfico mostram a variação relativa com o tempo, em relação a medição anterior, na frequência de aproximadamente 3Hz.



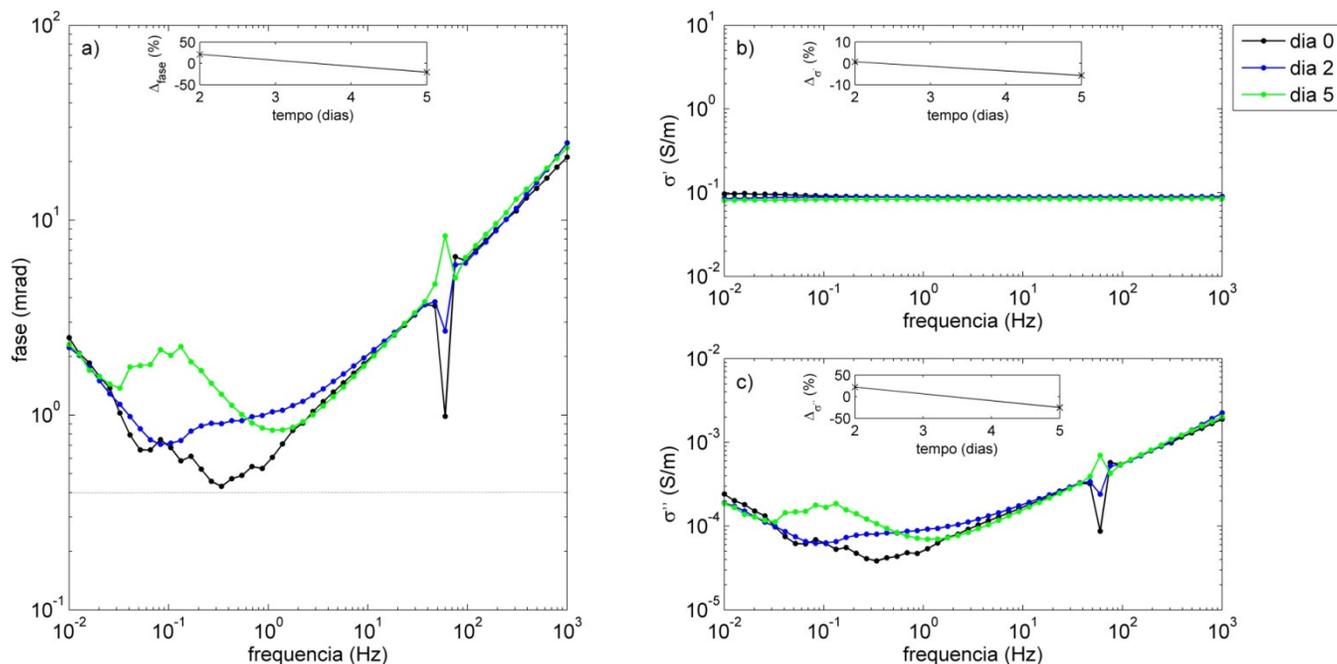
**Figura 5.6:** Variação da resposta SIP com o tempo para a amostra contendo 5% de montmorilonita e 5% de tolueno: a) fase, a linha pontilhada representa o erro experimental estimado, b) condutividade real  $\sigma'$  e c) condutividade imaginária  $\sigma''$ . As inserções em cada gráfico mostram a variação relativa com o tempo, em relação a medição anterior, na frequência de aproximadamente 3Hz.



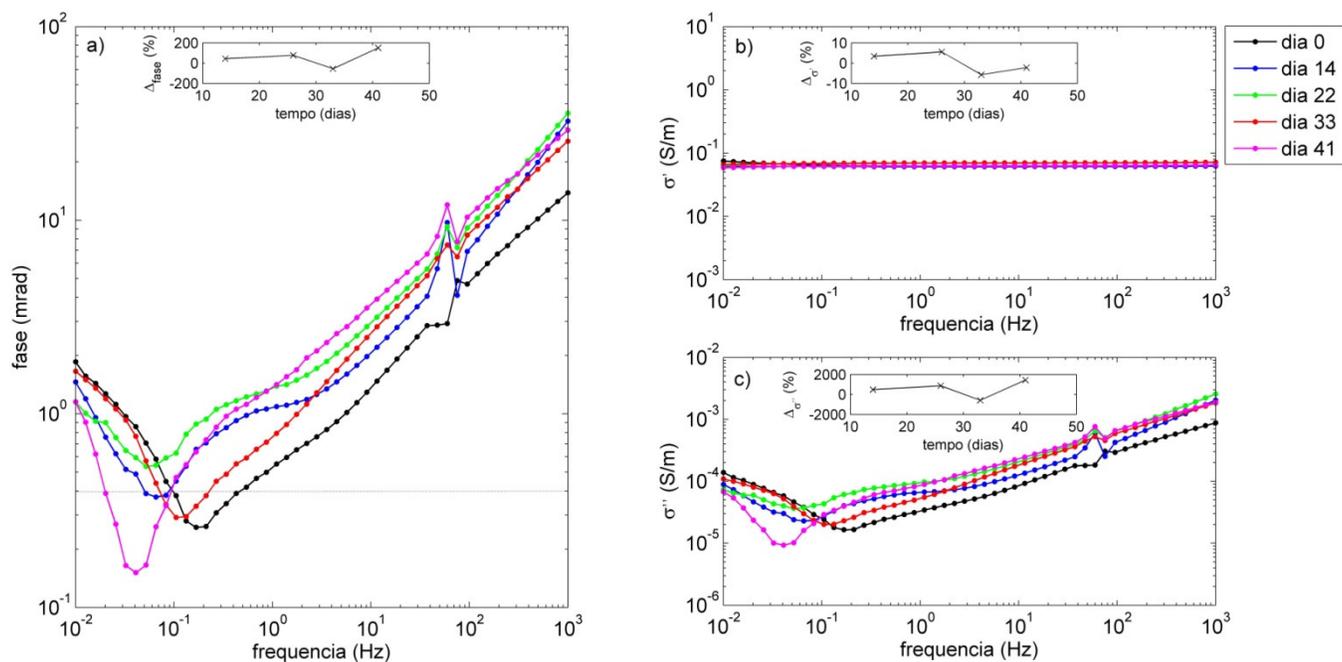
**Figura 5.7:** Variação da resposta SIP com o tempo para a amostra contendo 5% de montmorilonita e 10% de tolueno: a) fase, a linha pontilhada representa o erro experimental estimado, b) condutividade real  $\sigma'$  e c) condutividade imaginária  $\sigma''$ . As inserções em cada gráfico mostram a variação relativa com o tempo, em relação a medição anterior, na frequência de aproximadamente 3Hz.



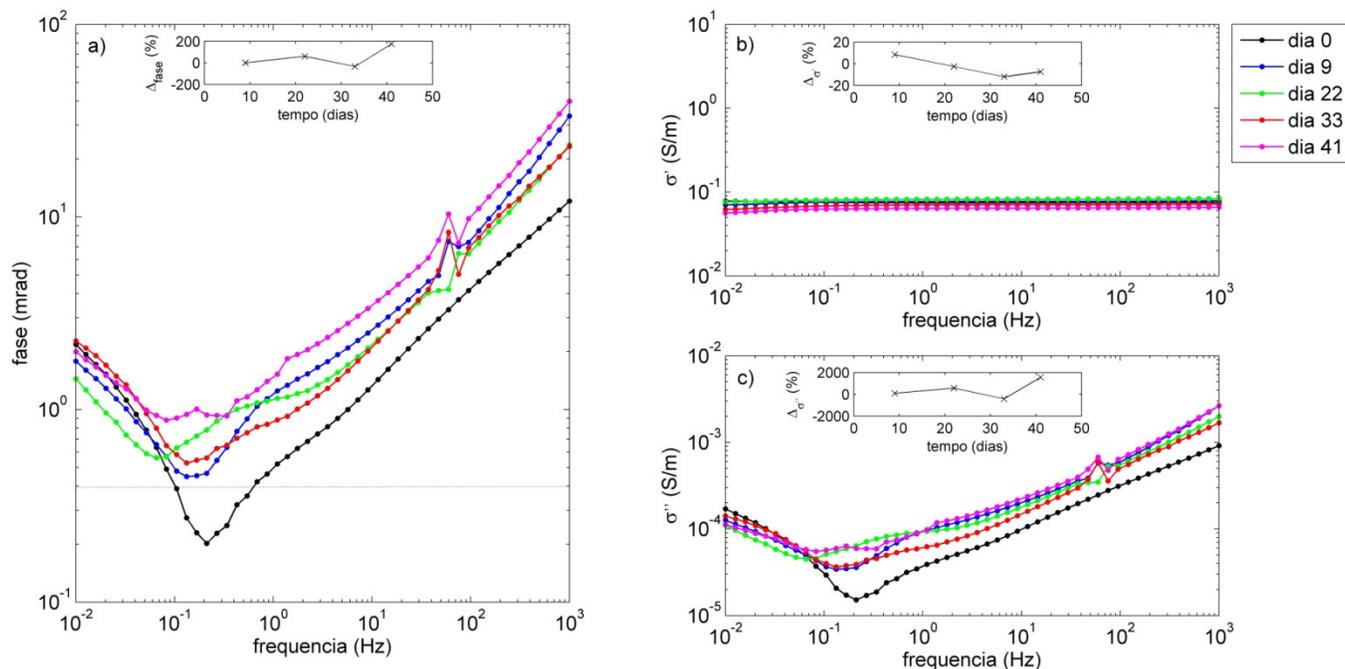
**Figura 5.8:** Variação da resposta SIP com o tempo para a amostra contendo 5% de montmorilonita e 20% de tolueno: a) fase, a linha pontilhada representa o erro experimental estimado, b) condutividade real  $\sigma'$  e c) condutividade imaginária  $\sigma''$ . As inserções em cada gráfico mostram a variação relativa com o tempo, em relação a medição anterior, na frequência de aproximadamente 3Hz.



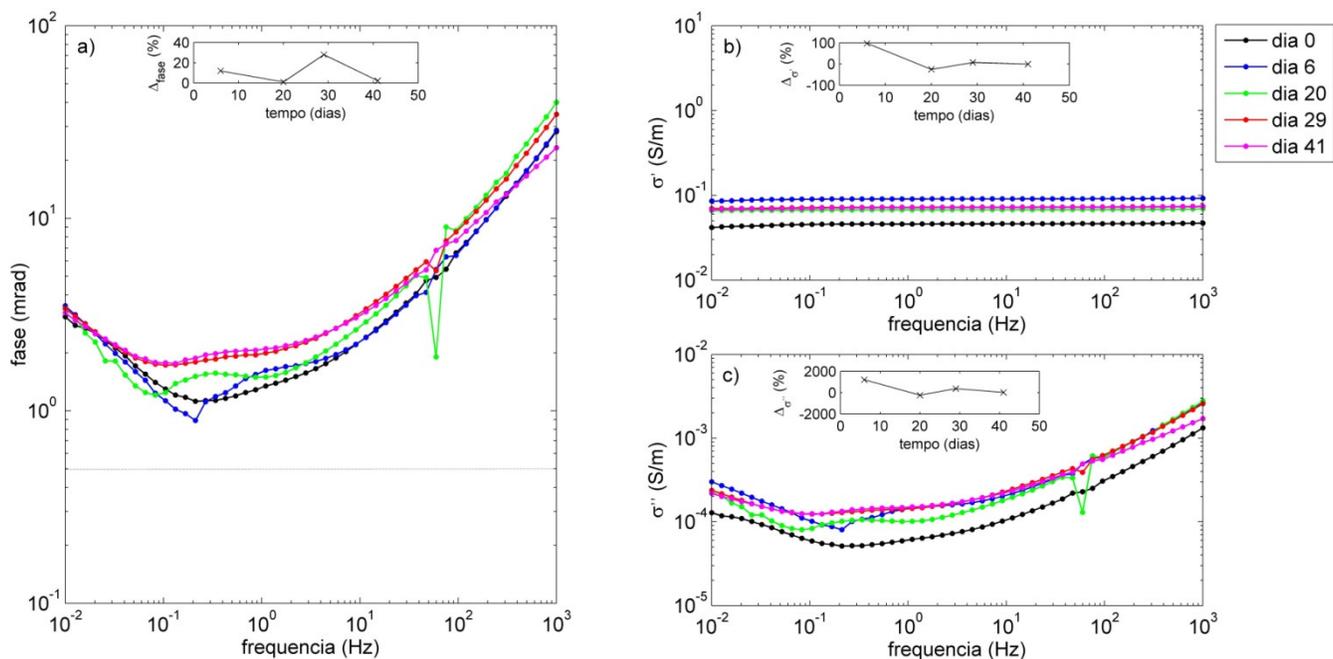
**Figura 5.9:** Variação da resposta SIP com o tempo para a amostra contendo 10% de montmorilonita e 0% de tolueno: a) fase, a linha pontilhada representa o erro experimental estimado, b) condutividade real  $\sigma'$  e c) condutividade imaginária  $\sigma''$ . As inserções em cada gráfico mostram a variação relativa com o tempo, em relação a medição anterior, na frequência de aproximadamente 3Hz.



**Figura 5.10:** Variação da resposta SIP com o tempo para a amostra contendo 10% de montmorilonita e 5% de tolueno: a) fase, a linha pontilhada representa o erro experimental estimado, b) condutividade real  $\sigma'$  e c) condutividade imaginária  $\sigma''$ . As inserções em cada gráfico mostram a variação relativa com o tempo, em relação a medição anterior, na frequência de aproximadamente 3Hz.



**Figura 5.11:** Variação da resposta SIP com o tempo para a amostra contendo 10% de montmorilonita e 10% de tolueno: a) fase, a linha pontilhada representa o erro experimental estimado, b) condutividade real  $\sigma'$  e c) condutividade imaginária  $\sigma''$ . As inserções em cada gráfico mostram a variação relativa com o tempo, em relação a medição anterior, na frequência de aproximadamente 3Hz.

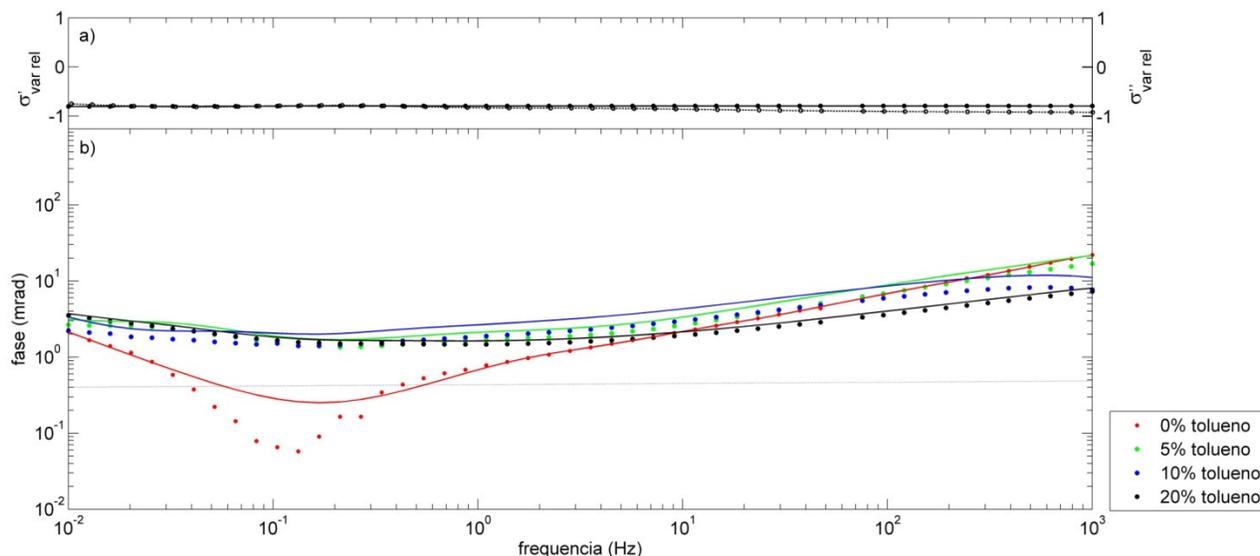


**Figura 5.12:** Variação da resposta SIP com o tempo para a amostra contendo 10% de montmorilonita e 20% de tolueno: a) fase, a linha pontilhada representa o erro experimental estimado, b) condutividade real  $\sigma'$  e c) condutividade imaginária  $\sigma''$ . As inserções em cada gráfico mostram a variação relativa com o tempo, em relação a medição anterior, na frequência de aproximadamente 3Hz.

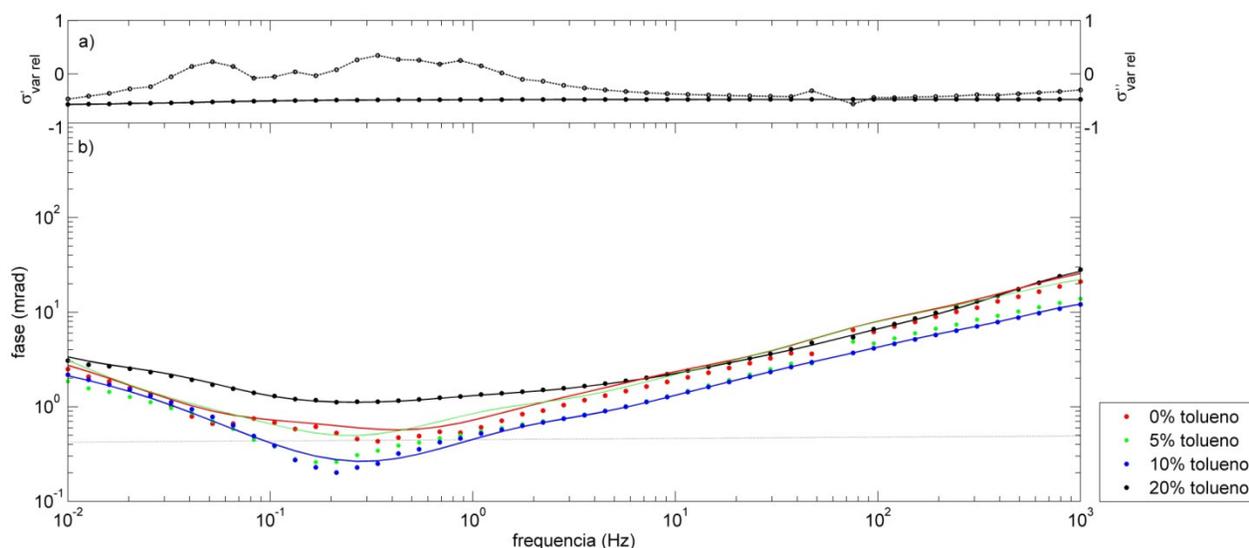
### 5.3.3. Efeito da concentração de tolueno no estágio inicial

A resposta SIP no estágio inicial (feita nas primeiras 24 horas após o preparo) das amostras com 5% de montmorilonita é mostrada na **Figura 5.13**, enquanto que o equivalente para as amostras com 10% de montmorilonita é mostrado na **Figura 5.14**. As linhas sólidas nas **Figuras 5.13b** e **5.14b** representam o dado modelado pelo ajuste DD. Nesse estágio, as mudanças na fase devido a variação da concentração de tolueno são de aproximadamente 2 mrad. Para as amostras com 5% e 10% de argila, observa-se uma diferença máxima de apenas 2 mrad entre as amostras resultante da variação da concentração de tolueno.

Além de mostrar as pequenas variações nos espectros de fase, as **Figuras 5.13** e **5.14** também mostram as variações relativas máximas em relação as amostras não contaminadas para a condutividade real e imaginária (e.g.,  $\sigma'_{10\%} = (\sigma'_{10\%} - \sigma'_{0\%}) / \sigma'_{0\%}$ ). Essa análise facilita o entendimento da importância relativa da polarização interfacial versus a polarização ôhmica que controlam as variações da fase. Nas amostras com 5% de montmorilonita, a presença de tolueno resulta em uma diminuição similar de  $\sigma'$  e  $\sigma''$  (consequentemente pequenas variações na fase), com a maior variação relativa registrada para a concentração de 20% de tolueno (**Figura 5.13a**). Para as amostras com 10% de montmorilonita,  $\sigma'$  e  $\sigma''$  também diminuem com a concentração de tolueno, apesar de  $\sigma''$  aumentar entre 0,02 e 1 Hz (**Figura 5.14a**). Novamente, a maior variação relativa foi registrada para a concentração de 20% de tolueno.



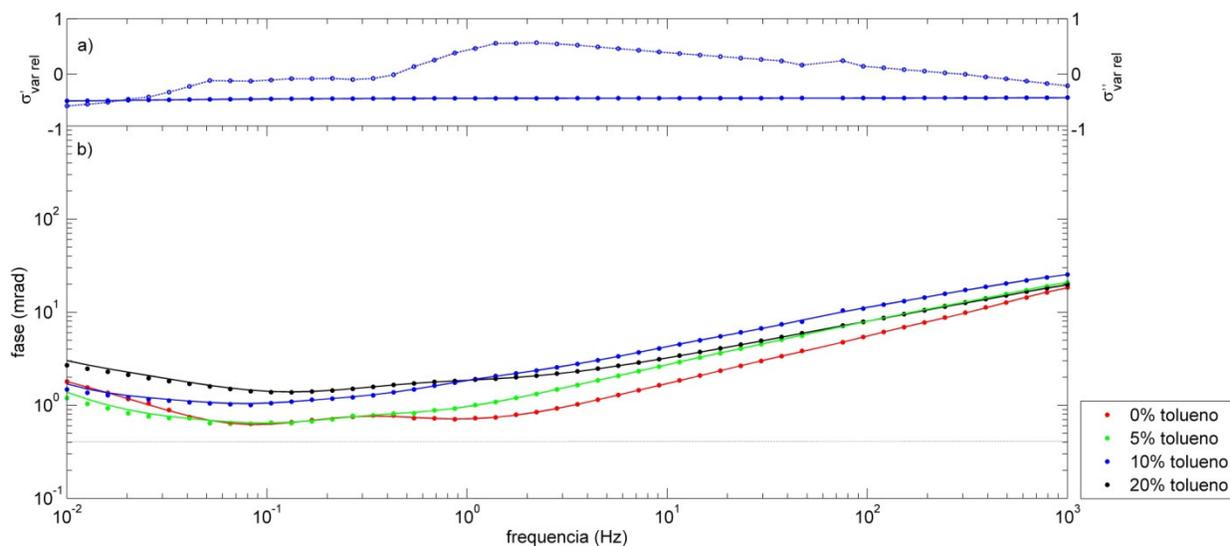
**Figura 5.13:** Variação da resposta SIP das amostras contendo 5% de montmorilonita para as diferentes concentrações de tolueno, no estágio inicial: a) variação máxima relativa da condutividade real (símbolos cheios) e imaginária (símbolos vazios) e b) fase, os símbolos são os dados medidos e as linhas cheias são os valores computados pelo ajuste DD. A linha pontilhada representa o erro experimental estimado.



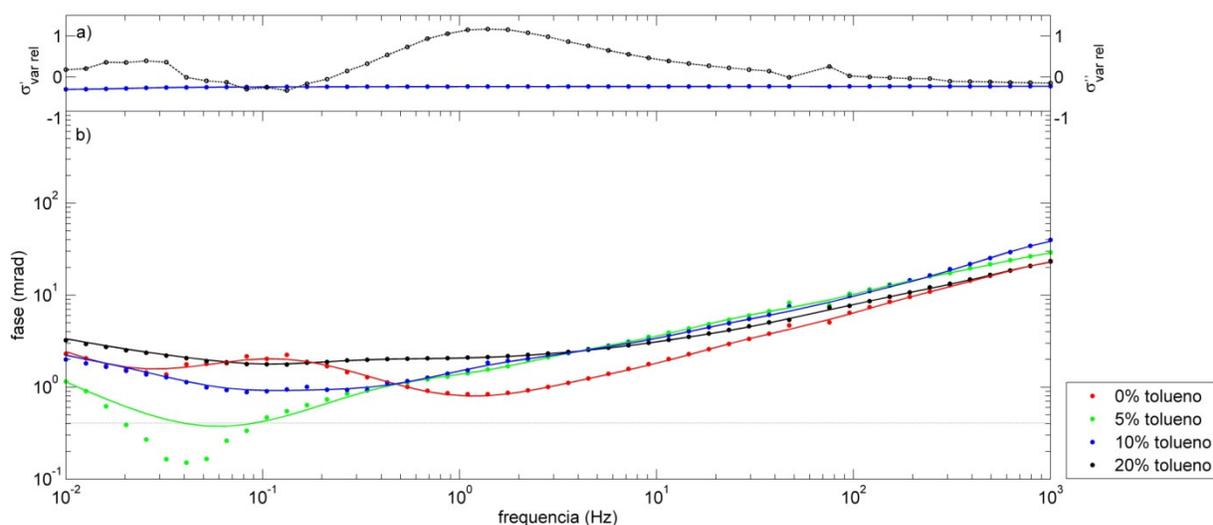
**Figura 5.14:** Variação da resposta SIP das amostras contendo 10% de montmorilonita para as diferentes concentrações de tolueno, no estágio inicial: a) variação máxima relativa da condutividade real (símbolos cheios) e imaginária (símbolos vazios) e b) fase, os símbolos são os dados medidos e as linhas cheias são os valores computados pelo ajuste DD. A linha pontilhada representa o erro experimental estimado.

### 5.3.4. Efeito da concentração de tolueno no estágio final

A resposta SIP no estágio final (aproximadamente 30 a 40 dias após o preparo) das amostras com 5% de montmorilonita é mostrada na **Figura 5.15**, enquanto que o equivalente para as amostras com 10% de montmorilonita é mostrado na **Figura 5.16**. As linhas sólidas nas **Figuras 5.15b** e **5.16b** representam o dado modelado pelo ajuste DD. Os espectros de fase para as amostras com 5% e 10% de montmorilonita novamente apresentam um mínimo entre 0,05 e 0,5 Hz. Para ambos os teores de argila, algumas medidas abaixo do limite de 0,4 mrad da acurácia experimental são registradas. Um mínimo de 0,6 mrad é observado em 0,1 Hz para as amostras de 5% de montmorilonita contendo 0% e 5% de tolueno. Essas amostras apresentam uma variação máxima de menos do que 2 mrad para frequências menores do que 10 Hz, apesar de uma variação de 4 mrad ser observada em 50 Hz. No caso das amostras com 10% de montmorilonita, uma variação de aproximadamente 3 mrad é associada com a variação da concentração de tolueno em frequências inferiores a 50 Hz. Novamente a presença de tolueno tem pouco efeito no formato do espectro.



**Figura 5.15:** Variação da resposta SIP das amostras contendo 5% de montmorilonita para as diferentes concentrações de tolueno, no estágio final: a) variação máxima relativa da condutividade real (símbolos cheios) e imaginária (símbolos vazios) e b) fase, os símbolos são os dados medidos e as linhas cheias são os valores computados pelo ajuste DD. A linha pontilhada representa o erro experimental estimado.



**Figura 5.16:** Variação da resposta SIP das amostras contendo 10% de montmorilonita para as diferentes concentrações de tolueno, no estágio final: a) variação máxima relativa da condutividade real (símbolos cheios) e imaginária (símbolos vazios) e b) fase, os símbolos são os dados medidos e as linhas cheias são os valores computados pelo ajuste DD. A linha pontilhada representa o erro experimental estimado.

Considerando os gráficos da variação relativa máxima em  $\sigma'$  e  $\sigma''$ , observa-se que a variação de  $\sigma'$  devido a presença de tolueno é menor do que a registrada no estágio inicial. Novamente as variações máximas de  $\sigma''$  variam com a frequência. Para as amostras com 5% de montmorilonita, as variações máximas de  $\sigma''$  geradas pela variação da concentração de tolueno são geralmente menores no estágio final

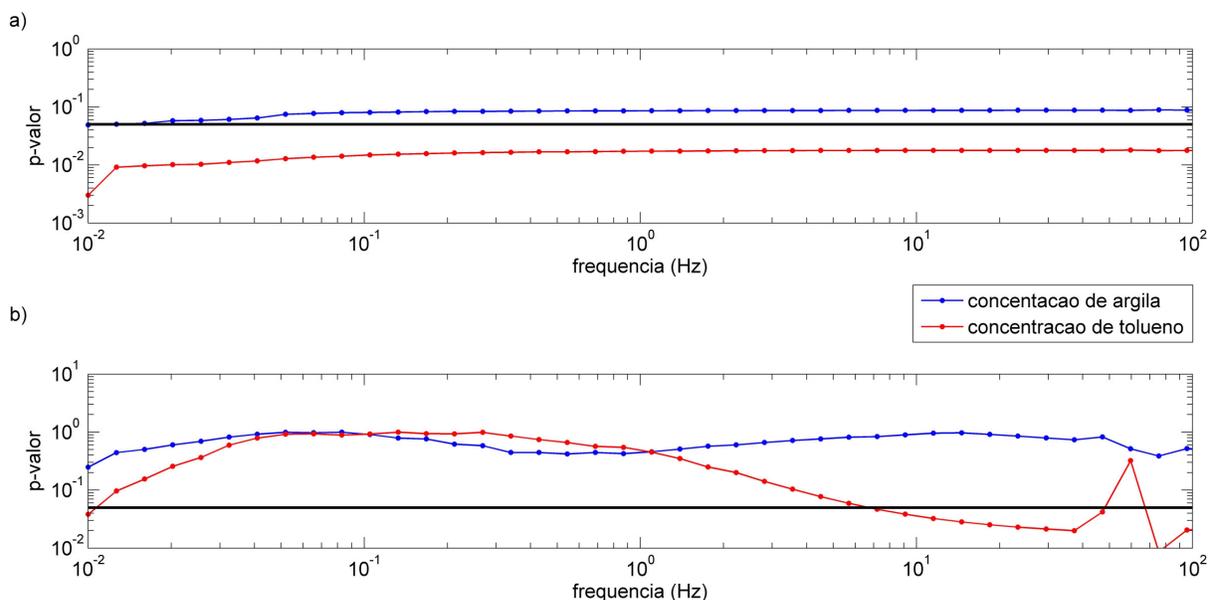
em relação ao que foi observado no estágio inicial. Além disso, no estágio final, algumas frequências apresentam sensibilidade mínima à presença de tolueno. Similarmente, para as amostras com 10% de montmorilonita, as variações máximas em  $\sigma'$  e  $\sigma''$  são, de forma geral, menores no estágio final em relação ao estágio inicial.

### 5.3.5. Correlação entre os parâmetros SIP e a concentração de argila e tolueno

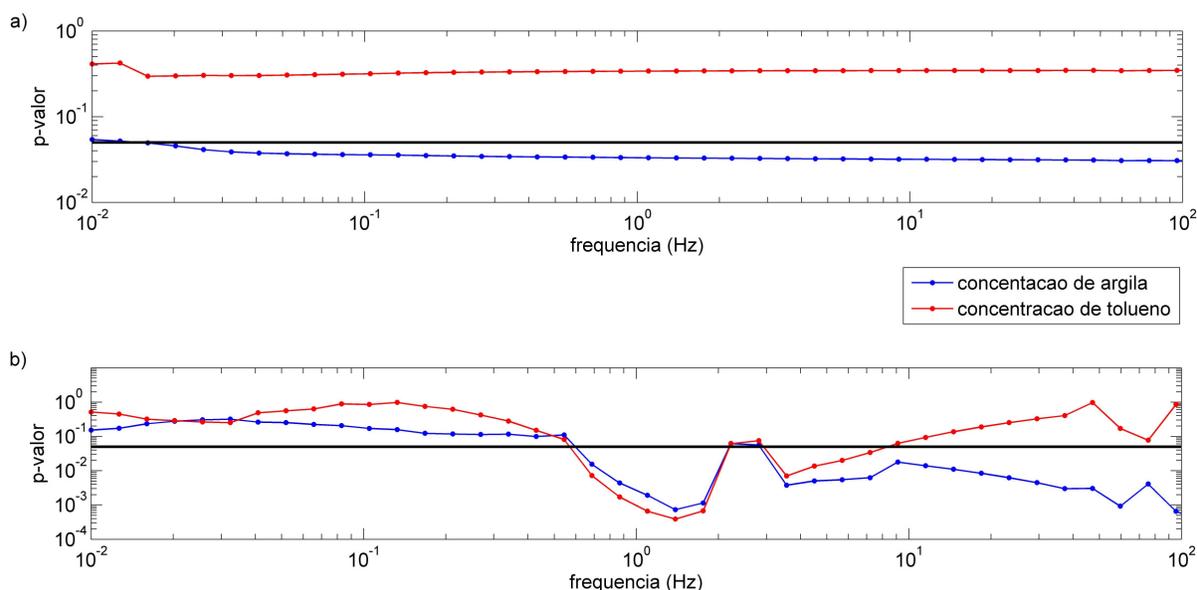
Os resultados acima sugerem que a dependência da resposta SIP com a concentração de tolueno é pequena, e é mais pronunciada imediatamente após o preparo das amostras (estágio inicial) do que após as amostras terem maturado para um aparente equilíbrio químico (estágio final). Os resultados da ANOVA realizada nesse estudo apoiam esse modelo. A **Figura 5.17** mostra a distribuição do p-valor obtido pela regressão *stepwise* para cada frequência, de a)  $\sigma'(\omega)$ , e b)  $\sigma''(\omega)$ , para as concentrações de argila e tolueno, no estágio inicial. Para a concentração de tolueno, a regressão resulta em um p-valor  $< 0,05$  para  $\sigma'$  em toda a faixa de frequência, e na maioria do espectro de  $\sigma''$  ( $f > 6$  Hz). Esse resultado sugere que existe uma dependência estatística significativa da resposta SIP com a concentração de tolueno no estágio inicial. Em contrapartida, a regressão para o teor de argila fornece um p-valor maior do que 0,05 para praticamente toda a faixa de frequência para ambas  $\sigma'$  e  $\sigma''$ , sugerindo que o teor de argila não explica de forma significativa as variações na resposta SIP observadas no estágio.

A **Figura 5.18** similarmente mostra a distribuição do p-valor obtido pela regressão *stepwise* para cada frequência, de a)  $\sigma'(\omega)$ , e b)  $\sigma''(\omega)$ , para as concentrações de argila e tolueno, no estágio final. Em contraste ao estágio inicial, a concentração de tolueno parece não explicar de forma significativa as variações observadas na resposta SIP (p-valor  $> 0,05$  na maioria dos espectros de  $\sigma'$  e  $\sigma''$ ). Ao invés disso, o teor de argila é agora um parâmetro estatisticamente significativo que afeta a resposta SIP, com p-valor  $< 0,05$  em todo o espectro de  $\sigma'$  e em frequências acima de 0,7 Hz no espectro de  $\sigma''$ .

A **Tabela 5.1** mostra os valores calculados pela Decomposição Debye ( $\rho_0$ ,  $m$  e  $\tau$ ), condutividade DC  $\sigma_0$  ( $1/\rho_0$ ) e cargabilidade normalizada  $m_n$ . A **Figura 5.19** mostra a distribuição desses parâmetros em termos da concentração de tolueno. A condutividade DC parece ser correlacionada com a concentração de tolueno para ambos os estágios inicial e final, apesar de  $\tau$  não ser correlacionado com nenhum parâmetro. Não é possível identificar nenhuma correlação clara entre  $m$  ou  $m_n$  e a concentração de tolueno.



**Figura 5.17:** p-valores obtidos pela regressão *stepwise* dos resultados obtidos para o estágio inicial de a) condutividade real e b) condutividade imaginária. A linha preta representa o limite de correlação estatística ( $p$ -valor = 0,05).



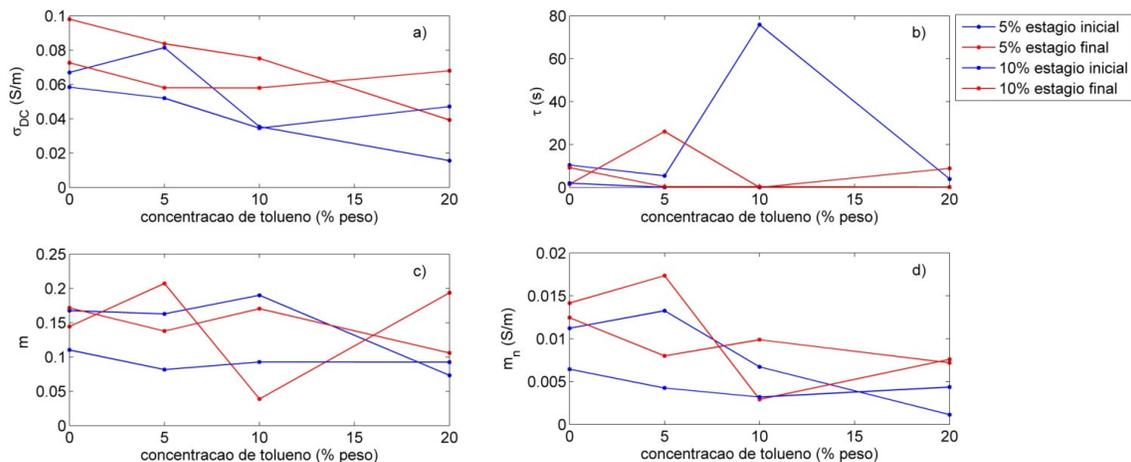
**Figura 5.18:** p-valores obtidos pela regressão *stepwise* dos resultados obtidos para o estágio final de a) condutividade real e b) condutividade imaginária. A linha preta representa o limite de correlação estatística ( $p$ -valor = 0,05).

A ANOVA gera resultados similares quando aplicada aos parâmetros obtidos pelo ajuste DD. Os resultados obtidos pela regressão linear desses parâmetros com o teor de argila e tolueno são apresentados na **Tabela 5.2**. No estágio inicial existe uma correlação significativa entre  $\sigma_0$  e o teor de tolueno ( $p$ -valor

= 0,003) e argila (p-valor = 0,03), apesar da correlação mais significativa ser com a concentração de tolueno, consistente com as observações no espectro de frequências. A cargabilidade ( $m$ ) e cargabilidade normalizada ( $m_n$ ) estão estatisticamente correlacionadas com o teor de argila no estágio final (p-valor = 0,016 e 0,007 para  $m$  e  $m_n$ , respectivamente). Todos os outros p-valores obtidos são maiores do que 0,05, o que significa que os parâmetros DD não estão estatisticamente correlacionados com os teores de argila ou tolueno no estágio final.

**Tabela 5.1:** Parâmetros estimados pela Decomposição Debye.

Estágio	Teor de argila	Teor de tolueno	$\sigma_0$ (S/m)	$m$	$m_n$ (S/m)	$\tau$ (s)	Erro rms <sup>20</sup> (mrad)
Inicial	5%	0%	0,07	0,17	0,011	10,422	0,01
		5%	0,08	0,16	0,013	5,435	0,013
		10%	0,03	0,19	0,007	75,870	0,007
		20%	0,01	0,07	0,001	3,959	0,015
	10%	0%	0,10	0,14	0,014	1,543	0,017
		5%	0,08	0,21	0,017	26,065	0,008
		10%	0,07	0,04	0,003	0,002	0,070
		20%	0,04	0,19	0,008	8,884	0,010
Final	5%	0%	0,06	0,11	0,006	1,963	0,016
		5%	0,05	0,08	0,004	0,023	0,039
		10%	0,03	0,09	0,003	0,007	0,050
		20%	0,05	0,09	0,004	0,080	0,029
	10%	0%	0,07	0,17	0,012	9,238	0,010
		5%	0,06	0,14	0,008	0,339	0,023
		10%	0,06	0,17	0,010	0,342	0,0218
		20%	0,07	0,10	0,007	0,142	0,0272



**Figura 5.19:** Concentração de tolueno versus a) condutividade DC  $\sigma_{DC}$ , b) tempo médio de relaxação  $\tau$ , c) cargabilidade total  $m$  e d) cargabilidade total normalizada  $m_n$  determinados pelo ajuste DD.

<sup>20</sup> Erro quadrático médio obtido pelo ajuste dos dados de fase (rad).

**Tabela 5.2:** Regressão linear dos parâmetros estimados pela Decomposição Debye.

Estágio	Variável dependente	Variável independente	p-valor	
Inicial	Condutividade DC ( $\sigma_0$ )	Argila	0,030	
		Tolueno	0,003	
	Equação: $\sigma_0 = 0,052 + 0,005 \cdot \text{argila} - 0,003 \cdot \text{tolueno}$ $R^2 = 88,74$			
	Cargabilidade ( $m$ )	Argila	0,962	
		Tolueno	0,591	
	Cargabilidade normalizada ( $m_n$ )	Argila	0,469	
		Tolueno	0,056	
	Tempo médio de relaxação ( $\tau$ )	Argila	0,495	
		Tolueno	0,979	
	Final	Condutividade DC ( $\sigma_0$ )	Argila	0,055
Tolueno			0,469	
Cargabilidade ( $m$ )		Argila	0,016	
		Tolueno	0,153	
Equação: $m = 0,057 + 0,010 \cdot \text{argila} - 0,002 \cdot \text{tolueno}$ $R^2 = 75,68$				
Cargabilidade normalizada ( $m_n$ )		Argila	0,007	
		Tolueno	0,104	
Equação: $m_n = 0,0010 + 0,0001 \cdot \text{argila} - 0,0001 \cdot \text{tolueno}$ $R^2 = 82,04$				
Tempo médio de relaxação ( $\tau$ )		Argila	0,374	
		Tolueno	0,172	

## 5.4 Discussão

Os resultados mostram que o efeito do tolueno nos parâmetros de polarização da resposta SIP de misturas de areia-argila é pequeno. Mesmo utilizando amostras com concentrações de argila (5% e 10%) menores do que as concentrações utilizadas por Olhoeft e seus colegas (40 e 50%), a falta de qualquer resposta apreciável na fase registrada nas amostras deste estudo como resultado da variação de tolueno claramente contradiz as observações anteriores. Apesar de diferenças na composição do eletrólito e da quantidade de montmorilonita e tolueno, os espectros de fase registrados neste estudo são de fato muito similares, em sua magnitude e formato, aos publicados por Brown et al. (2004), que registraram pequena variação da fase através de todo o espectro de frequência. De forma significativa, o formato dos espectros publicados por Brown et al. (op. cit.) é muito similar aos observados nesse estudo, com um mínimo no

espectro de fase entre 0,1-1 Hz. Os dados registrados no presente estudo sugerem a presença de dois mecanismos de polarização separados por esse mínimo: (i) uma polarização eletroquímica de baixa frequência que é apenas parcialmente capturada pelo conjunto de dados, com pico bem abaixo de  $10^{-2}$  Hz, e (ii) um segundo mecanismo de polarização que se desenvolve acima de 10Hz e é provavelmente uma combinação dos mecanismos de polarização eletroquímica e Maxwell-Wagner.

Observa-se uma dependência da resposta SIP com a presença de tolueno que claramente muda com o tempo após a saturação inicial das amostras (**Figuras 5.5 – 5.12**). Essas mudanças são maiores logo após o preparo das amostras com tolueno, com a estabilização gradual do espectro SIP no período de aproximadamente 40 dias de monitoramento. Esses efeitos temporais provavelmente resultam de mudanças interfaciais químicas após a adição de tolueno, conforme o sistema progride em direção a um novo estado de equilíbrio químico. Uma possibilidade é que contaminantes orgânicos, como o tolueno, interagem com os minerais de argila (e.g. polimerização do tolueno<sup>21</sup>), modificando dessa forma a eletroquímica da interface mineral-fluido e portanto a resposta SIP. Esse foi o mecanismo proposto por Olhoeft (1985) para descrever as anomalias na fase observadas em seu experimento (**Figura 5.1**). Outros mecanismos possíveis são troca iônica, sorção química, absorção e adsorção. Apesar dos processos eletroquímicos exatos responsáveis por essa dependência temporal da resposta SIP seja atualmente desconhecida, esses resultados realçam a necessidade de se considerar tais efeitos quando se estuda o efeito da composição química na resposta SIP. Nesse sentido, é importante reconhecer que apenas no estágio inicial foi possível observar um efeito estatisticamente significativo da concentração de tolueno na resposta SIP.

Outro resultado importante desse estudo é que são os parâmetros de condução (espectro de  $\sigma'$  e  $\sigma_0$  obtido pela DD) que consistentemente apresentam maior sensibilidade a contaminação por tolueno (com exceção da amostra com 10% de montmorilonita no estágio final, em algumas frequências). Como já foi observado, a ANOVA sugere que essa dependência é significativa apenas no estágio inicial da contaminação. O fato de que os parâmetros relacionados a polarização interfacial (espectro  $\sigma''$  e  $m_n$  obtido pela DD) sejam insensíveis a contaminação por tolueno sugere que, apesar de preencher os espaços dos poros, a presença do tolueno (eletricamente resistor) não muda de forma significativa a química da interface mineral-fluido. Esse raciocínio é consistente com o argumento proposto por Schmutz et al. (2010) para explicar seus resultados da resposta SIP de solos contendo diferentes concentrações de óleo

---

<sup>21</sup> A polimerização (processo que liga pequenas moléculas para formar grande moléculas) é um processo conhecido da interação entre argilas e líquidos orgânicos, onde as argilas podem atuar como um iniciador. Polímeros também podem ser ligados as argilas por uma série de mecanismos como ligação catiônica e aniônica, efeitos da força de Van der Waals e de hidrogênio e ligação covalente (KING e OLHOEFT, 1989).

bruto. Os autores argumentam que se o óleo é a fase não molhante<sup>22</sup> do meio, então existem duas interfaces que se formam no espaço dos poros a serem consideradas: (1) interface grão-água e (2) interface óleo-água. Os autores propõem que, enquanto a interface grão-água é polarizada, a interface óleo-água deve formar uma fase contínua no espaço do poro, resultando em uma polarização mínima da camada de Stern da interface óleo-água. Além disso, os autores sugerem que se a área específica da interface óleo-água é bem menor do que a área específica da interface grão-água, a EDL formada na interface óleo-água pode ser desprezada. Como espera-se que o tolueno seja a fase não molhante nessas amostras, esses resultados estão de acordo com essas sugestões. Resumindo, assume-se que a presença de tolueno praticamente não modifica a polarizabilidade da interface mineral-fluido, visto que a EDL que se forma na interface tolueno-água é muito pequena para ter efeito mensurável no espectro de fase.

A influência do teor de argila nos parâmetros de polarização ( $\sigma''$ ,  $m$  e  $m_n$ ) é bem conhecida e de fato, observou-se seu efeito na resposta SIP no estágio final do experimento, com  $\sigma''$ ,  $m$  e  $m_n$  estatisticamente correlacionados com o teor de argila (**Figura 5.18** e **Tabela 5.2**). Entretanto, imediatamente após a preparação das amostras (estágio inicial), o efeito do teor de argila nos parâmetros SIP foi muito fraco. Esses resultados sugerem que a presença de tolueno inicialmente mascarou o efeito do teor de argila na polarização. O surgimento de uma relação entre  $\sigma''$  e o teor de argila no estágio final é consistente com a hipótese de progressão para um equilíbrio químico com o tempo (**Figuras 5.5 – 5.12**), quando a presença do tolueno exerce um menor controle na resposta SIP.

De forma geral, os parâmetros da Decomposição Debye mostram a dependência da concentração de tolueno e de argila que é consistente com os espectros de  $\sigma'$  e  $\sigma''$ . Entretanto, a ANOVA realizada com as medidas desses espectros realça o fato que a dependência significativa dessas medidas com as concentrações de tolueno e argila varia com a frequência. Dado o formato do espectro de fase previamente discutido e a presença de dois mecanismos de polarização, o mecanismo de alta frequência pode estar sendo afetado pelo teor argila, enquanto que o mecanismo de baixa frequência (parcialmente registrado) pode não estar. Como a Decomposição Debye integra todo o espectro de frequência em sua análise, e com isso ambos os mecanismos, esse procedimento pode reduzir a significância estatística das relações com os parâmetros petrofísicos. Isso sugere que a Decomposição Debye pode nem sempre ser a

---

<sup>22</sup> Com relação aos efeitos das características de molhabilidade (i.e., preferência de uma superfície sólida em fazer contato direto com um líquido ao invés de outro) no efeito IP, quando o óleo constitui a fase não molhante (e.g.) duas interfaces são formadas: a interface grão-água e a interface óleo-água. Contribui para o efeito IP principalmente a interface grão-água. A interface óleo-água contribuirá para o efeito IP somente se a EDL formada nessa interface apresentar descontinuidades no meio poroso. No caso de um óleo molhante (e.g.), a interface óleo-água é bastante reativa e podendo formar uma forte EDL (SCHMUTZ et al. 2010).

técnica mais apropriada para o entendimento de relações entre os parâmetros SIP e propriedades físico-químicas quando diversos mecanismos são capturados pelo espectro.

Embora o efeito do tolueno nos parâmetros de polarização seja surpreendentemente pequeno, existe uma dependência estatística entre os parâmetros SIP e o teor de tolueno no estágio inicial, o que significa que o tolueno exerce um efeito na resposta SIP. Interessantemente, esse efeito não é observado no estágio final. Essas observações estão de acordo com Ghorbani et al. (2009), que mediram mudanças na resposta SIP em amostras parcialmente saturadas. Como tolueno e ar são ambos altamente resistivos, esses resultados podem ser diretamente comparados com os resultados de Ghorbani et al. (op. cit.). Os autores observaram uma diminuição da polarização com a desaturação e interpretaram a amplitude da polarização em baixas frequências como sendo controladas pelos minerais de argila.

É importante enfatizar que as concentrações de tolueno usadas nesse experimento seriam representativas em escala de campo apenas em condições que seriam encontradas imediatamente após um derrame extensivo de tolueno na subsuperfície. Isso ressalta ainda mais o resultado de que as altas concentrações de tolueno utilizadas surpreendentemente exercem um efeito tão pequeno na resposta da fase, e que a condução através dos poros é fundamentalmente impactada. De fato, a variabilidade da fase entre amostras idênticas não é muito menor do que a variabilidade observada pela variação da concentração de tolueno. Mesmo bem quantificadas, o efeito do preparo das amostras poderia, em parte, contribuir para a falta de variações significantes entre os parâmetros de polarização e o teor de tolueno nesse experimento. Baseado nos resultados desse estudo, acredita-se que identificar a presença de tolueno em solos seja um grande desafio, e que a técnica SIP não é uma metodologia viável para a investigação de contaminação por tolueno.

Entretanto, em investigações de áreas contaminadas, após o período de semanas até anos, o tempo de dispersão da contaminação é acompanhado pela degradação microbiana dos hidrocarbonetos e consequente mudança da resposta geofísica. A presença de micro-organismos e a atividade microbiana resultam em processos complexos que podem alterar significativamente a resposta SIP em áreas contaminadas por hidrocarbonetos em relação ao que foi observado nesse experimento. O capítulo a seguir relata um experimento conduzido na tentativa de observar a variação da resposta IP em solos argilosos contaminados por tolueno, consequentes da atividade microbiana de degradação deste contaminante.

## 6 RESPOSTA SIP DA BIODEGRADAÇÃO INDUZIDA EM AMOSTRAS ARGILOSAS CONTAMINADAS POR TOLUENO

O carbono proveniente da contaminação por hidrocarbonetos LNAPL (*Light nonaqueous phase liquids*) estimula a atividade microbiana, provocando mudanças significativas das propriedades petrofísicas do meio e, conseqüentemente, da assinatura geofísica de um ambiente contaminado. A eficiência da biodegradação é controlada em grande parte pela presença da população microbiana capaz de degradar os LNAPLs em questão e por condições hidrogeológicas e geoquímicas favoráveis (ATEKWANA e ATEKWANA, 2010).

Procurando observar como os processos microbianos afetam as propriedades elétricas de solos contaminados por hidrocarbonetos, Abdel Aal et al. (2004) avaliaram a resposta SIP em amostras de areia coletadas em uma área contaminada por combustível diesel. As amostras foram inoculadas por culturas microbianas coletadas na mesma área, combustível diesel e meio nutriente (25% Bushnell Hass – BH<sup>23</sup>). Amostras de controle (contendo apenas nutrientes ou nutrientes e diesel) também foram medidas. A condutividade complexa ( $\sigma'$  e  $\sigma''$ ) aumentaram com o tempo para as amostras ativas (com bactérias), enquanto que as inativas não apresentaram mudanças significativas com o tempo.  $\sigma'$  respondeu rapidamente aos parâmetros químicos e biológicos do experimento, o que foi interpretado como devido a alteração da composição do eletrólito. A variação mais lenta de  $\sigma''$  foi interpretada como devido a mudanças progressivas da área das superfícies dos grãos induzidas pelo crescimento microbiano e possivelmente a formação de biofilmes. Conforme a força iônica na solução dos poros aumenta, a espessura da EDL é reduzida, melhorando a fixação dos micróbios nas superfícies minerais.

Ntarlagiannis et al. (2005a) investigaram a sensibilidade de medidas SIP em experimentos de precipitação de metal sulfeto micróbio induzida. Os autores prepararam três colunas com areia: uma coluna geoquímica e uma coluna elétrica, ambas inoculadas pela injeção de células vivas da bactéria *D. vulgaris* e uma coluna de controle, não inoculada. Em um primeiro experimento, um fluxo contínuo ascendente de nutrientes e metais foi estabelecido em cada coluna. Células de *D. vulgaris* foram injetadas no centro das colunas geoquímica e elétrica. Amostras geoquímicas e análises realizadas ao final do experimento mostraram que a redução de sulfato micróbio-induzida levou a precipitação de metais nas células microbianas, formando biominerais móveis. Essa precipitação ocorreu inicialmente na zona de injeção de bactérias, seguida pelo acúmulo final na zona de injeção de nutrientes na base da coluna. No experimento com metais, os autores observaram anomalias de fase (até 14 mrad) nas zonas de injeção e de

---

<sup>23</sup>25% da solução consiste na solução com sulfato de magnésio (50 mg/l), cloreto de cálcio (5 mg/l), fosfato monopotássico (250 mg/l), hidrogeno-fosfato de diamônio (250 mg/l), nitrato de potássio (250 mg/l) e cloreto férrico (12.5 mg/l).

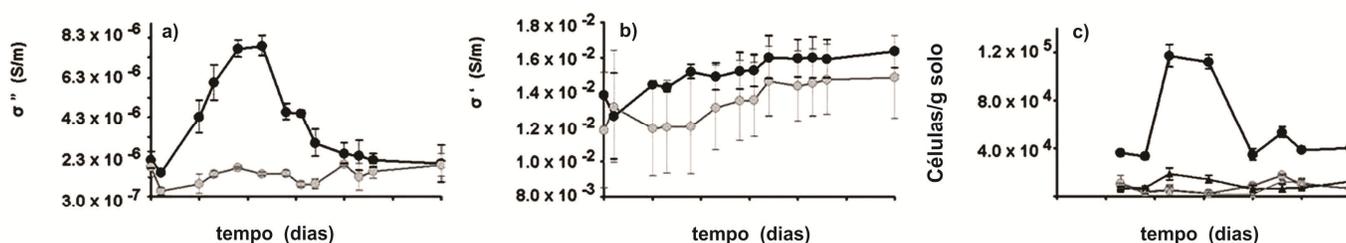
acúmulo final de bactérias. O início do aumento da polarização ocorreu simultaneamente ao início do consumo de lactato, sendo os perfis de polarização similares aos perfis calculados para o consumo de lactato. As variações temporais na condutividade real e imaginária foram interpretadas como devido ao rearranjo geométrico dos micro-organismos revestidos por metais. Em um segundo experimento as mesmas condições biogeoquímicas foram estabelecidas, exceto que não foi adicionado nenhum metal à solução. Nesse caso, os autores não observaram anomalias de polarização. Com isso, os autores atribuem o aumento da polarização observado no experimento com metais ao mecanismo que se desenvolve na interface metal-fluido conforme o sulfeto se precipita nas células microbianas formando biominerais. Os autores interpretam a variação temporal da condutividade real e imaginária como um reflexo das mudanças no tamanho da área da interface metal-fluido e da condução eletrônica resultante do crescimento microbiano, movimento quimiotático e coagulação final.

Com o objetivo de observar a resposta SIP gerada apenas pela presença de bactérias, Ntarlagiannis et al. (2005b) mediram a resposta SIP de amostras de areia com diferentes concentrações de bactérias (*Shewanella putrefaciens* e *Escherichia coli*). Os resultados mostram que as medições SIP foram capazes de detectar a presença das bactérias nas amostras, mesmo quando estas estavam inativas. Entretanto as variações observadas na fase foram pequenas (alguns mrad), requerendo uma calibração metódica do aparato experimental e remoção dos erros instrumentais. Os autores observaram que para densidades celulares menores do que 12 mg/L a polarização diminuiu (até 60 %) em relação ao observado antes da injeção de células, sendo que essa diminuição foi mais significativa para quando a areia utilizada no experimento foi revestida com Fe. Os autores interpretaram essa diminuição da polarização em baixas densidades celulares a alteração da interface mineral-fluido devido às interações minerais-células. Para densidades maiores do que 12 mg/L, a polarização aumentou (até 15%), interpretado pelos autores como possivelmente devido a algum mecanismo de gargalo formado nos poros resultante da diminuição da mobilidade iônica e/ou transferência de elétrons devido ao acúmulo de células nos poros.

Davis et al. (2006) estimularam a atividade microbiana em colunas de areia, com o objetivo de estudar o efeito do crescimento microbiano e da formação de biofilme nas propriedades elétricas do meio poroso. Nas colunas não estimuladas, nutrientes (25% BH) e combustível diesel foram periodicamente adicionados à areia, enquanto que nas colunas bioestimuladas adicionou-se, além dos nutrientes e do diesel, uma cultura de bactérias, obtida através de sedimentos coletados em uma área contaminada por hidrocarbonetos. Imagens de microscopia eletrônica confirmaram o crescimento microbiano e a formação de biofilme nas colunas bioestimuladas.

A **Figura 6.1** mostra os resultados obtidos pelos autores, que observaram um aumento na população microbiana e na condutividade imaginária na coluna bioestimulada (dias 13-23) que segundo

os autores, podem ser totalmente ou parcialmente devido ao aumento de biofilme/bactérias fixados nas superfícies dos grãos, e/ou ao aumento de agregados de bactérias formando microcolônias. A diminuição subsequente da concentração de células vivas (dias 23-60), e correspondente diminuição de  $\sigma''$  pode ser devido a desfixação das bactérias, possivelmente devido a fonte limitada de carbono/nutrientes, ou a uma concentração celular excessiva. A idéia de morte e lise das bactérias, processo no qual as células são desintegradas e seu conteúdo se mistura à solução, é uma explicação para não ter sido observado o aumento de células mortas após o dia 30. Os autores observaram um aumento de  $\sigma'$  com o tempo, o que foi interpretado como devido a adição periódica de nutrientes (dias 18 e 31) nas colunas, resultando no aumento da concentração iônica no fluido de saturação.



**Figura 6.1:** Monitoramento da resposta SIP: a)  $\sigma''$  e b)  $\sigma'$ , os símbolos pretos representam as medições na coluna bioestimulada, e os símbolos cinzas representam as medições na coluna não estimulada; c) população microbiana, os círculos e triângulos pretos representam as células vivas e mortas na coluna bioestimulada, respectivamente, e os triângulos cinzas representam as células mortas na coluna não estimulada (modificado de Davis et al., 2006).

Os trabalhos citados acima encorajaram a realização de diversos experimentos em laboratório, realizados com o intuito de reduzir a complexidade e a variabilidade encontradas no meio ambiente natural (WILLIAMS et al., 2005; SLATER et al., 2007; PERSONNA et al., 2008; ZHANG et al., 2012). Esse capítulo apresenta um estudo da resposta SIP de solos argilosos contaminados por tolueno, saturados por uma solução coletada em uma área contaminada por hidrocarbonetos, feita através de experimentos controlados. Assim como no experimento apresentado no capítulo 5, esse experimento considera o erro relacionado ao aparato experimental, a incerteza relacionada ao preparo das amostras e as mudanças temporais da resposta SIP com o tempo. Esse estudo considera se as mudanças temporais da resposta SIP podem ser atribuídas a atividade microbiana de degradação do tolueno.

## 6.1 Experimento controlado

### 6.1.1 Preparo das amostras e aquisição de dados

As amostras utilizadas nesse estudo constituem-se em misturas de areia e caulinita, artificialmente contaminadas por tolueno. Para o experimento, duas colunas idênticas compostas pela misturas de areia (*Otawa sand*), caulinita (5% do massa da amostra seca) e tolueno (10% da massa da amostra seca) foram preparadas misturando-se inicialmente areia e caulinita e então adicionando o tolueno. Após esse preparo, uma das colunas (coluna ativa) foi saturada por água coletada em uma área contaminada por diversos componentes (hidrocarbonetos, organoclorados e sais). Assume-se que por se tratar de um ambiente natural contaminado por hidrocarbonetos, bactérias degradadoras dos contaminantes presentes, entre eles o tolueno, estariam presentes. A água contaminada foi armazenada em uma geladeira ( $T \sim 4^{\circ}\text{C}$ ), para que as bactérias permanecessem vivas, porém inativas. Uma segunda coluna (coluna de controle) foi saturada por uma solução de água e  $\text{NaNO}_3$ , cuja salinidade variou de 1300 a 1600  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (mesma faixa de variação da condutividade elétrica medida para a água contaminada). Para garantir que as bactérias estivessem vivas dentro da coluna ativa, estabeleceu-se um fluxo de 1/2 volume de poro por dia, resultando em um fluxo de aproximadamente 90 mL por dia. A coluna de controle também foi submetida a mesma vazão de fluxo da sua solução de saturação. Como o objetivo do experimento foi o monitoramento da resposta SIP por um período de alguns meses, a escolha do argilomineral considerou a propriedade de expansão (*swelling*) das argilas. Argilas do grupo caulinita possuem caráter hidrofóbico, diferentemente das argilas do grupo smectita e vermiculita, que possuem natureza hidrofílica (BERGAYA et al., 2006).

A resposta SIP das amostras foi monitorada por um período de até 4 meses. Assim como no experimento anterior, a temperatura do laboratório variou entre  $24^{\circ}$  a  $26^{\circ}\text{C}$ . O fluido de saturação das colunas foi equilibrado na temperatura ambiente anteriormente a sua injeção nas colunas. O fluxo de fluido era estabelecido por válvulas na base e topo da amostra, auxiliados por uma bomba de pressão. Esse procedimento garantia não apenas a troca de fluido de forma idêntica nas duas colunas, mas também a saturação completa das amostras antes de cada medição. Medidas de pH e Eh foram tomadas no fluido de entrada e de saída das duas colunas.

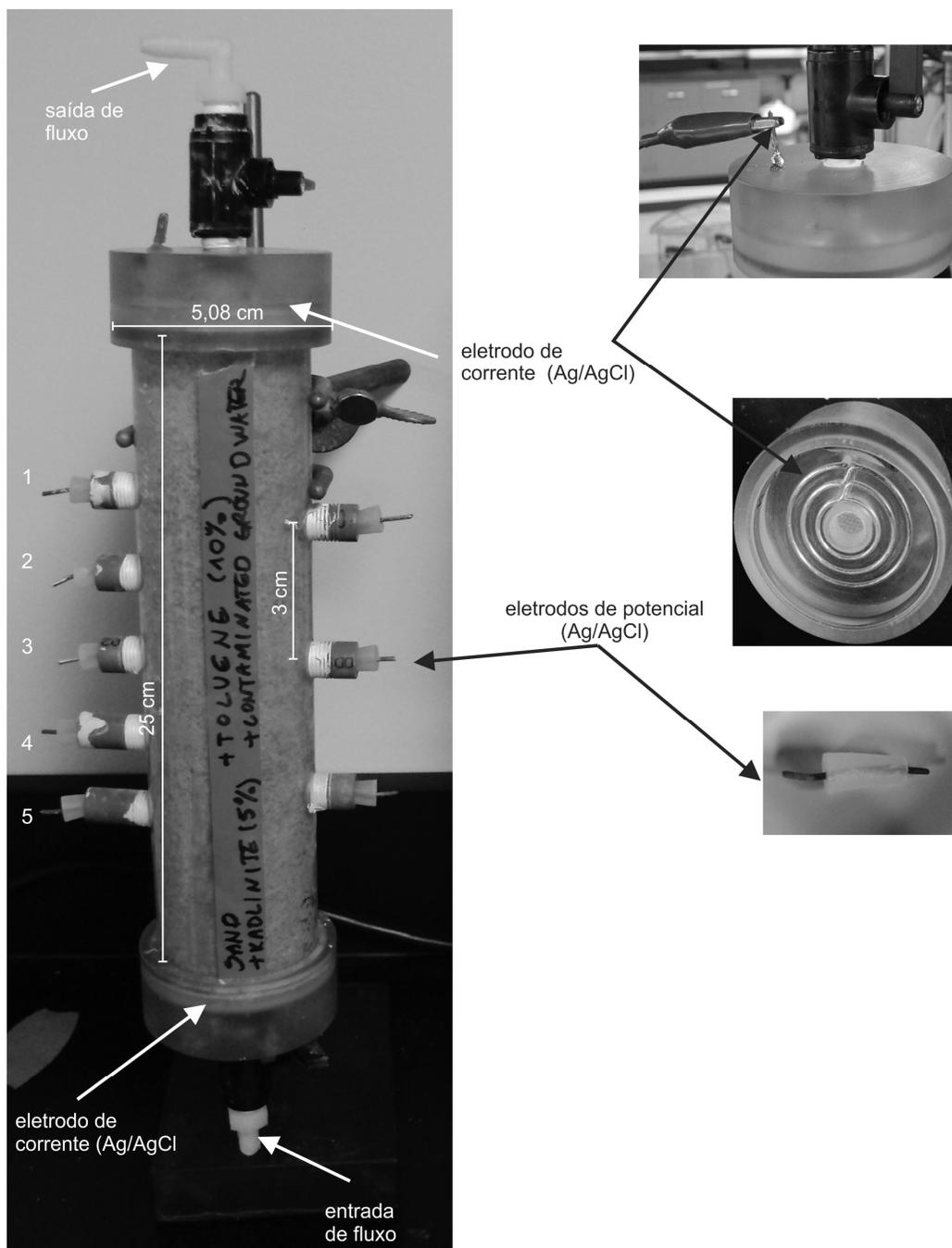
Três semanas após o início do experimento, uma solução com nutrientes foi adicionada a solução de saturação dos fluidos de ambas as colunas, com o objetivo de acelerar a atividade microbiana. A solução nutriente utilizada é similar a solução 25% BH utilizada por Abdel Aal et al. (2004) e Davis et al. (2006), e consiste em uma mistura de sulfato de magnésio (50 mg/L), cloreto de cálcio (5 mg/L), fosfato

monopotássico (250 mg/L), nitrato de potássio (250 mg/L), cloreto férrico (12,5 mg/L) e cloreto de amônia (101 mg/L). A quantidade de solução nutriente utilizada correspondeu a 25% do volume total do fluido de saturação.

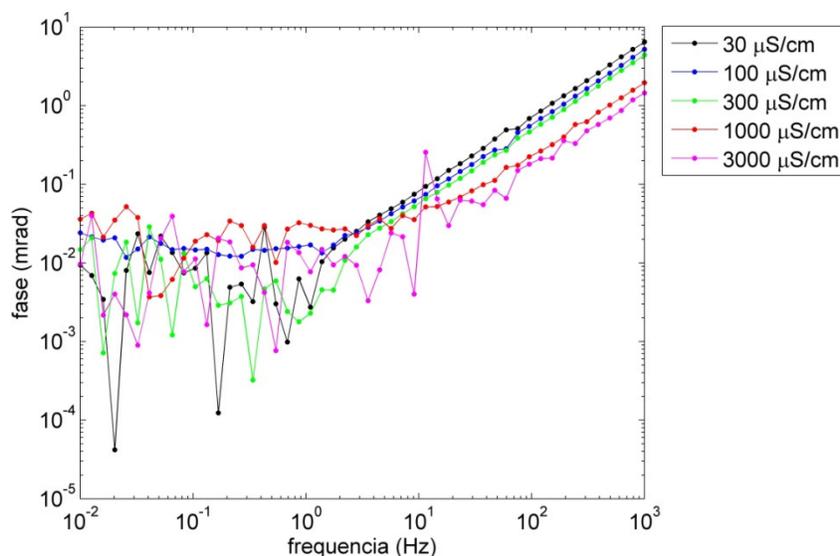
A instrumentação utilizada para as medições foi a mesma utilizada no experimento descrito no capítulo anterior, onde apenas o *design* do porta amostras foi modificado. Foram usados eletrodos não polarizáveis Ag/AgCl para injeção de corrente e medição de potencial. As colunas possuíam 5,08 cm de diâmetro e 25 cm de altura. Os eletrodos de corrente estavam fixados na base e topo do porta amostra, e 5 eletrodos usados para leitura de potencial (denominados de 1 a 5, de cima para baixo) localizavam-se na mesma linha vertical da coluna, separados por uma distância de 3 cm. A **Figura 6.2** mostra uma das colunas utilizadas no experimento, com destaque para os eletrodos de corrente e de potencial. Os pares de eletrodos usados para a medição do potencial foram 1-2, 2-3, 3-4 e 4-5. Os resultados apresentados referem-se as medições no par 3-4. A repetibilidade dos dados foi observada, de acordo com as medições nos demais pares de medição de potencial (gráficos apresentados no ANEXO).

### 6.1.2. Medidas de calibração

Similarmente ao experimento apresentado no capítulo anterior, a calibração do sistema de aquisição de dados consistiu em medidas SIP de amostras de água com diferentes concentrações de  $\text{NaNO}_3$ , simulando as faixas de condutividades das amostras exploradas no trabalho. A **Figura 6.3** mostra o erro experimental estimado a partir das respostas SIP medidas para três soluções com condutividades elétricas diferentes e suas respostas teóricas, calculadas da forma descrita no capítulo anterior. O erro na fase foi menor do 0,1 mrad para frequências até 10 Hz, atingindo aproximadamente 1 mrad apenas em frequências próximas de 100 Hz. Para frequências menores do que 10 Hz, o erro na fase foi menor do que 0,1 mrad. Novamente esses erros aumentam com a resistência das amostras e com a frequência. Assim, o valor de 0,1 mrad foi considerado o valor de erro representativo que captura não apenas a acurácia do instrumento, mas também todas as fontes de erros associadas a medição.



**Figura 6.2:** Porta amostra utilizado no experimento, com detalhe dos eletrodos de corrente e potencial. O fluxo do fluido de saturação das amostras era estabelecido da base para o topo da amostra, com o auxílio de uma bomba peristáltica. Uma membrana de *nylon* e um filtro de  $4\ \mu\text{m}$  foram posicionados na saída do fluxo, para evitar o deslocamento da amostra com o fluxo de fluido. Eletrodos de Ag-AgCl em forma de espiral foram utilizados para a injeção de corrente e eletrodos de Ag-AgCl em forma de fio foram utilizados para a medição do potencial em cinco pontos (1-5).

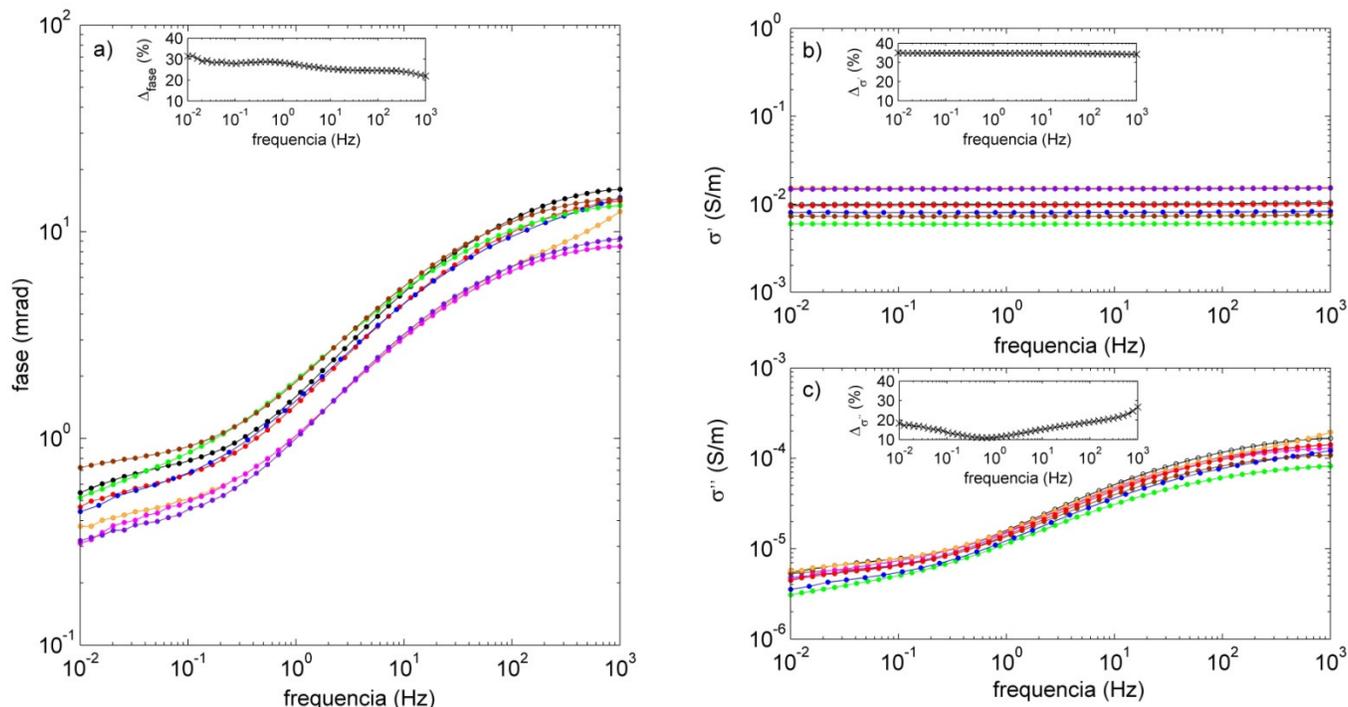


**Figura 6.3:** Distribuição do erro de medição associado ao aparato experimental estimado pela comparação da resposta medida com a resposta teórica de amostras de água de condutividade conhecida.

## 6.2 Resultados

### 6.2.1. O efeito do preparo das amostras - “packing effect”

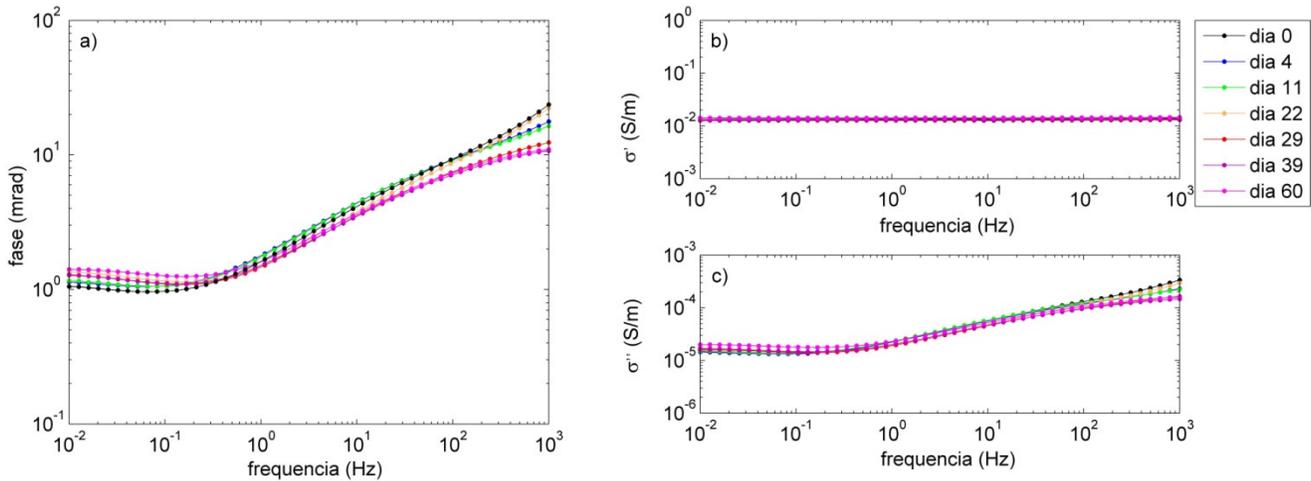
As colunas utilizadas nesse experimento comportam um grande volume da mistura sintética a ser amostrado, de modo que a quantificação do efeito das variações nas amostras resultantes unicamente ao procedimento de preparo das amostras na resposta SIP torna-se necessária. Para a observação desse efeito, foram preparadas duas colunas idênticas de areia e caulinita, completamente saturadas por uma solução de  $\text{NaNO}_3$  3mM (condutividade elétrica de  $300 \mu\text{S/cm}$ ). Considerando que o preparo dessas amostras tenha sido homogêneo, a medição nos pares 1-2, 2-3, 3-4 e 4-5 de uma mesma coluna é o mesmo que medir quatro amostras distintas. A **Figura 6.4** apresenta os resultados dessas medições. Apesar do formato da resposta da fase (**Figura 6.4a**) ser reproduzido pelas réplicas, observa-se pequenas diferenças nos espectros, como variações de aproximadamente 0,4 mrad em 0,01 Hz e menos do que aproximadamente 4 mrad em 50 Hz. Para frequências inferiores a 50 Hz, diferenças de até aproximadamente 5 mrad foram registradas. Variações nas medidas de  $\sigma'$  no intervalo 0,006-0,015 S/m foram registradas para as amostras (**Figura 6.4b**). Em baixas frequências ( $f < 1$  Hz)  $\sigma''$  variou entre  $3 \times 10^{-6}$  e  $5 \times 10^{-6}$  S/m, enquanto que em altas frequências ( $f > 100$  Hz) a variação observada foi entre  $6 \times 10^{-5}$  e  $10^{-4}$  (**Figura 6.4c**). As inserções em cada gráfico mostram que o desvio padrão das medidas foi de aproximadamente 20-30% para a fase, 35% para  $\sigma'$  e 10-30% para  $\sigma''$ .



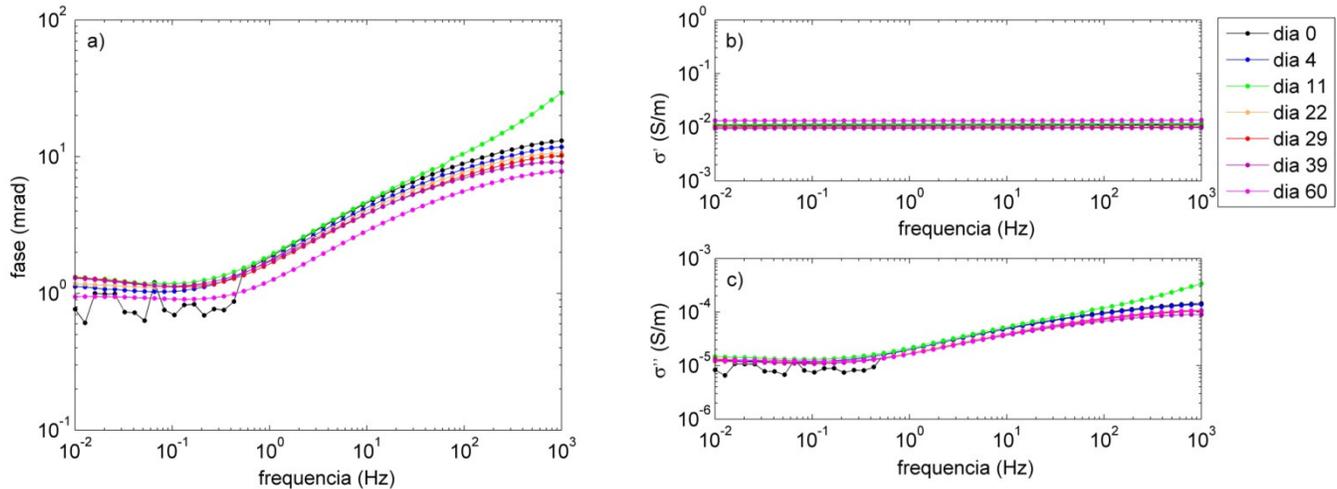
**Figura 6.4:** Efeito do preparo das amostras na resposta SIP de réplicas de amostras sem adição de tolueno: a) fase, b) condutividade real  $\sigma'$  e c) condutividade imaginária  $\sigma''$ . As inserções em cada gráfico mostram a distribuição do desvio padrão das medidas em cada frequência.

### 6.2.2. Variação da resposta SIP com o tempo

Nos primeiros dois meses do monitoramento, observa-se que em ambas as colunas de controle e ativa, a fase variou menos do que 1 mrad até aproximadamente 100 Hz e os valores de  $\sigma'$  e  $\sigma''$  variaram em torno de  $10^{-2}$  S/m e  $10^{-5}$  S/m, respectivamente. Apesar das mudanças no sinal SIP registradas terem sido pequenas, nota-se que na coluna de controle (**Figura 6.5**), a polarizabilidade do material (fase e  $\sigma'$ ) aumenta com o tempo em baixas frequências, e diminui em altas frequências. Inicialmente a polarizabilidade do material da coluna também aumenta. O mesmo comportamento é observado na coluna ativa (**Figura 6.6**). A coluna ativa, no entanto, apresenta uma diminuição da fase e  $\sigma''$  para valores abaixo do registrado no início do experimento e um aumento  $\sigma'$  (de 0,01 S/m para 0,013 S/m).



**Figura 6.5:** Variação da resposta SIP durante os dois meses iniciais do monitoramento da coluna de controle: a) fase, b) condutividade real  $\sigma'$  e c) condutividade imaginária  $\sigma''$ .



**Figura 6.6:** Variação da resposta SIP durante os dois meses iniciais do monitoramento da coluna ativa: a) fase, b) condutividade real  $\sigma'$  e c) condutividade imaginária  $\sigma''$ .

A **Figura 6.7** apresenta a variação da resposta SIP da coluna de controle ao longo dos quatro meses de monitoramento. As medidas de fase variaram em torno de 1-2 mrad em baixas frequências (até ~1 Hz) até 8-10 mrad frequências mais altas (**Figura 6.7a**), enquanto que as medidas de  $\sigma''$  variaram em torno de  $2-3 \times 10^{-5}$  S/m em baixas frequências (até ~1 Hz) até  $1-2 \times 10^{-4}$  S/m frequências mais altas (**Figura 6.7c**). As **Figuras 6.7a** e **6.7c** mostram que a coluna de controle apresentou um aumento na polarização para frequências até ~1 Hz, e uma diminuição da fase para frequências maiores do que ~1 Hz. Embora sutilmente, a condutividade real  $\sigma'$  aumentou ao longo do período de monitoramento (**Figura 6.7b**). Esse aumento de  $\sigma'$  se deve a adição de nutrientes em ambas as colunas, que teve o objetivo de intensificar a

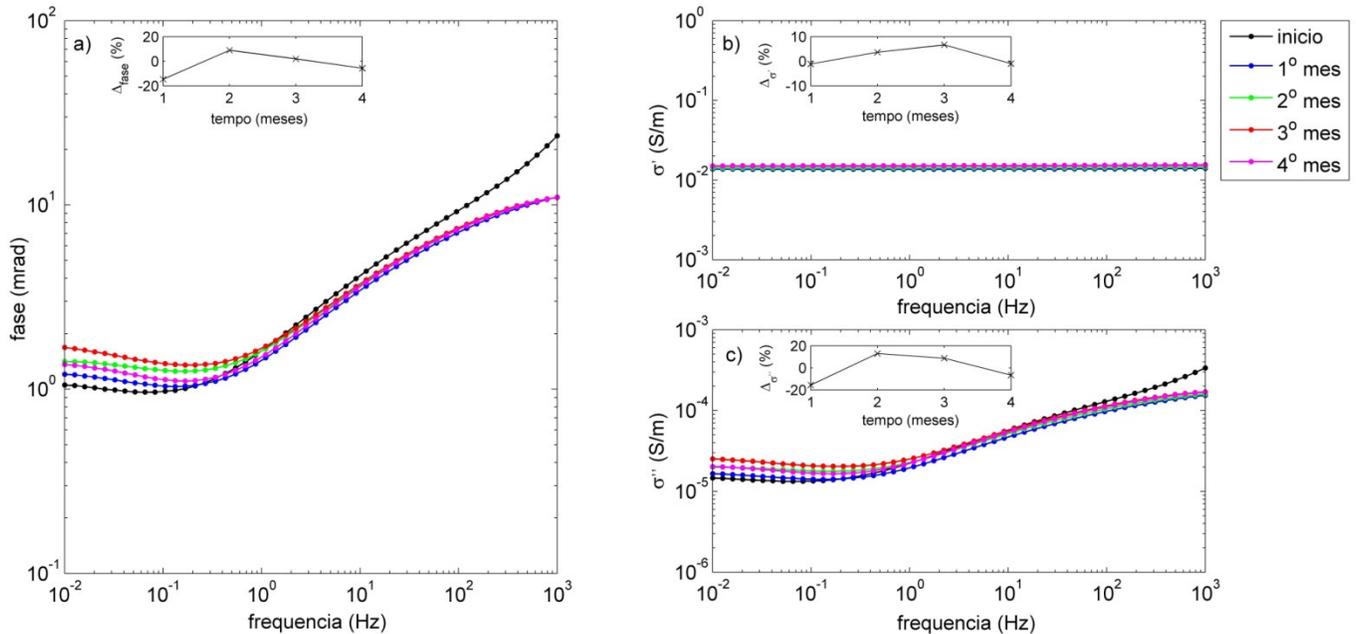
atividade microbiana na coluna de controle. Observa-se que ao longo dos quatro meses de monitoramento, as propriedades elétricas da coluna de controle variaram pouco, atingindo um máximo de aproximadamente 15, 1 e 20% na fase,  $\sigma'$  e  $\sigma''$ , respectivamente (inserções nas **Figuras 6.7a, 6.7b e 6.7c**, respectivamente) 1 mês após o início do experimento ( $f \sim 3$  Hz).

A **Figura 6.8** apresenta a variação da resposta SIP da coluna ativa ao longo dos quatro meses de monitoramento. As medidas de fase variaram em torno de 0,6-1,5 mrad em baixas frequências (até  $\sim 1$  Hz) até 6-10 mrad frequências mais altas (**Figura 6.8a**), enquanto que as medidas de  $\sigma''$  variaram em torno de  $0,8-1,8 \times 10^{-5}$  S/m em baixas frequências (até  $\sim 1$  Hz) até  $0,8-1 \times 10^{-4}$  S/m frequências mais altas (**Figura 6.8c**). Assim como a coluna de controle, a coluna ativa apresentou um aumento na polarização para frequências até  $\sim 1$  Hz, e uma diminuição da fase para frequências maiores do que  $\sim 1$  Hz. Embora não tenha retornado ao valores iniciais,  $\sigma'$  aumentou até o segundo mês, e então passou a diminuir. O aumento de  $\sigma'$  se deve a adição de nutrientes na coluna. A coluna ativa (**Figura 6.8**) apresentou mudanças mais significativas do que a coluna de controle durante o monitoramento. Enquanto a maior variação relativa observada em  $\sigma'$  foi de aproximadamente  $\sim 30\%$  no 2º mês (inserção na **Figura 6.8b**), fase e  $\sigma''$  apresentaram variações máximas de 40 e 20% no 3º mês, respectivamente (inserções nas **Figuras 6.8a e 6.8c**, respectivamente). Em ambas as colunas, as variações das propriedades medidas em relação as medições anteriores parece diminuir com o tempo, atingindo seus valores mínimos ao final do monitoramento.

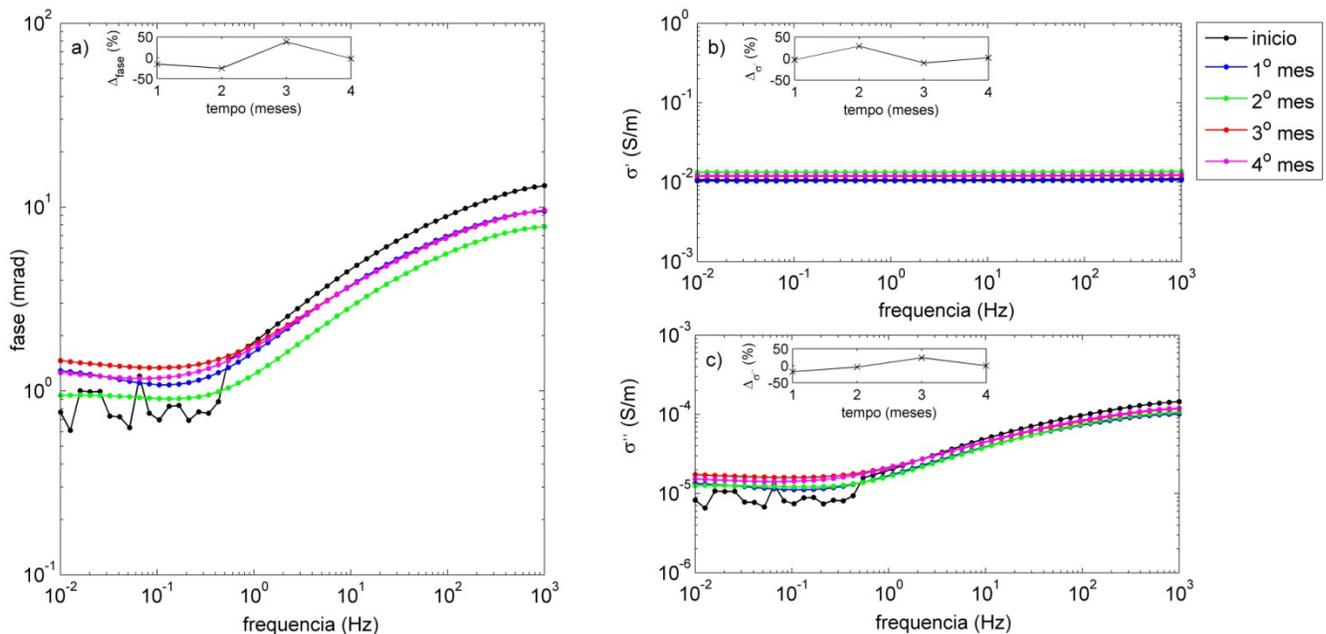
A **Figura 6.9** apresenta registros mensais das duas colunas, para efeito de comparação. Embora sutilmente, a resposta SIP das coluna ativa apresentou maior variação durante o monitoramento. Observa-se principalmente o aumento da fase e de  $\sigma''$  abaixo de 1 Hz e a diminuição da fase e de  $\sigma''$  no 2º mês nas frequências mais altas ( $f > 1$  Hz). Os valores de  $\sigma'$  foram mais baixos na coluna ativa do que na coluna de controle. Ao final do período de monitoramento (4º mês) os valores de fase,  $\sigma'$  e  $\sigma''$  novamente se aproximam dos valores registrados no início do experimento.

A **Figura 6.10** mostra a qualidade obtida pelo ajuste com o procedimento da Decomposição Debye. Com exceção do ajuste dos dados do 2º mês da coluna de controle (linha cheia azul e símbolos azuis da **Figura 6.10a**), o procedimento teve bons resultados no ajuste dos dados observados. A **Figura 6.11** mostra a variação dos parâmetros obtidos com esse procedimento ( $\rho_{DC}$ ,  $\tau$ ,  $m$  e  $m_n$ ) com o tempo. Observa-se principalmente, que os parâmetros  $\rho_{DC}$ ,  $\tau$ ,  $m$  e  $m_n$  de ambas as colunas praticamente não variam com o tempo, exceto por uma diminuição de  $\tau$ ,  $m$  e  $m_n$  após o 1º mês. De acordo com esses resultados, pode-se dizer que a coluna ativa é mais resistiva e menos polarizável em relação a coluna de

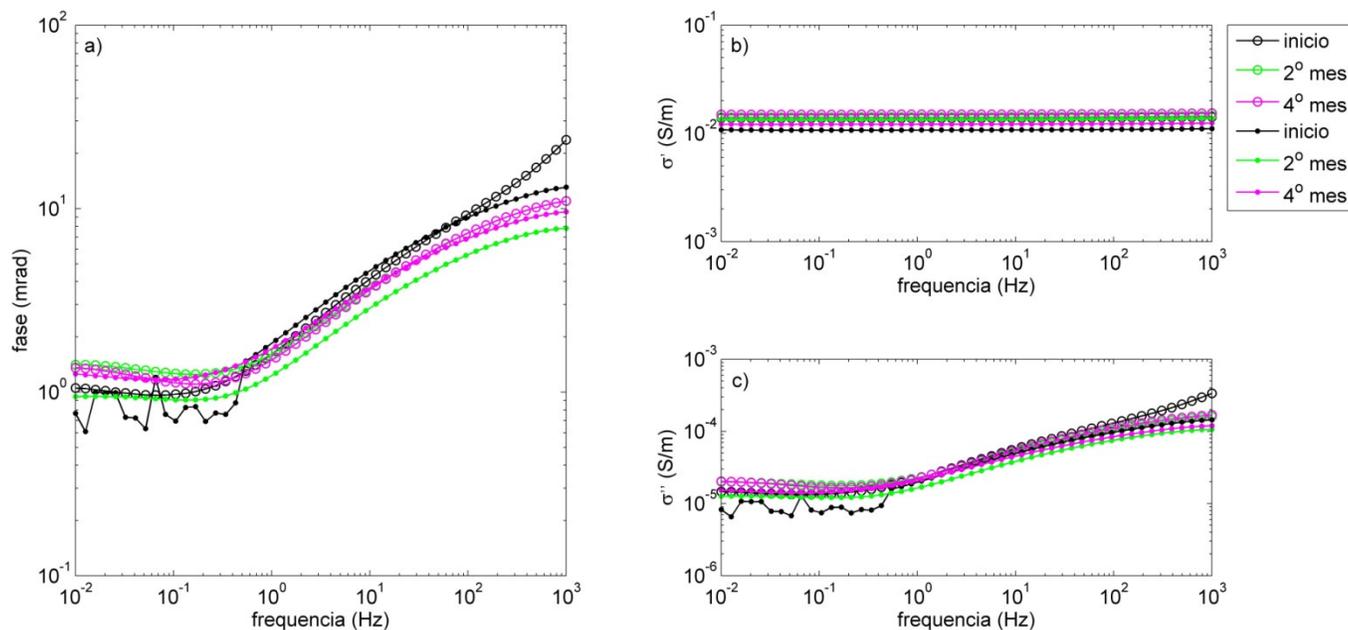
controle. Com exceção das medições iniciais, os tempos de relaxamento médios obtidos foi similar para as duas colunas.



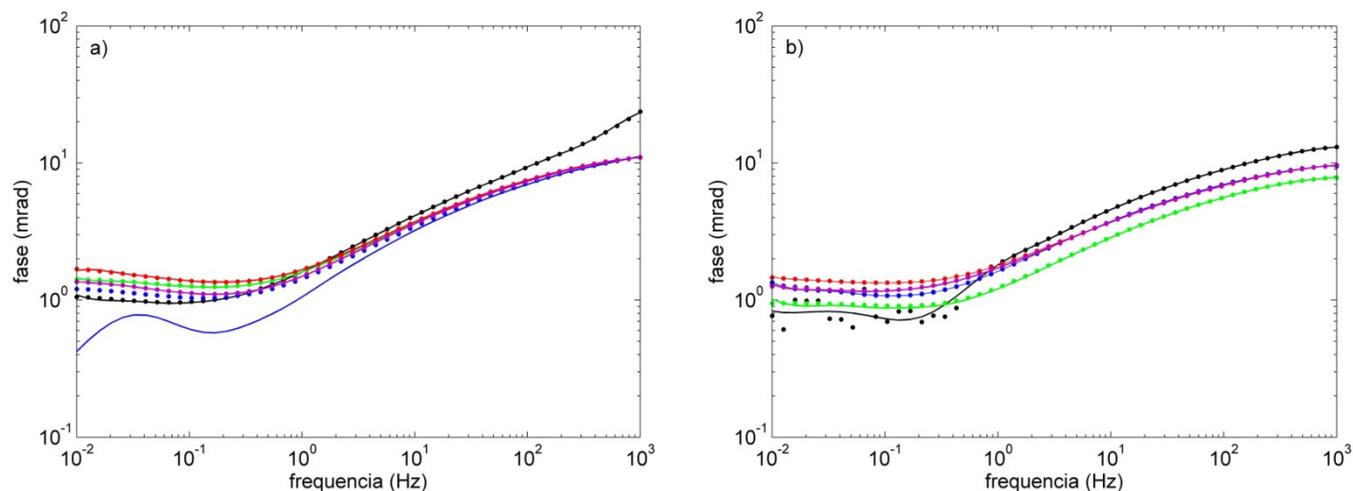
**Figura 6.7:** Variação da resposta SIP com o tempo para coluna de controle: a) fase, b) condutividade real  $\sigma'$  e c) condutividade imaginária  $\sigma''$ . As inserções em cada gráfico mostram a variação relativa com o tempo, em relação a medição anterior, na frequência de aproximadamente 3Hz.



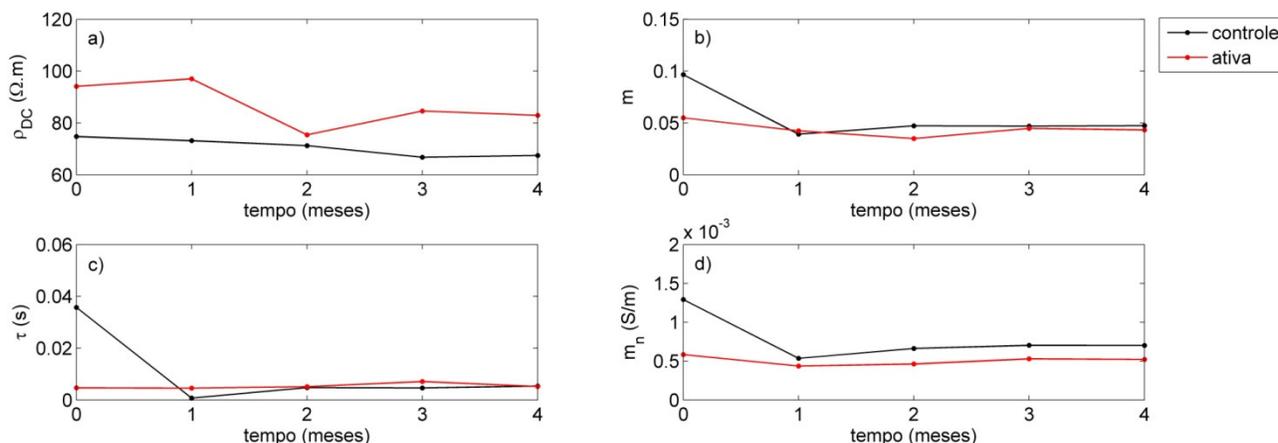
**Figura 6.8:** Variação da resposta SIP com o tempo para coluna ativa: a) fase, b) condutividade real  $\sigma'$  e c) condutividade imaginária  $\sigma''$ . As inserções em cada gráfico mostram a variação relativa com o tempo, em relação a medição anterior, na frequência de aproximadamente 3Hz.



**Figura 6.9:** Comparação da resposta SIP registrada nas colunas de controle (símbolos vazios) e ativa (símbolos cheios): a) fase, b) condutividade real  $\sigma'$  e c) condutividade imaginária  $\sigma''$ . As cores preta, verde e magenta representam as medidas realizadas no início do experimento, 2º e 4º mês, respectivamente.



**Figura 6.10:** Ajuste obtido pela Decomposição Debye dos dados SIP medidos na coluna a) de controle e b) ativa. Os símbolos são os dados medidos e as linhas cheias são os valores computados pelo ajuste DD. As cores preta, azul, verde, vermelha e magenta representam as medidas realizadas no 1º, 2º, 3º, 4º e 5º mês, respectivamente.



**Figura 6.11:** Variação temporal dos parâmetros obtidos pela Decomposição Debye: a) resistividade DC  $\rho_{DC}$ , b) tempo médio de relaxação  $\tau$ , c) cargabilidade total  $m$  e d) cargabilidade total normalizada  $m_n$  determinados pelo ajuste DD. As cores vermelho e preto representam as colunas de controle e ativa, respectivamente.

### 6.2.3 Geoquímica

Com o objetivo de comprovar a atividade microbiana de degradação do tolueno na coluna ativa, a condutividade elétrica, pH e Eh das soluções de entrada e saída das duas colunas passaram a ser medidas juntamente com o espectro IP, durante os meses iniciais do monitoramento. Os valores observados para as soluções de entrada foram bem próximos dos observados para as soluções de saída da coluna, e não houve uma variação significativa com o tempo, de forma que pudesse se observar qualquer tendência com o tempo.

A solução coluna de controle apresentou aproximadamente uma condutividade elétrica de 1500  $\mu\text{S/cm}$  (entrada e saída), pH de 6,2 (entrada e saída) e o Eh variou de 100 mV na entrada da coluna para 60 mV na saída. A solução da coluna ativa apresentou aproximadamente uma condutividade elétrica de 1300  $\mu\text{S/cm}$ , pH de 8 e Eh de -50 mV, tanto na entrada como na saída da coluna. Esses valores mostram que a condutividade do fluido das duas colunas está próximo e estas diferem pelo fato da coluna de controle ser mais ácida do que a ativa. A maior diferença entre as duas colunas é que a coluna de controle apresentou potencial redox positivo, e a coluna ativa apresentou potencial redox negativo, um indicativo de atividade anaeróbica. A presença de bactérias vivas foi confirmada, tanto na solução de entrada como na saída da coluna ativa, através de um teste qualitativo para bactérias anaeróbicas.

### 6.3 Discussão

Os resultados mostram que as misturas areia-caulinita são essencialmente não polarizáveis, com valores de fase inferiores a 0,8 mrad. Esse resultado está de acordo com os resultados apresentados no capítulo 4, onde apenas um pequeno efeito IP foi observado em medidas no domínio do tempo, em misturas de esferas de vidro e diferentes teores de caulinita. O efeito da adição de tolueno nos parâmetros de polarização da resposta SIP de misturas de areia-caulinita é pequeno, com a elevação dos valores de fase a 1-2 mrad. Variações de aproximadamente 0,5 mrad podem ser atribuídas ao efeito do preparo das amostras, sem correlação com a adição de tolueno às amostras e/ou efeitos de biodegradação natural das bactérias presentes na solução de saturação da coluna ativa. Assim como os resultados obtidos para as misturas de areia e montmorilonita artificialmente contaminadas por tolueno (apresentados no capítulo 5), os dados registrados no presente estudo sugerem a presença de dois mecanismos de polarização separados por esse mínimo: (i) uma polarização eletroquímica de baixa frequência que é apenas parcialmente capturada pelo conjunto de dados, com pico bem abaixo de  $10^{-2}$  Hz, e (ii) um segundo mecanismo de polarização que se desenvolve acima de 10Hz e é provavelmente uma combinação dos mecanismos de polarização eletroquímica e Maxwell Wagner.

As mudanças temporais observadas na coluna de controle provavelmente resultam da adição de nutrientes à solução de saturação e ao fluxo estabelecido. Essas mudanças são maiores logo nos primeiros meses do monitoramento, provavelmente devido a mudanças interfaciais químicas após a adição de tolueno. Embora as mudanças observadas na coluna ativa sejam maiores do que na coluna de controle, o mesmo padrão foi observado. A diferença da variação na resposta SIP das duas colunas pode ser atribuída à diferença de composição do fluido de saturação das duas colunas. Os parâmetros obtidos com o ajuste DD reforçam essa interpretação, uma vez que os tempos de relaxamento obtidos não variam de forma significativa entre as colunas, diferentemente dos parâmetros de condução e polarização ( $\rho$ ,  $m$  e  $m_n$ )

Outra explicação para as diferenças das propriedades elétricas observadas nas duas colunas, mesmo que pequenas, é a presença de bactérias na coluna ativa. A variação das propriedades elétricas da coluna de controle ao longo dos quatro meses de monitoramento foi máxima 1 mês após o início do experimento, onde a condutividade imaginária foi o parâmetro mais afetado (diminuição de aproximadamente 20%). Em contrapartida, a coluna ativa apresentou mudanças mais significativas do que a coluna de controle, com o aumento da condutividade real e fase em aproximadamente 30% no 2º mês e 40% no 3º mês, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com os resultados de Ntarlagiannis et al. (2005b), que observaram um aumento da condutividade imaginária das colunas com bactérias, em

relação as colunas sem bactérias. Os autores sugerem que a fixação e adsorção desses micro-organismos ao grãos minerais modifiquem as propriedades elétricas da interface mineral-fluido.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, não é possível identificar nenhuma mudança na resposta SIP da coluna ativa em relação a coluna de controle que indique a ocorrência de atividade microbiana de degradação do tolueno. Os dados geoquímicos mostram que a condutividade elétricas e o pH medidos nas soluções de entrada e saída das colunas não variou de forma significativa em ambas as colunas. Entretanto, o potencial redox negativo observado apenas na coluna ativa indica a ocorrência de atividade anaeróbica no meio. Embora a presença de bactérias anaeróbicas vivas tenha sido confirmada tanto na solução de entrada como na solução de saída da coluna ativa, esses micro-organismos parecem não terem conseguido degradar o tolueno de forma eficaz, de modo a alterar as medidas geoquímicas realizadas. Uma explicação para o tolueno não ter sido biodegradado de forma eficiente é a sua alta concentração na colunas, tornando o meio tóxico e hostil para os micro-organismos (Rabus & Heider, 1998).

Outra explicação para a não observação de uma mudança apreciável no sinal elétrico e nos dados geoquímicos é a diminuição da capacidade de adsorção do tolueno pela caulinita com o aumento da concentração desse contaminante. Em uma investigação do efeito do etanol na capacidade de adsorção de benzeno e tolueno pela caulinita e montmorilonita, Garoma e Skidmore (2011) observaram que a capacidade de adsorção desses compostos diminuiu com o aumento da concentração de etanol. Esse fenômeno pode ser atribuído ao inchaço das argilas, devido a presença do contaminante. Como a adsorção depende da superfície das partículas de argila, quando um composto orgânico é introduzido a um solo argiloso, o inchaço provoca uma diminuição das superfícies das partículas, impedindo a adsorção do mesmo. Com isso, pode-se também especular que as bactérias presentes na coluna ativa encontraram maior dificuldade de fixação aos grãos, o que por sua vez, dificultou sua ação na degradação do tolueno.

No experimento de Davis et al. (2006) mencionado anteriormente, os autores concluem que a polarização observadas na coluna bioestimulada surge da interação direta da fixação de células microbianas e formação de biofilmes que se desenvolvem nas superfícies dos grãos. Embora nenhuma análise da superfícies dos grãos tenha sido realizada em nosso experimento, a dificuldade de fixação das bactérias às superfícies dos grãos devido à alta concentração de tolueno explicaria a ausência de variações na polarização dos grãos que na coluna ativa.

Todavia esse estudo suscitou a motivação para um levantamento geofísico com o método IP em uma área contaminada por compostos orgânicos, onde a atividade microbiana de degradação dos contaminantes ocorre naturalmente. Os resultados desse estudo de caso são apresentado no capítulo a seguir.



## **7 INVESTIGAÇÃO GEOFÍSICA EM UMA ÁREA CONTAMINADA POR HIDROCARBONETOS**

Quando ocorre um derramamento de contaminantes orgânicos em subsuperfície pode ser observada a formação de quatro fases: vapor, adsorvida, livre ou residual e dissolvida. A fase adsorvida é formada quando o produto é parcialmente adsorvido pelos grãos minerais e a fase de vapor é formada pela volatilização do produto presente na zona não saturada. As fases livre e residual correspondem ao produto puro em subsuperfície, com a diferença de que na fase livre o produto apresenta mobilidade, podendo fluir e ser retirado por bombeamento, enquanto a fase residual corresponde a gotas ou agrupamento de várias gotas isoladas no meio poroso, imóveis. A fase dissolvida corresponde ao produto dissolvido na água subterrânea e por ela transportado (ATEKWANA e ATEKWANA, 2010).

O fenômeno de atenuação natural dos contaminantes envolve um conjunto de processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem naturalmente em uma área contaminada, e resultam na diluição, dispersão e degradação destes contaminantes no solo e na água subterrânea. O termo “biodegradação” refere-se a degradação de hidrocarbonetos pela ação de microorganismos (fungos e bactérias), causando a redução de massa e toxicidade dos compostos em subsuperfície. O processo de biodegradação depende não apenas da presença de micro-organismos, mas também de nutrientes e receptores de electrons (e.g.,  $O_2$ ). A concentração e toxicidade e composição química do contaminante são fatores que podem controlar a eficácia da biodegradação, assim como condições adequadas de pH, Eh, temperatura e umidade da área contaminada (MOREIRA et al., 2006).

Em investigações geofísicas em áreas de derrames de hidrocarbonetos, o aumento da resistividade era geralmente correlacionado à presença de contaminantes orgânicos, que intrinsecamente possuem resistividades muito altas. Como foi demonstrado no experimento descrito no capítulo 5, a curto-prazo a contaminação do solo por hidrocarbonetos não produz anomalias significativas na resposta IP, quando o parâmetro mais sensível ao grau de contaminação é a resistividade. Para esses casos, o termo “curto-prazo” deve ser entendido como o período no qual as alterações químicas e biológicas dos contaminantes são desprezíveis e apenas a separação dos contaminantes ocorreu (ATEKWANA e ATEKWANA, 2010).

Baseado em diversos estudos e observações geofísicas, Sauck (2000) desenvolveu um modelo que trata derrames de hidrocarbonetos como sistemas dinâmicos e variáveis, dominado por baixas resistividades. A principal resposta geofísica de um derrame de hidrocarboneto deve-se a uma zona anômala de baixa resistividade na região inferior da zona vadosa e região superior do aquífero. Essa zona é produzida pelo líquido percolado (alto teor de STD) que é lixiviado de forma não periódica, conforme o

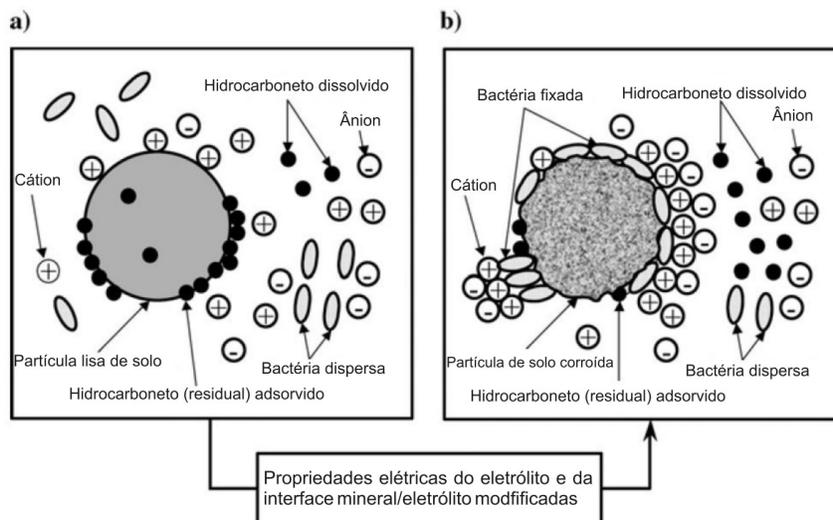
volume de hidrocarboneto, água, oxigênio e solo próximo à base da zona vadosa onde a atividade microbiana é máxima.

Micro-organismos em ambientes aeróbicos tendem a quebrar hidrocarbonetos mais eficientemente, mas bactérias anaeróbicas também podem utilizar outros receptores de elétrons, principalmente nitrato ( $NO_3^-$ ), ferro férrico ( $Fe^{3+}$ ) ou sulfato ( $SO_4^{2-}$ ). Os resultados de tais reações são  $CO_2$ ,  $H_2O$ , receptores de elétrons reduzidos, energia para os micro-organismos, calor e, de maior interesse para a resposta geofísica, ácidos orgânicos. O  $CO_2$  produzido como produto metabólico dos organismos se combina com água formando ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ). A presença de ácidos, com redução concomitante de pH na umidade do solo, leva à dissolução de sais do solo natural. A redução de pH das soluções aquosas nas microlocalidades de biodegradação causa a lixiviação de sais solúveis dos revestimentos dos grãos dos sedimentos, assim como uma lixiviação agressiva dos próprios grãos minerais. As águas de formação na zona de produção de ácidos tornam-se então grandemente enriquecidas por sólidos dissolvidos. O efeito imediato da dissolução dos grãos minerais é um aumento da condutividade elétrica da água dos poros dentro e abaixo das zonas de biodegradação. Forma-se então uma pluma inorgânica, derivada da reação dos solos naturais com os ácidos orgânicos produzidos pela biodegradação (SAUCK, 2000).

Assim, o termo “longo-prazo” de um derrame de LNAPL pode ser definido como o período no qual a alteração física, química e biológica do contaminante seja significativa, gerando um contraste mensurável das propriedades físicas. O modo e rapidez com que essas alterações ocorrerão depende das condições ambientais, determinadas pela geologia, temperatura, umidade e atividade microbiana (ATEKWANA e ATEKWANA, 2010).

Abdel Aal et al. (2006) conduziram medições SIP em amostras provenientes de uma área contaminada por hidrocarbonetos sob a ocorrência de biodegradação natural, com o objetivo de investigar o papel dos micro-organismos e dos processos microbianos nas propriedades elétricas do meio contaminado. Os autores observaram um aumento da condutividade imaginária e da fase das amostras coletadas na zona não saturada (hidrocarbonetos na fase residual) em relação aos valores obtidos para as amostras contaminadas por hidrocarbonetos na fase dissolvida que, por sua vez, foram maiores do que os valores obtidos para as amostras não contaminadas. Os autores sugeriram que processos microbianos podem ser responsáveis pelo aumento da polarização, onde o acúmulo de biofilme na superfície do mineral aumenta a polarização interfacial e causam o efeito IP relativamente alto em amostras contaminadas em comparação as amostras não contaminadas. Células microbianas fixadas na superfície do mineral podem aumentar a polarizabilidade efetiva das interfaces mineral-fluido, como um resultado

do aumento de área superficial e/ou densidade de carga. Além disso, o aumento do efeito IP pode ocorrer como um resultado de membranas biológicas íon-seletoras que se formam nas constrições do poro. Efeitos similares podem resultar da biodegradação de hidrocarboneto na fase vapor, na parte superior da zona vadosa, em locais contaminados. A **Figura 7.1** apresenta o esquema desses fatores.



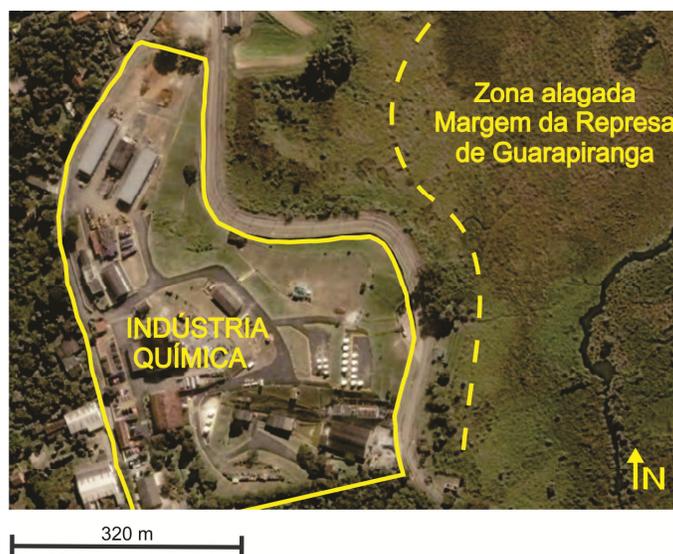
**Figura 7.1:** Representação esquemática do microambiente do sedimento em uma área contaminada por hidrocarbonetos: a) ambiente com contaminação recente e b) ambiente modificado pela biodegradação (modificado de Abdel Aal et al., 2006).

A sensibilidade do método IP a variações sutis nas propriedades químicas das superfícies dos grãos o torna uma ferramenta promissora para investigações do efeito das mudanças físicoquímicas nas propriedades elétricas do meio devido a atividade microbiana (ATEKWANA e ATEKWANA, 2010). Esse capítulo apresenta um estudo de caso de uma investigação geofísica que utiliza o método IP em uma área contaminada por BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). A contaminação ocorreu devido a derrames acidentais de quantidade não estimada de solventes no solo não impermeabilizado. O principal objetivo desse estudo foi identificar a resposta IP gerada pela atividade microbiana, de modo a detectar e delinear a zona de biodegradação natural. Esse objetivo constitui um grande desafio, uma vez que o solo da região apresenta alto teor de argila, e os locais exatos dos derrames e suas magnitudes não são conhecidos. Para suportar a interpretação do ensaio geofísico, amostras de solo foram coletadas em diferentes locais da área investigada, que tiveram suas propriedades elétricas medidas em laboratório, além de serem analisadas em relação a população microbiana, teor de argila, mineralogia da fração argilosa e propriedades magnéticas.

## 7.1 Área de estudo

A área de estudos é uma indústria química, localizada na zona sul do município de São Paulo – SP, as margens da represa de Guarapiranga (**Figura 7.2**). A indústria desenvolve atividades relacionadas à fabricação de tintas, processo que utiliza diversos solventes que contém hidrocarbonetos derivados de petróleo e organoclorados.

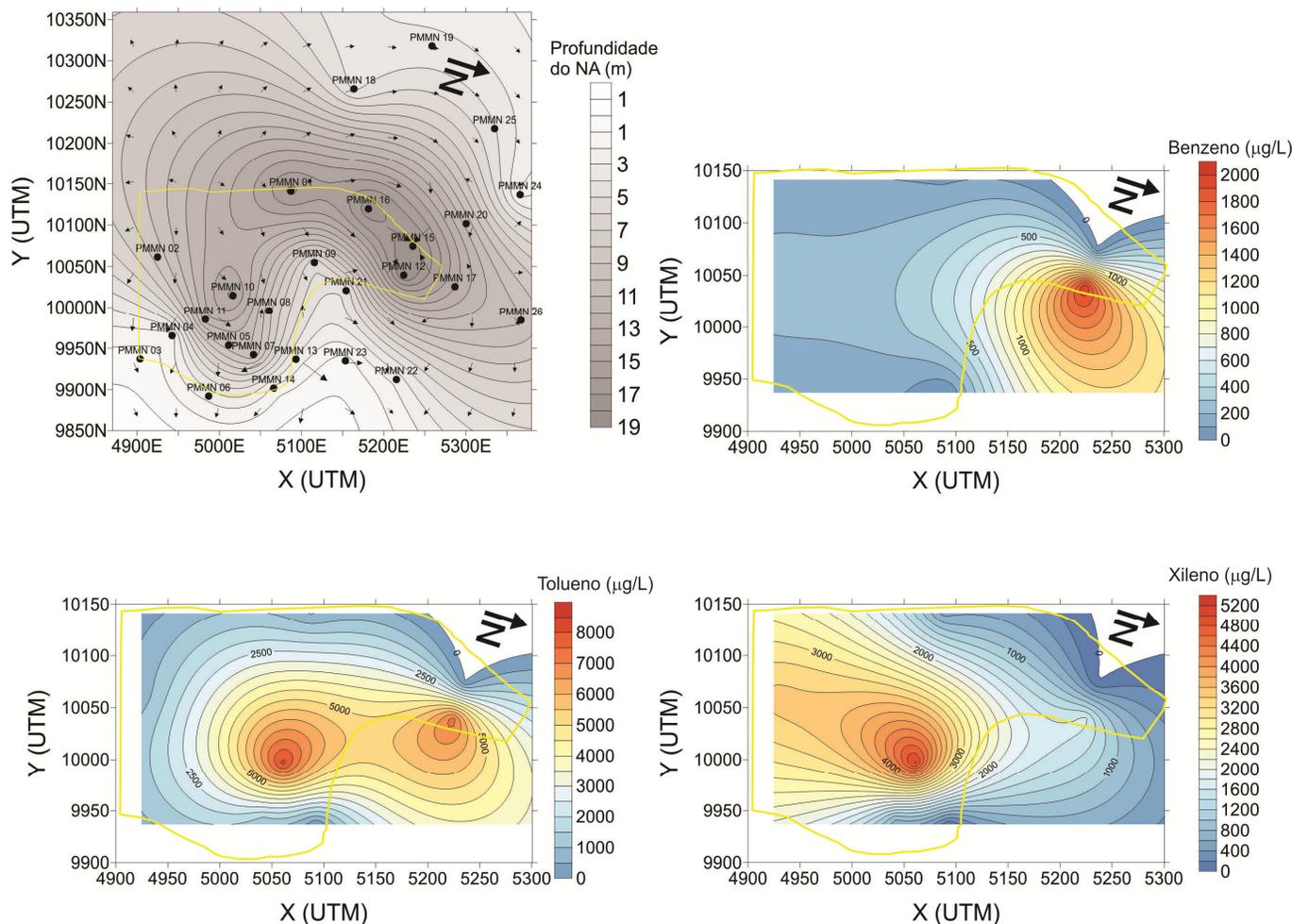
A região está inserida no Grupo Açungui, Complexo Pilar, caracterizado pela predominância de quartzo-mica xistos, biotita-quartzo xistos, muscovita-quartzo xistos, granada-biotita xistos, xistos grafitosos, clorita xistos, sericita-biotita xistos, talco xistos, magnetita xistos e calcoxistos com intercalações subordinadas de filitos, quartzitos, calcossilicáticas e metassiltitos (SALLES, 1999; MINOZZO, 2009). Perfis descritivos de poços de monitoramento identificaram, a partir da superfície do terreno, uma zona de alteração caracterizada por: argila e argila com areia fina; argila arenosa; areia fina a média e areia grossa com fragmentos de rocha (GÓIS, 2010).



**Figura 7.2:** Foto aérea da área da indústria, com a indução do perímetro da indústria química (linha cheia amarela) a oeste da represa de Guarapiranga. A linha tracejada amarela representa o limite aproximado da zona alagada da margem da represa.

O histórico da área descreve três episódios de contaminação distintos que ocorreram no final dos anos 1970 e início dos anos 1980: (1) Um incêndio na fábrica com consequente derrame de produto no solo não impermeabilizado, (2) armazenamento inadequado de tambores contendo resíduos de solventes em áreas não impermeabilizadas e (3) derrame accidental de produto que migrou através das canaletas de contenção para o exterior da indústria (GÓIS, op. cit.). Salles (op. cit.) e (2005) conduziu estudos na área,

cujos resultados de análises químicas da água subterrânea confirmaram a presença de contaminação por diversos compostos químicos, dentre eles, Organoclorados (Clorofórmio; 1,2 Dicloroetano; 1,1,1 Tricloroetano; Tricloroetileno; Tetracloroetileno), Benzeno, Tolueno e Xilenos. A **Figura 7.3** apresenta mapas de isoconcentrações de benzeno, tolueno e xileno, além da profundidade do nível d'água, confeccionados utilizando os dados dos poços de monitoramento apresentados por Minozzo (op. cit.).



**Figura 7.3:** a) Mapa da profundidade do nível d'água da área, com a localização dos poços de monitoramento e os limites da fábrica (modificado de Góis 2010). Concentração de b) benzeno, c) tolueno e d) xileno medida em poços de monitoramento, com a localização dos poços de monitoramento e os limites da fábrica.

## 7.2 Levantamento geofísico

A área selecionada para o levantamento geofísico é mostrada na **Figura 7.4**. O local foi escolhido com base nas concentrações dos contaminantes benzeno, tolueno e xileno (apresentadas na **Figura 7.3**) e nos resultados dos ensaios geofísicos realizados por Minozzo (2009). A contaminação dessa região

ocorreu devido a um derrame acidental de produto que migrou através das canaletas de contenção para o exterior da indústria. Minozzo (op. cit.) conduziu ensaios geofísicos na área da indústria, com os métodos Eletrorresistividade, Polarização Induzida e Eletromagnético Indutivo. Na área selecionada como objeto de estudo da presente pesquisa (**Figura 7.4**), os resultados obtidos pela autora (destaque da **Figura 7.4**) sugerem a presença de contaminação e seu caminho preferencial, que segue o sentido do fluxo da água subterrânea, caracterizada pela diminuição dos valores de resistividade e cargabilidade. A contagem direta da população microbiana realizada em amostras coletadas na feição condutiva foi maior do que nas amostras coletadas na feição resistiva. A autora sugere, com isso, que o aumento da condutividade observado se deve a ocorrência de biodegradação natural no local.

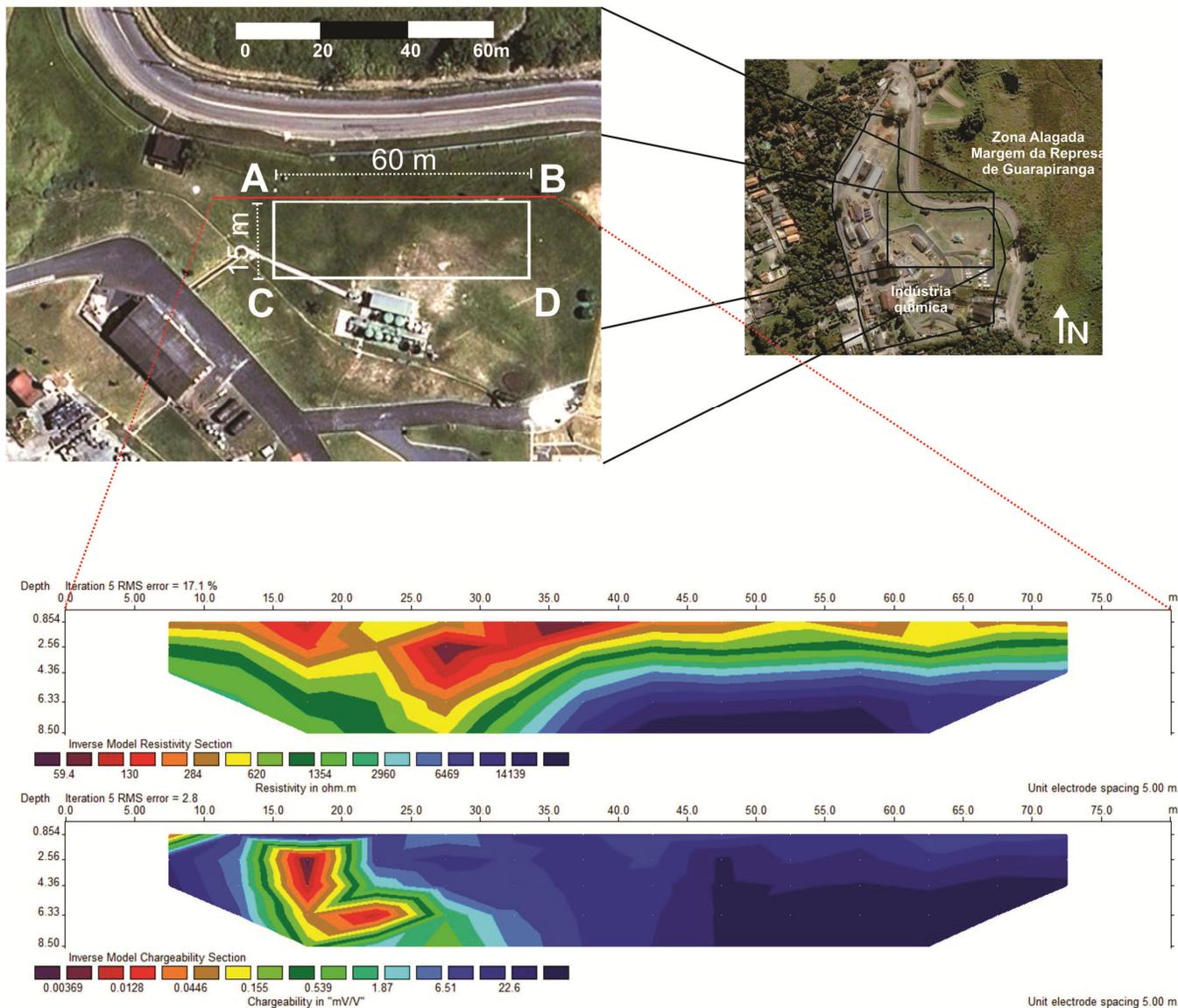
O levantamento geofísico consistiu na aquisição de uma malha retangular, composta por seis linhas paralelas de caminhamento elétrico com o arranjo dipolo-dipolo (sentido do segmento  $\overline{AB}$  da **Figura 7.4**). O espaçamento entre as linhas foi de 3 m, mesma distância entre os eletrodos de corrente e potencial. De acordo com Loke (2010), o padrão de sensibilidade do arranjo dipolo-dipolo faz com que esse seja o arranjo mais sensível a efeitos tridimensionais, comparado aos demais arranjos comumente utilizados. Com espaçamento entre linhas menor do que três vezes a distância entre os eletrodos, os dados coletados ainda terão informações 3D significantes. Modelos obtidos com esse tipo de aquisição são mais pobres do que modelos obtidos por uma aquisição 3D completa, mas ainda assim são capazes de revelar as feições mais contrastantes.

Os equipamentos utilizados para a injeção de corrente e leitura de potencial foram o Syscal R2 e ElRec Pro, respectivamente. Eletrodos metálicos foram utilizados para injeção de corrente e eletrodos porosos (não-polarizáveis) foram utilizados para as leituras de potencial (Cu/CuSO<sub>4</sub>). O período da corrente injetada foi de 2000 milissegundos. As medições de IP começaram a ser registradas 160 milissegundos após o corte de corrente e os tempos de integração foram 120, 220, 420 e 820 milissegundos (modo logarítmico).

Os dados das seis linhas foram concatenados em um único conjunto de dados que foi submetido a rotina de inversão 3D, com o software comercial RES3DINV (GEOTOMO SOFTWARE, 2010). A otimização do modelo utilizou o método dos mínimos quadrados com vínculo de suavização, e o método Gauss-Newton completo foi utilizado para o cálculo da matriz Jacobiana (recalculada em cada iteração).

As **Figuras 7.5 e 7.6** apresentam os resultados do levantamento geofísico como modelos tridimensionais, para as profundidades de 2 a 4 m, respectivamente. Essas profundidades estão na zona não saturada, sendo o topo do nível d'água registrado a partir de aproximadamente 9 m (Minozzo 2009). Os modelos de resistividade  $\rho$  e cargabilidade  $m$  foram obtidos pela inversão 3D e o modelos de

cargabilidade normalizada  $m_n$  foram elaborados pelo cálculo da razão  $m/\rho$  dos valores do modelo final. As figuras mostram também a localização das amostras de solo coletadas, escolhida baseando-se nas anomalias geofísicas observadas.



**Figura 7.4:** Área selecionada para o estudo. As figuras em destaque apresentam o croqui do levantamento geofísico (quadrilátero ABCD) e o perfil de caminhada elétrica interpretado, realizado por Minozzo (2009). As baixas resistividades e cargabilidades registradas pela autora, na porção esquerda dos modelos, foi interpretada como uma zona de biodegradação natural.

O modelo de resistividade mostra uma anomalia condutiva a noroeste do quadrilátero ABCD (Figuras 7.5a e 7.6a) com valores de resistividade menores do que 200 ohm.m. Os valores de  $\rho$  aumentam gradualmente no sentido positivo do eixo X, a partir de aproximadamente  $X = 10$  m, até

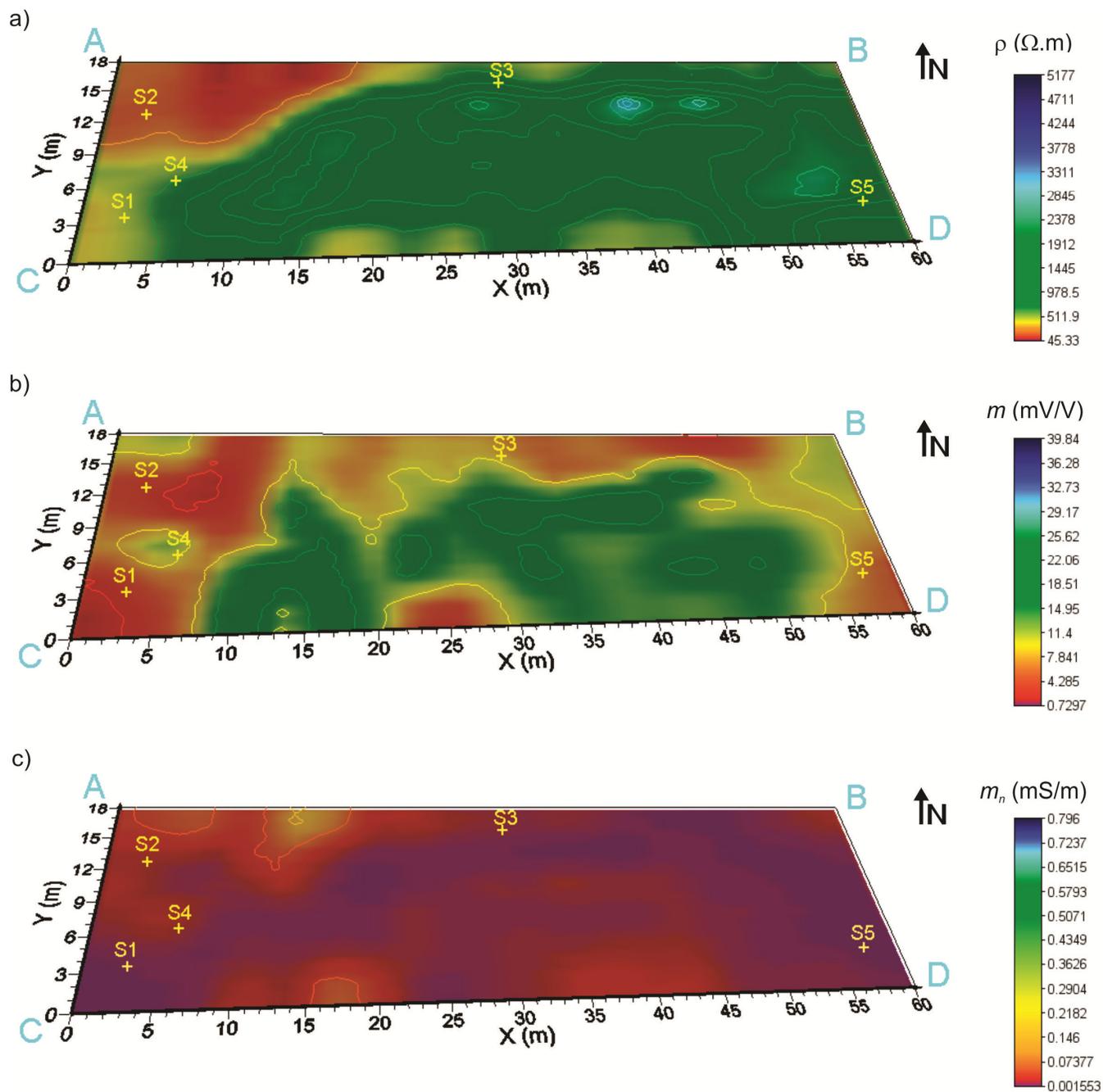
atingirem valores de aproximadamente 3000 ohm.m. O modelo de cargabilidade mostrado nas **Figuras 7.5b** e **7.6b** mostra baixas cargabilidades ( $m < 5$  mV/V) na porção esquerda do quadrilátero ABCD ( $X < 10$  m) que evoluem para cargabilidades intermediárias ( $5 < m < 25$  mV/V) no sentido positivo do eixo X. Essa zona de cargabilidade intermediária, observada em aproximadamente  $7 < X < 53$  m, parece se estender na direção norte-sul. Na profundidade de 2 m (**Figura 7.5c**), a distribuição dos valores calculados de  $m_n$  mostra valores baixos em toda a área investigada (0,001 mS/m), com aumento de  $m_n$  para 0,075 mS/m localizado na anomalia condutiva de baixa cargabilidade. Na profundidade de 4 m (**Figura 7.6c**), a zona de maior polarização ( $m_n \sim 0,075$  mS/m) parecem acompanhar a distribuição da zona de cargabilidade intermediária. A distribuição desses valores acompanha a distribuição observada em 4 m de profundidade, na posição  $7 < X < 53$  m com extensão na direção norte-sul.

A localização dos pontos de coleta de solo foi determinada de modo a amostrar pontos na zona condutiva e de baixa cargabilidade (S1 e S2), na feição resistiva e de cargabilidades intermediárias (S3 e S5) e na transição entre essas duas zonas (S4).

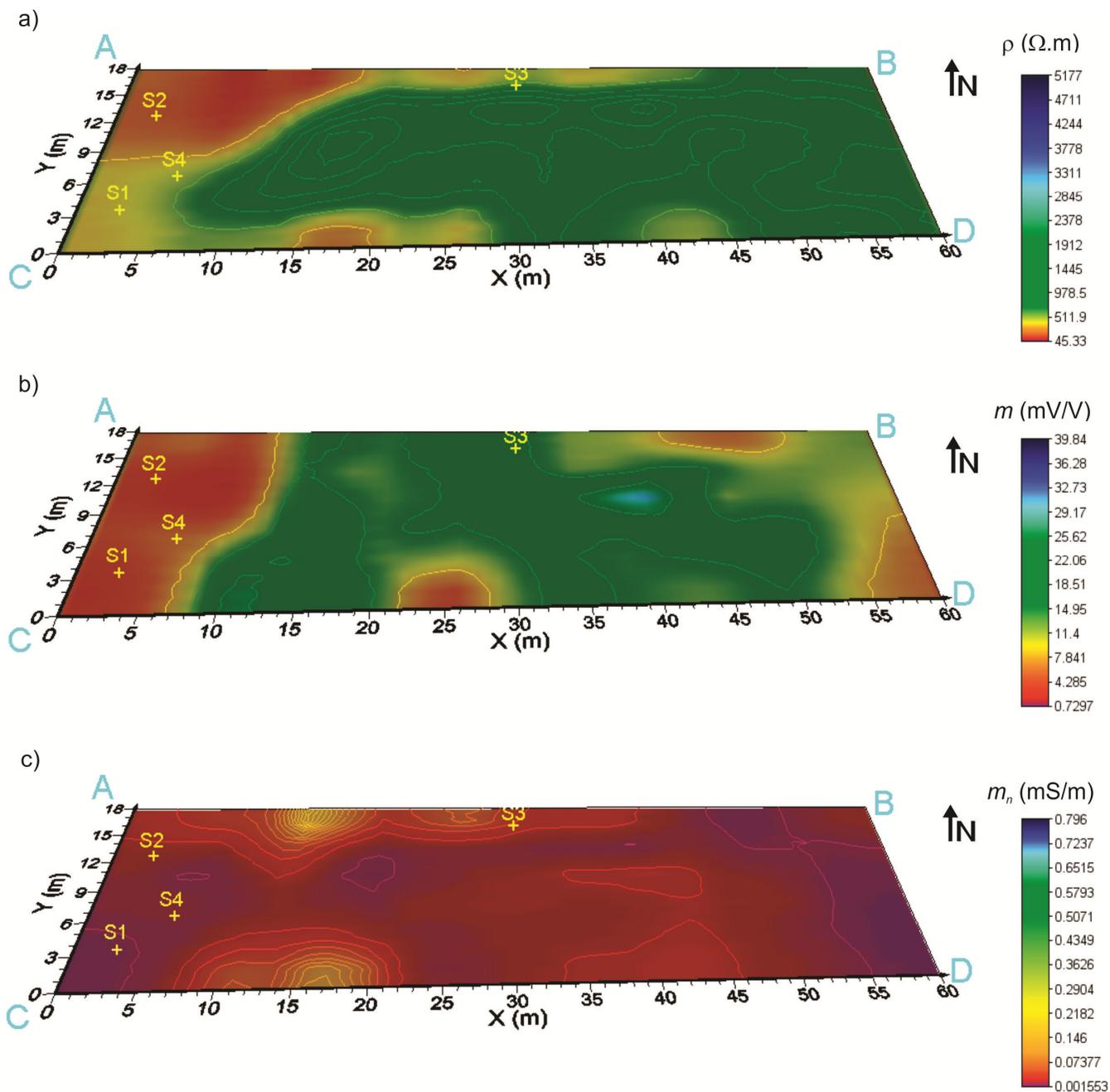
### 7.3. Medições diretas

Considerando a ambiguidade intrínseca dos métodos geofísicos, medidas diretas adicionais se fazem necessárias para interpretar que processo natural poderia gerar a anomalia geofísica observada nos modelos de resistividade, cargabilidade e cargabilidade normalizada da área. As amostras de solo não deformadas foram coletadas até a profundidade de 4 m (exceto S5, coletada até apenas 2m), cujas localizações são mostradas nas **Figuras 7.5** e **7.6**. Após a coleta, as amostras foram armazenadas em um *freezer*, a uma temperatura próxima de 0° C.

O aparato experimental utilizado foi o mesmo utilizado para as medições IP em laboratório descrito no capítulo 3. Para garantir bom contato elétrico, as amostras foram saturadas por uma solução de NaCl (320 ppm = 500  $\mu$ S/cm), e a mesma solução foi utilizada para preencher o espaço entre os eletrodos de corrente e potencial, nas extremidades do porta-amostra. A cargabilidade foi registrada utilizando o modo logarítmico, com 4 janelas de medição de potencial após o corte de corrente, resultando em um período de aquisição entre 120 a 1580 ms. As medidas de potencial foram submetidas a variações de intensidade da corrente elétrica, de modo a observar a repetibilidade dos resultados e de garantir o intervalo da relação de linearidade entre corrente e potencial elétrico. Todas as medições de potencial e cargabilidade são apresentadas no ANEXO.



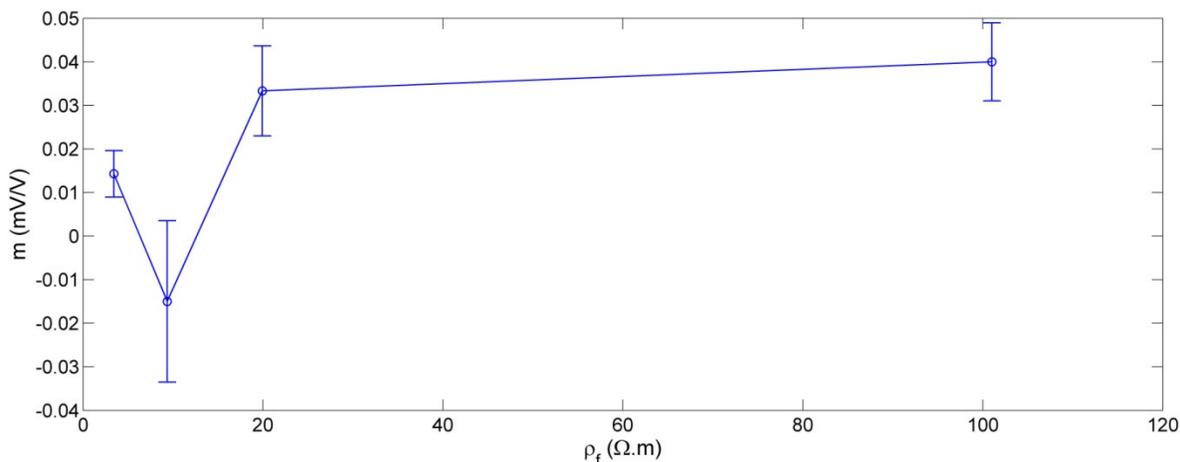
**Figura 7.5:** Modelo interpretado para a profundidade de 2 m: a) resistividade  $\rho$ , b) cargabilidade  $m$  e c) cargabilidade normalizada  $m_n$ . Os símbolos + representam os locais das amostras coletadas, selecionados de modo a amostrar pontos na zona de baixa resistividade e cargabilidade (S1 e S2), na zona de alta resistividade e cargabilidade intermediárias (S3 e S5) e na transição entre essas duas zonas (S4).



**Figura 7.6:** Modelo interpretado para a profundidade de 4 m: a) resistividade  $\rho$ , b) cargabilidade  $m$  e c) cargabilidade normalizada  $m_n$ . Os símbolos + representam os locais das amostras coletadas, selecionados de modo a amostrar pontos na zona de baixa resistividade e cargabilidade (S1 e S2), na zona de alta resistividade e cargabilidade intermediárias (S3 e S5) e na transição entre essas duas zonas (S4).

A **Figura 7.7** apresenta medidas de calibração em amostras de água com diferentes concentrações de NaCl. Como essas soluções não possuem efeito IP, as cargabilidades registradas podem ser consideradas o erro experimental gerado pelo aparato e modo de aquisição de dados utilizado. Pelos

resultados obtidos por essas medições, considerou-se o valor de 0,05 mV/V como limite de acurácia do experimento.



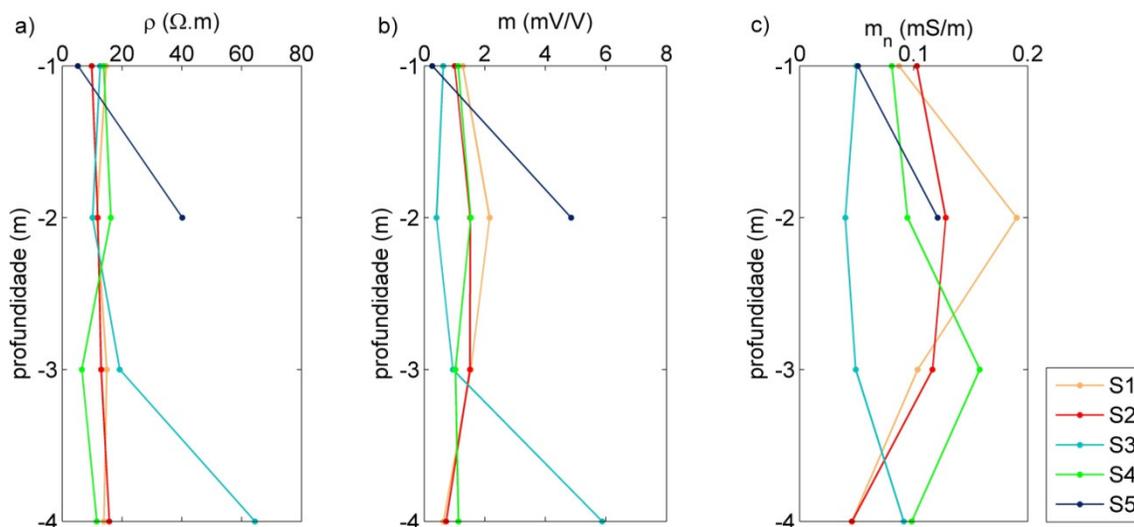
**Figura 7.7:** Erro de medição associado ao aparato experimental, estimado pela medição da cargabilidade de amostras de água com diferentes concentrações de NaCl.

A **Figura 7.8** apresenta as propriedades elétricas das amostras, medidas em laboratório. Diferentemente dos resultados obtidos em campo, as amostras S1 a S4 apresentam valores próximos de  $\rho$  e  $m$  (**Figura 7.8a e b**), com exceção de S3 e S5, nas profundidades de 4 e 2 m, respectivamente. Além disso, esses valores estão bem abaixo dos medidos em campo. Isso provavelmente ocorre devido ao processo de saturação das amostras, que no campo, encontravam-se na zona não saturada. Ainda assim, as amostras S1, S2 e S4 apresentam cargabilidades maiores do que S3. Interessantemente,  $m_n$  da amostra S3 é consistentemente menor do que nas demais, até a profundidade de 3m (**Figura 7.8c**). A **Tabela 7.1** mostra os valores medidos do teor de argila e bactérias totais das amostras. Observa-se que a amostra S3 é menos argilosa do que S1 e S2, mas apresenta maior teor de argila do que a amostra S4. Assim, a distribuição do teor de argila parece não ter uma correlação clara com a anomalia geofísica observada com os dados medidos em campo. A maior diferença observada entre as amostras é, no entanto, a população microbiana, com valores cerca de  $10^5$  vezes maiores nas amostras S1, S2 e S4 do que na amostra S3.

A mineralogia da fração argilosa foi determinada através do método de difração de raio-X (DR-X), que utiliza Lei de Bragg<sup>24</sup> para determinar a distância interplanar basal do argilomineral em cada ângulo de reflexão do feixe de luz, e assim classificar o grupo do argilomineral. Entretanto, a classificação

<sup>24</sup> $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ , onde  $n$  é a ordem de reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  é a distância interplanar basal e  $\theta$  é o ângulo de reflexão.

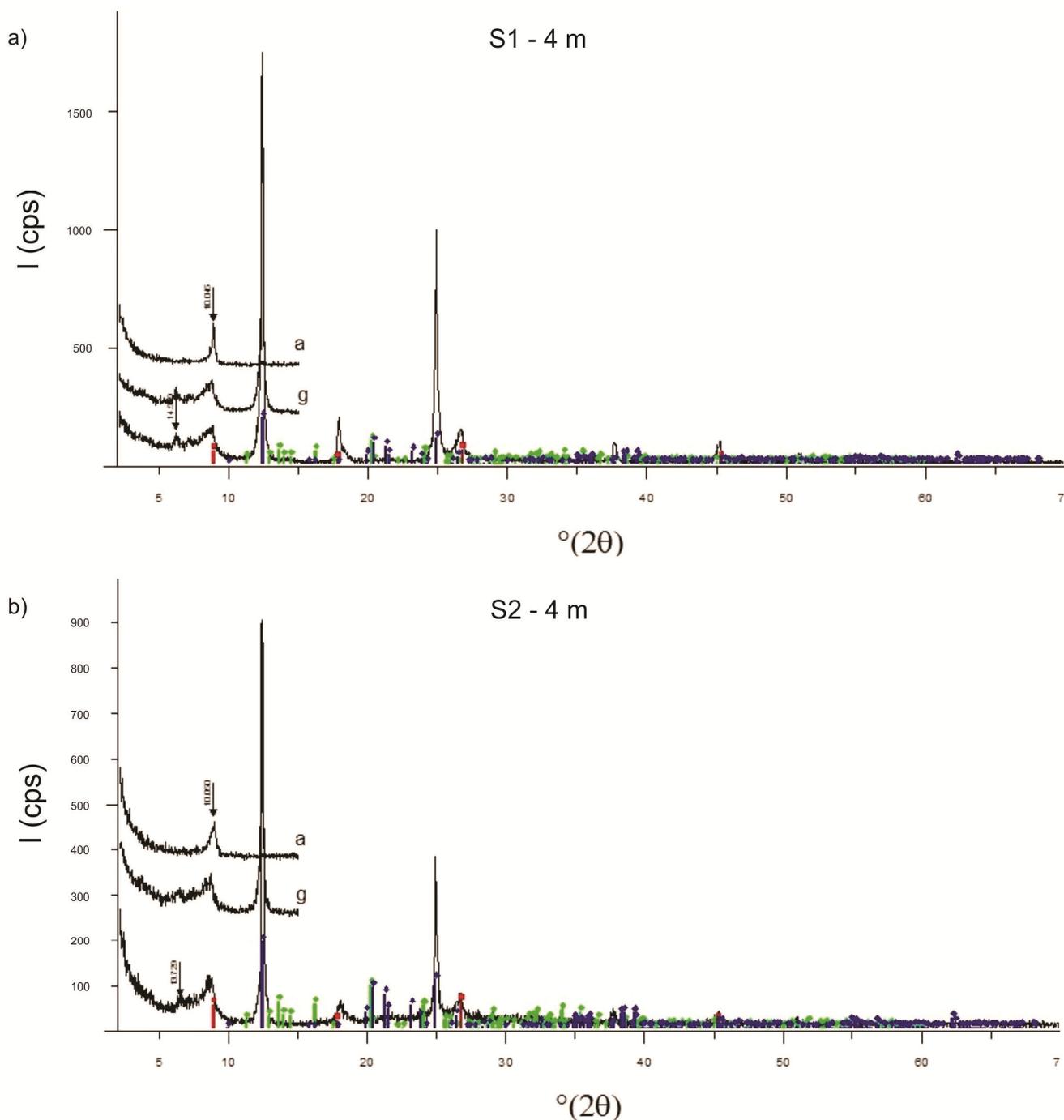
do argilomineral muitas vezes requer um tratamento nas amostras, com o objetivo de diferenciar picos de reflexão comuns entre grupos de argilominerais. Nas análises apresentadas a seguir, as amostras foram analisadas em sua forma natural, glicoladas (adsorção de etileno glicol) e aquecidas a 550 °C. A **Figura 7.9** apresenta espectros de DR-X da fração argilosa de amostras dos diferentes locais amostrados. Todas as amostras analisadas são compostas principalmente por caulinita e illita. Nota-se que o pico da illita observado no espectro da amostra S3 – 4 m é mais estreito do que nas demais amostras. Além disso, o pico da illita em todas as amostras, possui um formato assimétrico, indicando alguma diferença em sua estrutura, em relação a illita que compõe a amostra S3 – 4 m.



**Figura 7.8:** Variação de a)  $\rho$ , b)  $m$  e c)  $m_n$  com a profundidade das amostras S1-S4.

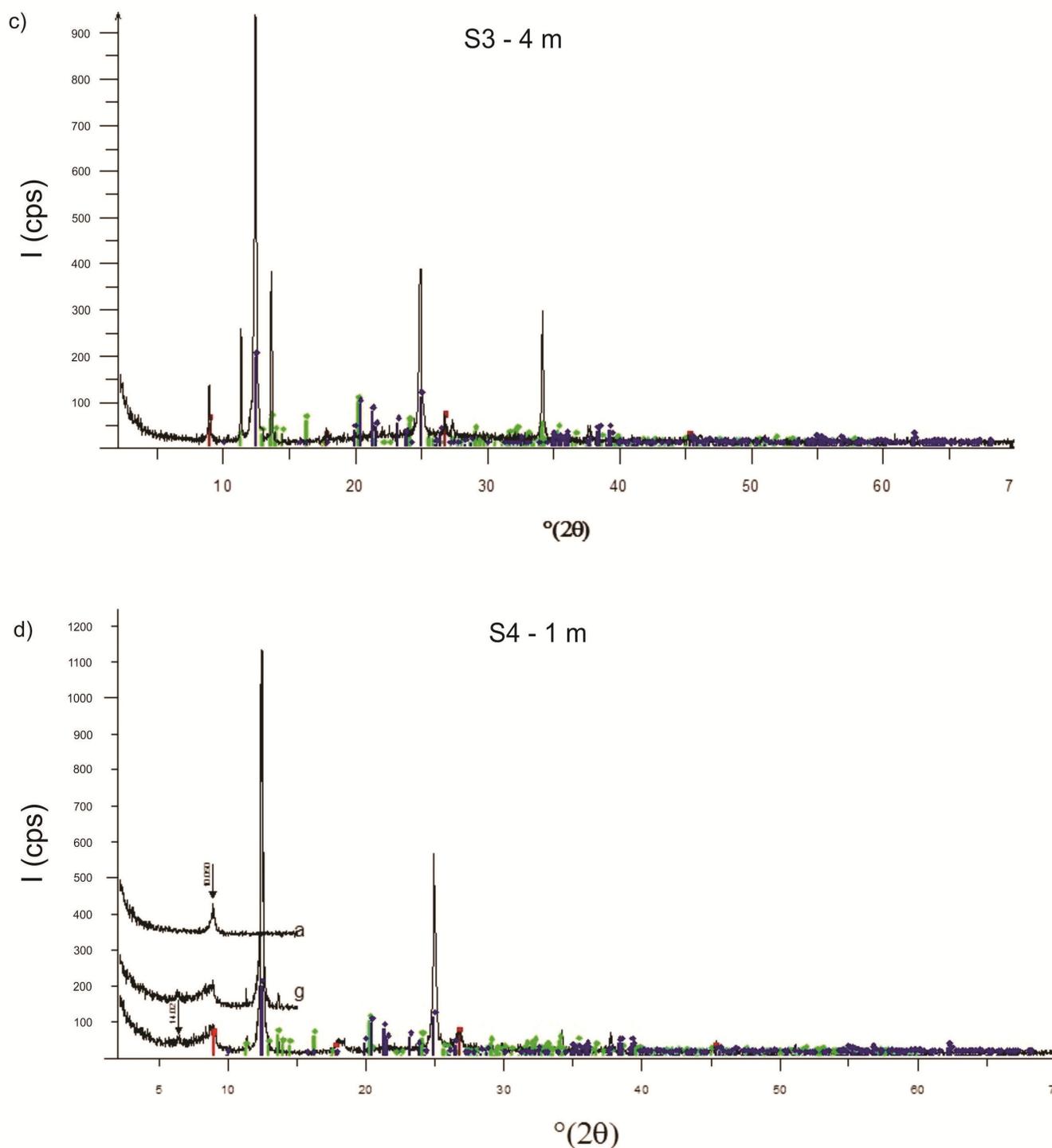
**Tabela 7.1:** Teor de argila e bactérias totais das amostras.

Amostra	Profundidade (m)	Teor de argila (%)	Bactérias Totais (UFC/100g)
S1	1	-	$8,68 \times 10^5$
S1	2	25	$1,99 \times 10^6$
S1	3	32	$3,45 \times 10^3$
S1	4	35	$4,28 \times 10^3$
S2	1	9	$8,44 \times 10^4$
S2	2	3	$1,6 \times 10^5$
S2	3	-	$1,03 \times 10^6$
S2	4	29	$9,26 \times 10^3$
S3	1	-	$6,42 \times 10^3$
S3	2	-	$3,38 \times 10^1$
S3	3	5	$4,93 \times 10^1$
S3	4	7	$1,23 \times 10^2$
S4	1	19	$1,17 \times 10^6$
S4	2	-	$3,07 \times 10^6$
S4	3	8	$5,75 \times 10^5$
S4	4	0,2	$8,63 \times 10^5$
S5	1	33	$1,3 \times 10^4$

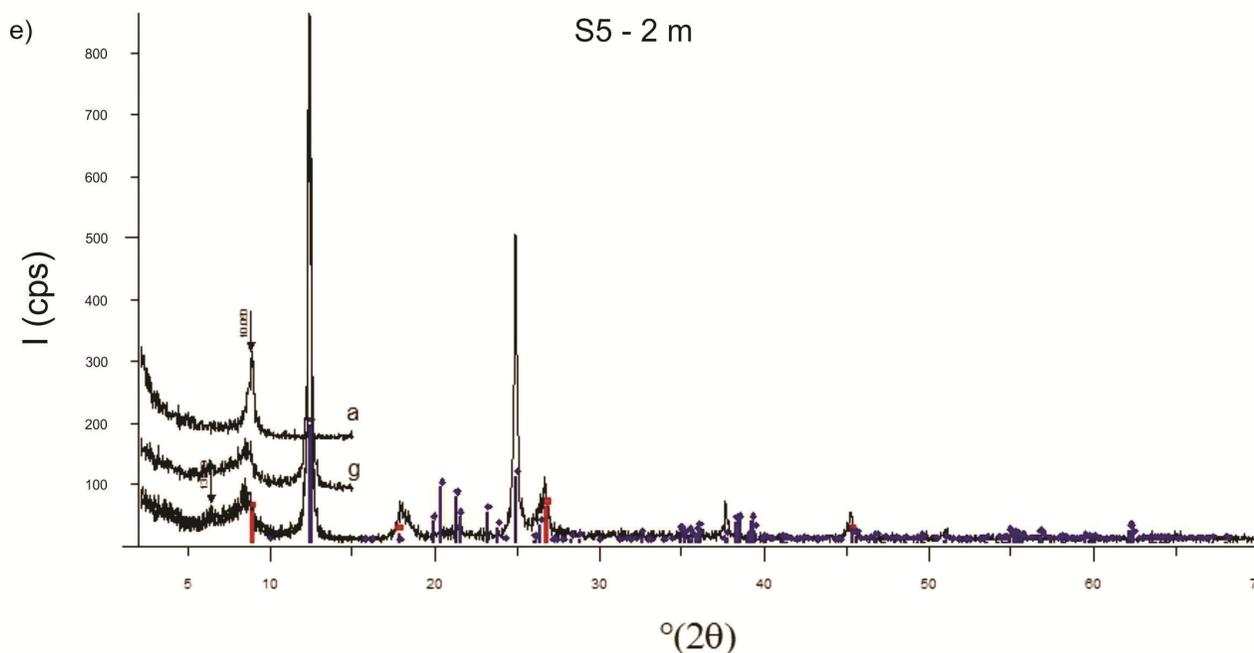


**Figura 7.9:** Difração de raio-X da fração argilosa das amostras a) S1 (4m), b) S2 (4m), c) S3 (4m), d) S4 (1m) e e) S5 (2m). As curvas em preto referem-se as análises das amostras brutas, e as curvas com as iniciais “a” e “g” referem-se as amostras aquecidas e glicoladas, respectivamente. Os pontos verdes são os picos do espectro de DR-X do pirofosfato de sódio<sup>25</sup> e os pontos vermelhos e azuis são os picos dos argilominerais illita e caulinita, respectivamente (continua).

<sup>25</sup> Pirofosfato de sódio na forma hidratada ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ ), utilizado como agente dispersante no processo da pipetagem, que separa a fração argilosa das amostras.



**Figura 7.9:** Difração de raio-X da fração argilosa das amostras a) S1 (4m), b) S2 (4m), c) S3 (4m), d) S4 (1m) e e) S5 (2m). As curvas em preto referem-se as análises das amostras brutas, e as curvas com as iniciais “a” e “g” referem-se as amostras aquecidas e glicoladas, respectivamente. Os pontos verdes são os picos do espectro de DR-X do pirofostato de sódio e os pontos vermelhos e azuis são os picos dos argilominerais ilita e caulinita, respectivamente (continua).

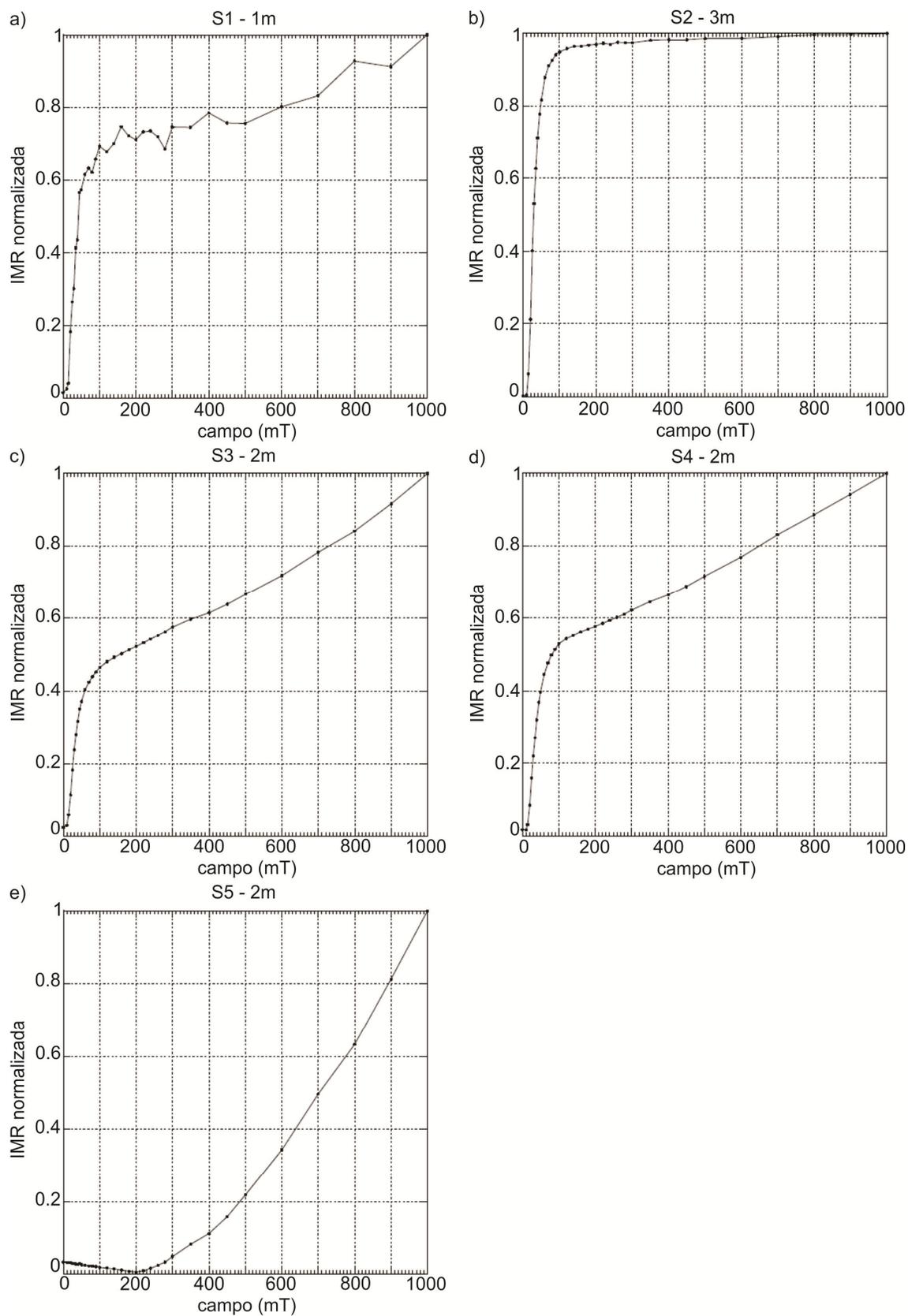


**Figura 7.9:** Difração de raio-X da fração argilosa das amostras a) S1 (4m), b) S2 (4m), c) S3 (4m), d) S4 (1m) e e) S5 (2m). As curvas em preto referem-se as análises das amostras brutas, e as curvas com as iniciais “a” e “g” referem-se as amostras aquecidas e glicoladas, respectivamente. Os pontos verdes são os picos do espectro de DR-X do pirofostato de sódio e os pontos vermelhos e azuis são os picos dos argilominerais ilita e caulinita, respectivamente.

A **Figura 7.10** mostra as curvas de aquisição da magnetização remanente isotermal das amostras S1 (1m), S2 (3m), S3 (2m), S4 (2m) e S5 (2m), realizadas por Jairo F. Savian, do Grupo de Paleomagnetismo e Magnetismo das Rochas do IAG/USP. Segundo Savian (2013) a amostra S1 mostra uma rápida saturação<sup>26</sup> no início para campos abaixo de 300 mT. No entanto, cerca de 30% da componente magnética da amostra não satura. A componente de baixa coercividade indica que a mineralogia magnética é dominada por minerais ferrimagnéticos como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A componente que não satura (campos > 300 mT) sugere a presença de uma fase magnética com alta coercividade como a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou goetita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ). A amostra S2 é um típico exemplo de magnetita como portador magnético dessa amostra. Observa-se que a amostra satura completamente em campos de 300 mT. As amostras S3 e S4 possuem aproximadamente 50% de minerais de baixa coercividade (e.g., magnetita) e 50% minerais de alta coercividade (e.g., hematita ou goetita). A amostra S5 apresenta como mineralogia dominante minerais de alta coercividade (informação verbal<sup>27</sup>).

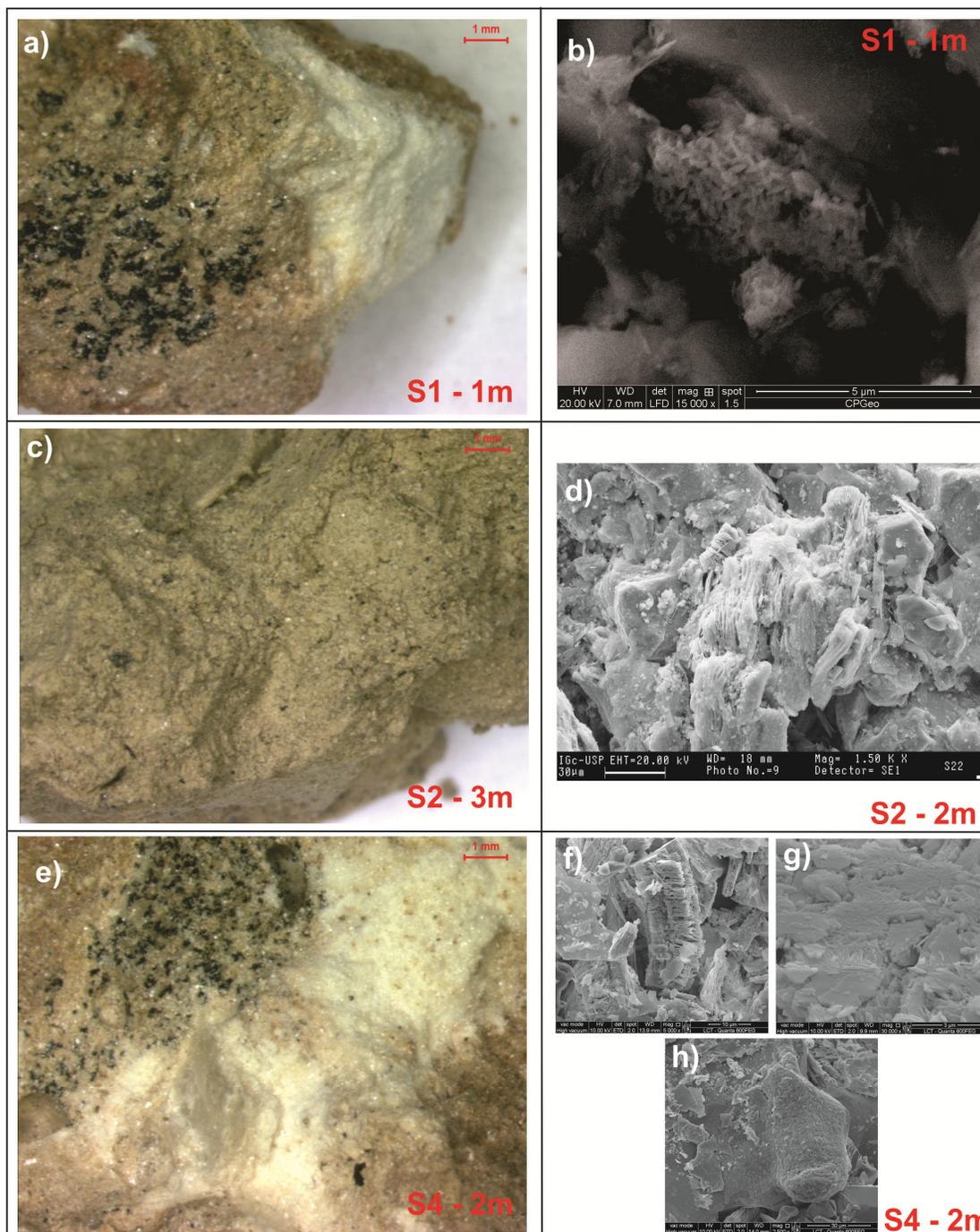
<sup>26</sup> Alinhamento mútuo dos dipolos magnéticos para determinada intensidade do campo magnético externo aplicado.

<sup>27</sup> Informação fornecida por Savian em São Paulo, em 2013.

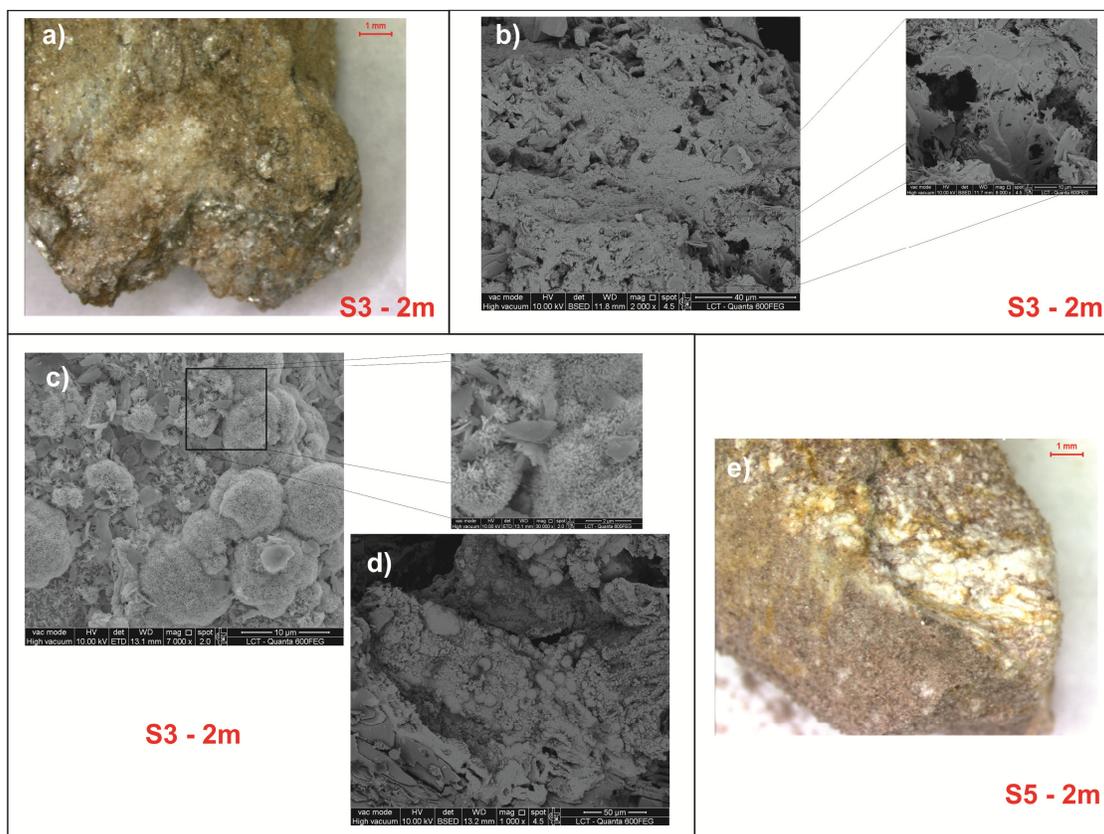


**Figura 7.10:** Curvas de aquisição da magnetização remanente isothermal para as amostras a) S1 (1m), b) S2 (3m), c) S3 (2m), d) S4 (2m) e e) S5 (2m).

As **Figuras 7.11 e 7.12** mostram imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura. Colônias de Micro-organismos e a formação de biofilme foram identificadas nas amostras S1 e S4. Os agregados de caulinita apresentaram-se como uma feição bastante comum nas imagens. Formações de hidróxidos de ferro foram observadas em todas as amostras.



**Figura 7.11:** Imagens das amostras S1 (1m), S2 (3m), e S4 (2m) feitas com microscópio petrofísico (a, c e d) e microscópio eletrônico de varredura (b, d, f, g e h). Observa-se: a) e e) caulinita e hidróxidos de ferro, b) colônia de micro-organismos, c) amostra argilosa, d e f) agregados de caulinita, g) hidróxidos de ferro e h) formação de biofilme.



**Figura 7.12:** Imagens das amostras S3 e S5 feitas com microscópio petrofísico (a e e) e microscópio eletrônico de varredura (b, c e d). Observa-se a formação de hidróxidos de ferro (a-d) e a presença de mica (ilita)e caulinita em e).

#### 7.4 Discussão

Esse estudo apresentou uma investigação geofísica conduzida em uma área contaminada por derivados de hidrocarbonetos (BTEX), utilizando o método IP. Uma complicação imposta ao estudo foi a falta de registros em relação a localização exata dos derrames ocorridos, assim como a quantidade de produto disposto no solo.

O modelo geoeletrico obtido pelo levantamento de campo identificou uma anomalia geofísica representada por uma diminuição de resistividade e cargabilidade e aumento da cargabilidade normalizada. Os valores de  $\rho$ ,  $m$  e  $m_n$  das amostras coletadas na área medidos em laboratório foram menores do que os valores medidos em campo. Diferentemente dos resultados obtidos em campo, as amostras coletadas na área apresentam, de modo geral, valores próximos de  $\rho$  e  $m$ , muito embora as amostras S1 e S2 (zona da anomalia) e S4 (zona de transição) apresentarem cargabilidades maiores do que S3. Essa mudança da resposta IP pode ser atribuída ao efeito da saturação das amostras, o que sugere que diferenças do teor de umidade do solo possa explicar os contrastes de  $\rho$  e  $m$  observados em campo.

Variações no teor de umidade devem modificar a área superficial polarizável em contato com o fluido do poro, intensificando a magnitude da polarização nas regiões onde a área dessas interfaces polarizáveis for maior.

Análises diretas realizadas nas amostras mostram que o teor de argila não varia de forma consistente com a resposta geofísica (observada no laboratório e em campo), de modo que a distribuição desse parâmetro não pode explicar a anomalia observada em campo. A mineralogia da fração argilosa, que é a mesma em toda a área, sendo constituída por illita e caulinita, também não contribui para a anomalia observada. A população microbiana por outro lado, é significativamente maior na zona da anomalia, onde também foi observada alta concentração de magnetita.

A diminuição da resistividade pode ser resultado no aumento de sólidos totais dissolvidos no meio, subprodutos da atividade microbiana. De acordo com Sauck (2000), a atividade microbiana gera como subprodutos, principalmente, ácidos orgânicos e carbônicos, que por sua vez provocam o interperismo dos grãos, aumentando a concentração de sólidos totais dissolvido e conseqüentemente a condutividade elétrica. Recentemente, Slater et al. (2012)<sup>28</sup> sugeriram a reconsideração da interpretação de anomalias condutivas em termos do aumento da condutividade do fluido dos poros na zona vadoza e sugerem que a formação de minerais de ferro como subprodutos da biodegradação dos hidrocarbonetos possa ser a responsável pelas mudanças na assinatura geofísica (informação verbal). De acordo com Mewafy et al. (2011), zonas enriquecidas em magnetita ocorrentes na zona vadosa podem ser devido a (1) aumento natural de magnetita, (2) precipitação de magnetita relacionada a vapores provenientes dos hidrocarbonetos na zona vadosa, (3) precipitação de magnetita relacionada a oxidação aeróbica do metano, liberando prótons da água que podem ser oxidados para magnetita ou (4) precipitação de magnetita resultante da oxidação anaeróbica do metano acoplada a redução de ferro.

De acordo com Abdel Aal et al. (2006) a presença de bactérias e sua fixação aos grãos deve aumentar a área da superfície polarizável, aumentando assim o efeito IP. Entretanto, em um experimento de precipitação de metal sulfeto micróbio induzida, Ntarlagiannis et al. (2005a) observou uma diminuição da condutividade imaginária na zona de acúmulo final de biominerais. Os autores propõem que nos estágios iniciais da biomineralização, os precipitados de sulfeto estão dispersos nas células microbianas e a área superficial da interface mineral-fluido é grande, provocando o aumento do efeito IP. Nos estágios finais, os precipitados de sulfetos estão compactados e a área superficial total do mineral deve ser maior do que nos estágios iniciais, mas é somente a superfície em contato com o fluido do poro que contribui para a polarização; como resultado do preenchimento do espaço do poro pelos minerais, essa área deve

---

<sup>28</sup> Apresentação do trabalho "Field-scale evidence for biogeophysical signatures resulting from natural attenuation of a well characterized crude oil spill", apresentado na conferência annual AGU Fall Meeting, em 2012.

diminuir, provocando a diminuição do efeito IP. Essa hipótese é suportada pelo aumento da condutividade real nessa zona, que os autores atribuem a condutividade eletrônica significativa que resulta do desenvolvimento de biofilmes minerais eletronicamente condutores compactos e contínuos. A diminuição da cargabilidade na zona de diminuição da resistividade, observada no ensaio de campo pode ser atribuída a uma mudança do teor de umidade, o que pode ser resultante da atividade microbiana (precipitação mineral e produção de biomassa). O aumento da cargabilidade normalizada nessa região, mostra que essa zona é de fato mais polarizável, o que também foi observado nas medidas de laboratório.

Embora os valores de resistividade e cargabilidade medidos em laboratório não sejam capazes de distinguir as amostras claramente, os valores de  $m$  e  $m_n$  das amostras S1, S2 e S4 são maiores do que os valores da amostra S3. Embora as amostras S3 e S4 apresentem concentrações de magnetita similares, suas populações microbianas são significativamente diferentes, sugerindo que o aumento da concentração de micro-organismos (S4) deve impactar o sinal IP medido. As amostras S1 e S2 apresentaram populações microbianas bem maiores do que as populações medidas em S3, mas se distinguem principalmente pelo seu alto teor de magnetita.

Finalmente, a mineralogia da fração argilosa revela que as amostras S1, S2 e S4 apresentam uma assimetria e alargamento do pico da illita, indicando alguma diferença em sua estrutura, em relação a mica que compõe as amostra S3 e S5. Essa feição sugere uma alteração na estrutura interna da rede cristalina que forma a mica, o que pode alterar a condutividade elétrica desse componente.

A presença de células microbianas e ocorrência de biomineralização devem provocar a diminuição da porosidade do meio e sua condutividade hidráulica (e conseqüentemente teor de umidade), mudanças no fluxo subterrâneo, na área superficial e rugosidade dos grãos e na geometria dos poros (ATEKWANA et al., 2006). Todos esses fatores deverão impactar a assinatura elétrica registrada em uma área contaminada por hidrocarbonetos.

## 8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta tese de doutoramento apresenta uma pesquisa que teve como objetivo principal estudar a resposta IP gerada pela contaminação do solo por compostos orgânicos e inorgânicos. O estudo procurou responder algumas questões relacionadas ao efeito IP observado em estudos ambientais: (1) Qual é a resposta IP típica dos meios contaminados? (2) Existem modelos matemáticos que se ajustam a essas curvas? (3) Existe um modelo comum? (4) Como os parâmetros do modelo variam com a concentração e tipo de contaminante?

Os resultados obtidos por esse estudo mostram que não existe uma resposta IP típica de meios contaminados, uma vez que essa depende de inúmeras variáveis relacionadas a geologia do meio estudado, como a presença de argila e propriedades hidráulicas, por exemplo. Entretanto, foi possível isolar diversos parâmetros que afetam a resposta IP, de modo a contribuir para os modelos conceituais existentes relacionados ao efeito IP gerado em solos contaminados.

O estudo conduzido com amostras coletadas no aterro sanitário mostra que a presença de carbonato de cálcio provoca um aumento do efeito IP, sentido mesmo para alto grau de contaminação por sais. Esse resultado está de acordo com Wu et al. (2010) e Zhang et al. (2012), que observaram o aumento do efeito IP em zonas de precipitação de calcita microbio-induzida. Isso sugere que o método IP pode ser uma técnica útil na detecção de zonas de precipitação de cálcio, provocadas por micro-organismos presentes em áreas contaminadas por resíduos urbanos.

Os resultados obtidos pelo experimento com misturas de esferas de vidro e bentonita/ caulim mostram que o efeito da concentração de sais na resposta IP depende do tipo e teor de argila, sendo esse último dominante em relação ao efeito da salinidade. De fato, a concentração de sais e o teor de argila atuam de forma acoplada, intensificando o efeito IP. Esse efeito é atribuído à força iônica do eletrólito entre as partículas de argila. Ressalta-se que tais mudanças nos arranjos das partículas devem afetar as propriedades hidráulicas do meio. Com isso, sugere-se que o método IP possui potencial de além de identificar zonas ricas em argilas e zonas de aumento da concentração de sais, identificar zonas onde a interação entre as partículas de argila e o fluido dos poros é afetada, pela redução da permeabilidade do meio, por exemplo.

Em relação a presença de contaminantes orgânicos, o estudo com as misturas de montmorilonita artificialmente contaminadas por tolueno mostram que o efeito desse contaminante na resposta IP é pequeno. Embora pequeno, foi possível observar uma dependência da resposta SIP com a concentração de tolueno que muda com o tempo, provavelmente devido a mudanças interfaciais químicas após a adição de tolueno, conforme o sistema progride em direção a um novo estado de equilíbrio químico. A

polimerização do tolueno, como proposto por Olhoeft (1985), pode explicar esse efeito temporal. Outros mecanismos possíveis são troca iônica, sorção química, absorção e adsorção. Apesar dos processos eletroquímicos responsáveis por essa dependência temporal da resposta SIP serem atualmente desconhecidos, esses resultados realçam a necessidade de se considerar tais efeitos quando se estuda o efeito da composição química na resposta SIP.

O experimento conduzido com o objetivo de observar o efeito da atividade microbiana de degradação do tolueno em solos argilosos na resposta SIP não resultou em nenhuma mudança na resposta SIP que indicasse a ocorrência desse fenômeno. Os dados geoquímicos comprovam que não houve mudanças significativas durante o período do monitoramento, mesmo embora a presença de bactérias anaeróbicas vivas tenha sido confirmada tanto na solução de entrada como na solução de saída da coluna ativa. Uma possível explicação para o tolueno não ter sido biodegradado de forma eficiente é a sua alta concentração nas colunas, tornando o meio tóxico e hostil para os micro-organismos (Rabus & Heider, 1998). Outra explicação para esse efeito é a diminuição da capacidade de adsorção do tolueno pela caulinita com o aumento da concentração desse contaminante, resultante do inchaço das argilas, devido a presença do contaminante. Como a adsorção depende da superfície das partículas de argila, quando um composto orgânico é introduzido a um solo argiloso, o inchaço provoca uma diminuição das superfícies das partículas, impedindo a adsorção desse composto.

O estudo conduzido com amostras coletadas em uma indústria química (contaminação por BTEX) mostra a complexidade de interpretação do sinal IP, em meio a variáveis frequentemente desconhecidas. As medidas realizadas nas amostras coletadas na zona da anomalia geofísica (baixa resistividade, baixa cargabilidade e aumento da cargabilidade normalizada) e fora dela mostram que o teor de argila não varia de forma consistente com a resposta geofísica, ao contrário da população microbiana, que é significativamente maior na zona da anomalia. As propriedades elétricas medidas em campo e em laboratório podem ser atribuídas a diversos fatores, como teor de umidade, população microbiana (e consequentemente atividade microbiana) e concentração de magnetita.

A diminuição da resistividade pode ser resultado do aumento de sólidos totais dissolvidos no meio, subprodutos da atividade microbiana, além da redução da porosidade provocada pela precipitação de minerais condutores. Embora o modelo de diminuição da resistividade na zona vadosa em uma zona de biodegradação ativa devido ao aumento de STD provocado pela formação de ácidos orgânicos e carbônicos esteja bastante difundida na literatura, recentemente Slater et al. (2012) sugeriram que a formação de minerais de ferro como subprodutos da biodegradação dos hidrocarbonetos possa ser a responsável pelas mudanças na assinatura geofísica.

Embora Abdel Aal et al. (2006) atribua o aumento do efeito IP a presença de bactérias e sua fixação aos grãos, aumentando a área da superfície dos grãos polarizável, Ntarlagiannis et al. (2005) propôs uma explicação para a diminuição do efeito IP devido a formação de minerais micróbio-induzida. Segundo o autor, o aumento do efeito IP é observado nos estágios iniciais da biomineralização, quando os minerais estão dispersos nas células microbianas e a área superficial da interface mineral-fluido é grande. Nos estágios finais esses minerais estão compactados e embora a área superficial total do mineral provavelmente seja maior do que nos estágios iniciais, a área da superfície em contato com o fluido do poro deve diminuir, provocando a diminuição do efeito IP.

A presença de células microbianas e ocorrência de biomineralização devem provocar a diminuição da porosidade e condutividade hidráulica do meio (e consequentemente teor de umidade), mudanças no fluxo subterrâneo, na área superficial e rugosidade dos grãos e na geometria dos poros (ATEKWANA et al., 2006). Todos esses fatores deverão impactar a assinatura elétrica registrada em uma área contaminada por hidrocarbonetos.

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram a complexidade do efeito IP e consequentemente a dificuldade de representar através da resposta IP as variáveis dependentes da presença e efeitos da contaminação do solo. Atualmente a resposta IP tem sido interpretada através de modelos mecânicos (Leroy *et al.* 2008, Leroy e Revil 2009, Jougnot *et al.* 2009, Revil e Florsch 2010, Schmutz *et al.* 2010) ou fenomenológicos (Dias 2000, Nordsieck e Weller 2008, Zisser *et al.* 2009, Weller *et al.* 2011). Recentemente Revil *et al.* (2012) propuseram um modelo mecânico da resposta IP gerada pelo crescimento microbiano em meios porosos. Modelos do tipo Cole-Cole apresentam bons ajustes dos dados, entretanto fornecem pouca informação em relação a parâmetros impactados pela presença de contaminação, como propriedades eletroquímicas da interface mineral-fluido. Por outro lado, os modelos mecânicos que consideram tais propriedades não consideram efeitos de polarização de membrana nem da presença de metais.

Quando se pensa em um modelo conceitual da resposta IP observada em meios contaminados, é importante ressaltar a complexidade dos estudos ambientais e hidrogeofísicos, devido a sensibilidade do método IP propriedades como o teor de argila, condutividade hidráulica, porosidade e propriedades químicas do fluido dos poros. Nesse trabalho foi possível observar que a resposta IP observada em estudos ambientais é afetada por propriedades que variam naturalmente em ambientes dinâmicos. Finalmente, conclui-se que a interpretação da resposta IP observada em áreas contaminadas deve considerar de forma conjunta a contribuição das propriedades hidrogeológicas, geoquímicas e microbiológicas e deve fazer uso de uma ampla base dados hidrogeofísicos, microbiológicos e geoquímicos.



**REFERÊNCIAS**

- ABDEL AAL, G.; ATEKWANA, E.A.; SLATER, L.D. 2004. Effects of microbial processes on electrolytic and interfacial electrical properties of unconsolidated sediments. *Geophysical Research Letters*, 31(12): L12505. DOI: 10.1029/2004GL020030.
- ABDEL AAL, G.Z.; SLATER, L.D.; ATEKWANA, E.A. 2006. Induced-polarization measurements on unconsolidated sediments from a site of active hydrocarbon biodegradation. *Geophysics* 71(2): H13–H24. DOI:10.1190/1.2187760.
- ARISTODEMOU, E.; THOMAS-BETTS, A. 2000. DC resistivity and induced polarisation investigations at a waste disposal site and its environments. *Journal of Applied Geophysics* 44(2–3): 275–302. DOI:10.1016/S0926-9851(99)00022-1.
- ATEKWANA, E.A.; WERKEMA, D.D.; ATEKWANA, E.A. 2006. Biogeophysics: The Effects of microbial processes on geophysical properties of the shallow subsurface. In: VERECKEN, H.; BINLEY, A.; CASSIANI, G.; REVIL, A.; TITOV, K. NATO Science Series. *Applied Hydrogeophysics*. 1<sup>st</sup> ed. Holanda, Springer. 2006. Capítulo 6, 161–193. DOI:10.1007/978-1-4020-4912-5.
- ATEKWANA, E.A.; ATEKWANA, E.A. 2010. Geophysical signatures of microbial activity at hydrocarbon contaminated sites: A review. *Surveys in Geophysics*, 31: 247-283. DOI:10.1007/s10712-009-9089-8.
- BERGAYA, F.; THENG, B.K.G; LAGALY, G. 2006. *Handbook of Clay Science*. Elsevier. 1244p.
- BOCKRIS, J.O'M., REDDY, A.K. 1973. *Modern electrochemistry: An introduction to an interdisciplinary area*. Plenum Pub. Corp. , New York, 769p.
- BORNER, F.; GRUHNE, M.; SCHON, J. 1993. Contamination Indications Derived from Electrical-Properties in the Low-Frequency Range. *Geophysical Prospecting*, 41 (1): 83-98. DOI: 10.1111/j.1365-2478.1993.tb00566.x.
- BRAGA, A. C. O.; CARDINALI, M. T. 2005. Aplicação da resistividade e cargabilidade em estudos de contaminação de sedimentos por derivados de hidrocarbonetos. *Revista Brasileira de Geofísica*, 23 (2): 181-190. DOI: 10.1590/S0102-261X2005000200007.
- BRANDES, I.M. 2005. The negative chargeability of clays. PhD Thesis, School of Civil and Environmental Engineering, The University of NSW, 143p.

BROWN, S.; SORENSON, J.R.; BROWN, T.I. 2004. A laboratory study of the complex resistivity response of soils. In: 17th EEGS Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems: 528-539. DOI: 10.4133/1.2923366.

CASSIANI, G.; KEMNA, A.; VILLA, A.; ZIMMERMANN, E. 2009. Spectral induced polarization for the characterization of free-phase hydrocarbon contamination of sediments with low clay content. *Near Surface Geophysics*, 7 (5-6): 547-562. DOI: 10.3997/1873-0604.2009028.

CHIPPERFIELD, A.J.; FLEMING, P.J. 1995. The MATLAB genetic algorithm toolbox. In: *Applied Control Techniques Using MATLAB*, IEE Colloquium. DOI: 10.1049/ic:19950061.

COLE, K.; COLE R. 1941. Dispersion and Absorption in Dielectrics. *Journal of Chemical Physics.*, 9: 341-351. DOI:10.1063/1.1750906 .

COSENZA, P.; GHORNANI, A.; FLORSCH, N.; REVIL, A. 2007. Effects of drying on the low-frequency electrical properties of Tournemire argillites. *Pure and Applied Geophysics*, 164: 2043–2066. doi:10.1007/s00024-007-0253-0.

DAVIS, C.A.; ATEKWANA, E.; ATEKWANA, E.; SLATER, L.D.; ROSSBACH, S.; MORMILE, M.R. 2006. Microbial growth and biofilm formation in geologic media is detected with complex conductivity measurements. *Geophysical Research Letters*, 33: L18403. DOI:10.1029/2006GL027312.

DIAS, C. A. 2000. Developments in a model to describe low-frequency electrical polarization of rocks: *Geophysics*, 65 (2): 437–451. DOI: 10.1190/1.1444738.

DOWDY, S.; WEARDEN, S.; CHILKO, D. 2004. *Statistics for Research*, 3<sup>rd</sup> Edition. Wiley. 640p.

ELIS, V.R., LAGO, A.L.; USTRA, A.T.; MONDELLI, G.; GIACHETI, H.L. 2007. Utilização de mapas de Resistividade e Cargabilidade para posicionamento de Sistema de Monitoramento Geoambiental. In: 10th International Congress of the Geophysical Brazilian Society, 2007, Rio de Janeiro. Proceeding. CISBGf. CD-ROM.

GAROMA, T.; SKIDMORE, L. 2011. Modeling the influence of ethanol on the adsorption and desorption of selected BTEX compounds on bentonite and kaolin. *Journal of Environmental Sciences*, 23(11): 1865–1872. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60653-5.

GAZOTY, A.; FIANDACA, G.; PEDERSEN, J.; AUKEN, E.; CHISTIENSEN, A.V.; PEDERSEN, J. K. 2012. Application of time domain induced polarization to the mapping of lithotypes in a landfill site. *Hydrology Earth System Sciences Discussions*, 9, 983–1011. DOI:10.5194/hessd-9-983-2012.

GEOTOMO SOFTWARE. 2010. RES3DINV. Rapid 3D Resistivity & IP inversion using the least-squares method. <http://www.geoelectrical.com/downloads.php>. Acessado em 29/11/2010.

GHORBANI, A.; COSENZA, P.H.; REVIL, A.; ZAMORA, M.; SCHUMUTZ, M.; FLORSCH, N.; JOUGNOT, D. 2009. Non-invasive monitoring of water content and textural changes in clay-rocks using spectral induced polarization: A laboratory investigation. *Applied Clay Science* 43: 493–502. doi:10.1016/j.clay.2008.12.007.

GÓIS, M.S. 2010. Análise de atributos de dados sísmicos e eletromagnéticos para o diagnóstico de áreas contaminadas por derivados de hidrocarbonetos. Tese de Doutorado, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 201p.

GRIFFITHS, D.H., BARKER, R.D.; FINCH, J.W. 1981. Recent Applications of electrical resistivity and induced polarization methods to hydrogeological problems. In: *A Survey of British Hydrogeology 1980*. The Royal Society, London: 85–96.

JOUGNOT, D.; GHORBANI, A.; REVIL, A.; LEROY, P.; COSENZA, P. 2010. Spectral Induced Polarization of partially saturated clay-rocks: A mechanistic approach. *Geophysics Journal International* 180: 210-224. DOI: 10.1111/j.1365-246X.2009.04426.x.

KEMNA, A.; BINLEY, A.; SLATER, L. 2004. Crosshole IP imaging for engineering and environmental applications. *Geophysics*, 69 (1): 97–107. DOI:10.1190/1.1649379.

KING, T.V.V.; OLHOEFT, G.R. 1989. Mapping Organic Contamination by Detection of Clay-Organic Process. In: *Proc. Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemistry in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration Conference*, 1989, Houston, US.

KLEIN, J. D.; SILL, W.R. 1982. Electrical properties of artificial claybearing sandstone. *Geophysics*, 47: 1593–1605. DOI:10.1190/1.1441310.

LAGO, A. L. 2004. Aplicação integrada de métodos geofísicos na área de disposição de resíduos sólidos urbanos em Bauru – SP. Dissertação de Mestrado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 110p.

LESMES, D.; MORGAN, F.D. 2001. Dielectric spectroscopy of sedimentary rocks. *Journal of Geophysical Research*, 106 (B7): 13329–13346. DOI: 10.1029/2000JB900402.

LEROY, P.; REVIL, A. 2004. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *Journal of Colloid Interface Science*, 270 (2): 371–380. DOI:10.1016/j.jcis.2003.08.007.

LEROY, P.; REVIL, A.; KEMNA, A.; COSENZA, P.; GHORBANI, A. 2008. Complex conductivity of water saturated packs of glass beads. *Journal of Colloid and Interface Science*, 321, 103–117. DOI:10.1016/j.jcis.2007.12.031.

LEROY, P.; REVIL, A. 2009. A mechanistic model for the spectral induced polarization of clay materials. *Journal of Geophysical Research*, 114: B10202. DOI: 10.1029/2008JB006114.

LOKE, M.H. 2010. Tutorial: 2-D and 3-D electrical imaging surveys. Disponível em: <http://www.geoelectrical.com>, acessado em 9/11/2010.

MARSHALL, D.J.; MADDEN, T.R. 1959. Induced polarization, a study of its causes. *Geophysics*, 24(4): 790–816. DOI: 10.1190/1.1438659.

MARTINHO, E.; ALMEIDA, F. 2006. 3D behaviour of contamination in landfill sites using 2D resistivity/IP imaging: case studies in Portugal. *Environmental Geology*, 49(7): 1071–1078. DOI:10.1007/s00254-005-0151-7.

MARTINHO, E.; ALMEIDA, F.; MATIAS, M.J.S. 2006. An experimental study of organic pollutant effects on time domain induced polarization measurements. *Journal of Applied Geophysics*, 60(1): 27–40. DOI:10.1016/j.jappgeo.2005.11.003

MERRIAM, J. B. 2007. Induced polarization and surface electrochemistry. *Geophysics*, 72 (4): F157-F166. DOI: 10.1190/1.2732554.

MEWAFY, F.; ATEKWANA, E.A.; WERKEMA, D.D.; SLATER, L.D.; NTARLAGIANNIS, D.; REVIL, A.; SKOLD, M.; DELIN, G.N. 2011. Magnetic susceptibility as a proxy for investigating microbially mediated iron reduction. *Geophysical Research Letters*, 38: L21402. DOI:10.1029/2011GL049271.

MINOZZO, M. 2009. Métodos geoeletricos aplicados na avaliação ambiental em uma indústria química na cidade de São Paulo – SP: Dissertação de Mestrado, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 114p.

MONDELLI, G. 2008. Integração de diferentes técnicas de investigação para avaliação da poluição e contaminação de uma área de disposição de resíduos sólidos urbanos. Tese de doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 362p.

MOREIRA, C.A.; DOURADO, J.C.; BRAGA, A.C. de O. 2006. Aplicação da técnica de caminhamento elétrico em área contaminada por derivados de petróleo. *Revista Brasileira de Geofísica*, 24 (3): 383-392. DOI: 10.1590/S0102-261X2006000300007.

MOREIRA, C. A.; BRAGA, A. C. O. 2009a. Decomposição de resíduos sólidos domiciliares e variações na resistividade e cargabilidade. *Revista Brasileira de Geofísica*, 27 (3): 401-409. DOI: 10.1590/S0102-261X2009000300008.

MOREIRA, C. A.; BRAGA, A. C. O. 2009b. Anomalias de cargabilidade em aterro de resíduos sólidos domiciliares. *Revista Brasileira de Geofísica*, 27 (1) 55-62. DOI: 10.1590/S0102-261X2009000100005.

MOREIRA, C.A.; BRAGA, A.C.O. 2009c. Aplicação de métodos geofísicos no monitoramento de área contaminada sob atenuação natural. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, 14 ( 2): 257-264.

NORDSIEK, S.; WELLER, A. 2008. A new approach to fitting induced-polarization spectra. *Geophysics*, 73: F235. DOI: 10.1190/1.2987412.

NTARLAGIANNIS, D.; WILLIAMS, K.H.; SLATER, L. 2005a. Low frequency electrical response to microbially induced sulfide precipitation. *Journal of Geophysical Research*, 110: G02009. DOI: 10.1029/2005JG000024.

NTARLAGIANNIS, D.; YEE, N.; SLATER, L. 2005b. On the low-frequency electric polarization of bacterial cells in sands. *Geophysical Research Letters*, 32: L24402. DOI: 10.1029/2005GL024751.

OLHOEFT, G.R. 1985. Low-frequency electrical properties. *Geophysics*, 50 (12): 2492-2503. DOI: 10.1190/1.1441880.

OLHOEFT, G.R. 1986. Direct detection of hydrocarbon and organic chemicals with ground penetrating radar and complex resistivity. In: Proc. Hydrocarbons and organic chemicals in ground water: Prevention, detection and restoration conference: 12-14 Nov. 1986, Houston, AGWSE/NWWA/API, p. 284-305.

OLHOEFT, G.R. 1992. Geophysical detection of hydrocarbon and organic chemical contamination. In: Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems. SAGEEP 5: 587-595. DOI:10.4133/1.2921963.

OLHOEFT, G.R.; KING, T.V.V. 1991. Mapping subsurface organic compounds noninvasively by their reactions with clays. In: U.S. Geological Survey Toxic Substance Hydrology Program, Proc. of the Technical Meeting, Monterey, CA, March 11-15, 1991, USGS Water Resources Investigation Report 91-4034: 552- 557.

OLIVEIRA, M. T.; MOREIRA, C. A.; MENEZES, A. L. C. 2011. Aplicação do método de Polarização Induzida em área de disposição de resíduos sólidos no município de Caçapava do Sul – RS. Revista Brasileira de Geofísica, 29 (2): 377-384. DOI: 10.1590/S0102-261X2011000200012.

PELTON, W.H.; WARD, S.H.; HALLOF, P.G.; SILL, W.R.; NELSON, P.H. 1978. Mineral Discrimination and Removal of Inductive Coupling with Multifrequency IP. Geophysics 43 (3): 588-609. DOI: 10.1190/1.1440839.

PERSNONNA, Y. R., NTARLAGIANNIS, D.; SLATER, L.; YEE, N.; O'BRIEN, M.; HUBBARD, S. 2008. Spectral induced polarization and electrodic potential monitoring of microbially mediated iron sulfide transformations. Journal of Geophysical Research., 113: G02020. DOI:10.1029/2007JG000614.

RABUS R & HEIDER J. 1998. Initial reactions of anaerobic metabolism of alkylbenzenes in denitrifying and sulfate-reducing bacteria. Archives of Microbiology, 170: 377–384.

REVIL, A.; FLORSCH N. 2010. Determination of permeability from spectral induced polarization in granular media. Geophysical Journal International, 181: 1480-1498. DOI: 10.1111/j.1365-246X.2010.04573.x.

REVIL, A.; ATEKWANA, E.; ZHANG, C.; JARDANI, A.; SMITH, S. 2012, A new model for the spectral induced polarization signature of bacterial growth in porous media. Water Resources Research, 48: W09545. DOI:10.1029/2012WR011965.

SADOWSKI, R.M. 1988. Clay-organic interactions. In: Clay-organic interactions. MSc. Thesis. Colorado School of Mines.

SALLES, F.A.F. 1999. Avaliação de área contaminada por compostos orgânicos as margens da represa de Guarapiranga, no Município de São Paulo-SP. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 110p.

SALLES, F.A.F. 2005. Avaliação da eficiência da barreira reativa com ferro zero-valente na remediação de água subterrânea contaminada por compostos orgânicos clorados. Tese de doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 100p.

SANTIWONG, S.R., GUANET, J., WAITE, T.D. 2008. Effect of ionic strength and pH on hydraulic properties and structure of accumulating solid assemblages during microfiltration of montmorillonite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317: 214–227. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.09.052.

SAUCK, W.A. 2000. A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments. *Journal of Applied Geophysics*, 44 (2-3): 151–165. DOI:10.1016/S0926-9851(99)00021-X.

SCHMUTZ, M.; REVIL, A.; VAUDELET, P., BATZLE, M., VINAIO, P.F.; WERKEMA, D.D. 2010. Influence of oil saturation upon spectral induced polarization of oil-bearing sands. *Geophysical Journal International* 183: 211-224. DOI: 10.1111/j.1365-246X.2010.04751.x.

SILVA, N. 2011. Estudo do sinal elétrico de potencial espontâneo associado ao fluxo de água em meios porosos. Tese de Doutorado, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 98p.

SLATER, L.; LESMES, D. 2002. IP interpretation in environmental investigations. *Geophysics*, 67 (1): 77–88. DOI: 10.1190/1.1451353.

SLATER, L.D.; SANDBERG S.K. 2000. Resistivity and induced polarization monitoring of salt transport under natural hydraulic gradients. *Geophysics*, 65(2):408–420. DOI:10.1190/1.1444735.

SLATER, L.; NTARLAGIANNIS, D.; DEBONNE, W. 2006. On the relationship between induced polarization and surface area in metal-sand and clay-sand mixtures. *Geophysics*, 71: A1–A5, DOI:10.1190/1.2187707.

SLATER, L., NTARLAGIANNIS, D.; PERSONNA, Y.R.; HUVVARD, S. 2007. Pore-scale spectral induced polarization signatures associated with FeS biomineral transformations. *Geophysical Research Letters*, 34: L21404, DOI:10.1029/2007GL031840.

SLATER, L.; ATEKWANA, E.; REVIL, A.; MEWAFY, F.; BEKINS, B.; COZZARELLI, I.; HERKELRATH, W.; SKOLD, M.; NTARLAGIANNIS, D.; TROST, J.; ERICKSON, M.; HEENAN, J.; LANE, J.W.; WERKEMA, D. 2012. Field-scale evidence for biogeophysical signatures resulting from natural attenuation of a well characterized crude oil spill. In: AGU Fall Meeting, 2012, San Francisco.

SOGADE, J.A.; SCIRA-SCAPPUZZO, F.; VICHABIAN, Y.; SHI, W.; RODI, W.; LESMES, D.P.; MORGAN, F.D. 2006. Induced-polarization detection and mapping of contaminant plumes. *Geophysics*, 71(3): B75–B84. DOI:10.1190/1.2196873.

SUMNER, J.S. 1976. *Principles of Induced Polarization for Geophysical Exploration*. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 227p.

TELFORD, W.M.; GELDART, L.P.; SHERIFF, R.E.; KEYS, D.A. 1990. *Applied Geophysics*. Cambridge University Press, 860 p.

TITOV, K.; KOMAROV, V.; TARASOV, V.; LEVITSKI, A. 2002. Theoretical and experimental study of time domain induced polarization in water saturated sands. *Journal of Applied Geophysics*, 50: 417–433. DOI: 10.1016/S0926-9851(02)00168-4.

ULRICH, C.; SLATER, L. D. 2004. Induced polarization measurements on unsaturated, unconsolidated sands. *Geophysics*, 69: 762-771. DOI: 10.1190/1.1759462.

USTRA, A.T. 2008. Utilização dos métodos eletrorresistividade e polarização induzida com aquisição de dados 3D para caracterização geoambiental de uma área à jusante do aterro de resíduos sólidos urbanos de Bauru-SP. Dissertação de Mestrado, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 182p.

USTRA, A.T.; ELIS, V.R.; MONDELLI, G.; ZUQUETTE, L.V.; GIACHETI, H.L. 2012. Case study: a 3D resistivity and induced polarization imaging from downstream a waste disposal site in Brazil. *Environmental and Earth Sciences*, 66 (3): 763-772. DOI: 10.1007/s12665-011-1284-5.

VANHALA, H. 1992. Detecting organic chemical contaminants by spectral-induced polarization method in glacial till environment. *Geophysics* 57: 1014. DOI: 10.1190/1.1443222.

VANHALA, H.; SOININEM, H. 1995. Laboratory technique for measurement of spectral induced polarization response of soil samples. *Geophysical Prospecting*, 43 (5): 655–676. DOI: 10.1111/j.1365-2478.1995.tb00273.x.

VANHALA, H. 1997. Mapping Oil-Contaminated Sand and Till with the Spectral Induced Polarization (SIP) Method. *Geophysical Prospecting*, 45 (2): 303-326. DOI: 10.1046/j.1365-2478.1997.00338.x.

VIEZZOLI, A.; CULL, J.P. 2005. Electrical methods for detection and discrimination of saline groundwater in clay-rich sediments in northern Victoria. *Exploration Geophys* 36 (3): 294–300. DOI: 10.1071/EG05294

VINEGAR, H.J.; WAXMAN, M.H. 1984. Induced polarization of shaly sands. *Geophysics* 49 (8):1267–1287. DOI: 10.1190/1.1441755.

WELLER, A., SLATER, L.; NORDSIEK, S.; NTARLAGIANNIS, D. 2010. On the estimation of specific surface per unit pore volume from induced polarization: A robust empirical relation fits multiple datasets. *Geophysics*, 75: WA105–WA112, DOI: 10.1190/1.3471577.

WILLIAMS, K.H.; NTARLAGIANNIS, D.; SLATER, L.; DOHNALKOVA, A.; HUBBARD, S.S.; BANFIELD, J.F. Banfield. 2005. Geophysical imaging of stimulated microbial biomineralization. *Environ. Sci. Technol.*, 39 (19): 7592–7600, DOI:10.1021/es0504035.

WU, Y.; HUBBARD, S.; WILLIAMS, K.H.; AJO-FRANKLIN, J. 2010. On the complex conductivity signatures of calcite precipitation. *Journal of Geophysical Research*, 115: G00G04. DOI: 10.1029/2009JG001129.

ZHANG, C.; SLATER, L.; REDDEN, G.; FUJITA, Y.; JONHSON, T.; FOX, D. 2012. Spectral Induced Polarization Signatures of Hydroxide Adsorption and Mineral Precipitation in Porous Media. *Environmental Science and Technology*, 46: 4357–4364. DOI: 10.1021/es204404e.

ZISSER, N.; KEMNA, A.; NOVER, G. 2010. Relationship between low-frequency electrical properties and hydraulic permeability of low-permeability sandstones. *Geophysics* 75: E131-E141. DOI: 10.1190/1.3413260.



## APÊNDICE A

### DECOMPOSIÇÃO DEBYE

A resistividade  $\rho(\omega)$  dependente da frequência que descreve o espectro IP pode ser representada pela equação

$$\rho(\omega) = \rho_0 \left( 1 - \sum_{k=1}^n m_k \left( 1 - \frac{1}{1 + i\omega\tau_k} \right) \right) \quad (1).$$

Os  $n$  pares de constante de decaimento  $\tau_k$  e cargabilidade  $m_k$  e o valor da resistividade DC  $\rho_0$  são os parâmetros resultantes do modelo. A resistividade é normalizada por

$$\rho_{norm}(\omega) = \frac{\rho_a - \rho(\omega)}{\rho_a} \quad (2).$$

Se  $\rho_0 = \rho_a$

$$\rho'_{norm}(\omega) = \sum_{k=1}^n \frac{m_k \cdot (\omega\tau_k)^2}{1 + (\omega\tau_k)^2} \quad (3),$$

$$\rho''_{norm}(\omega) = \sum_{k=1}^n \frac{m_k \cdot (\omega\tau_k)}{1 + (\omega\tau_k)^2} \quad (4).$$

As eqs. (3) e (4) podem ser representadas por um sistema de equações lineares:

$$\begin{pmatrix} \frac{(\omega_1\tau_1)^2}{1 + (\omega_1\tau_1)^2} & \dots & \frac{(\omega_1\tau_n)^2}{1 + (\omega_1\tau_n)^2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{(\omega_p\tau_1)^2}{1 + (\omega_p\tau_1)^2} & \dots & \frac{(\omega_p\tau_n)^2}{1 + (\omega_p\tau_n)^2} \\ \frac{\omega_1\tau_1}{1 + (\omega_1\tau_1)^2} & \dots & \frac{(\omega_1\tau_n)}{1 + (\omega_1\tau_n)^2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\omega_p\tau_1}{1 + (\omega_p\tau_1)^2} & \dots & \frac{\omega_p\tau_n}{1 + (\omega_p\tau_n)^2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} m_1 \\ \vdots \\ m_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho'_{norm}(\omega_1) \\ \vdots \\ \rho'_{norm}(\omega_p) \\ \rho''_{norm}(\omega_1) \\ \vdots \\ \rho''_{norm}(\omega_p) \end{pmatrix} \quad (5).$$

Entretanto, se  $\rho_0 \neq \rho_a$

$$\rho'_{norm}(\omega) = \frac{\rho_a - \rho_0}{\rho_a} + \frac{\rho_0}{\rho_a} \sum_{k=1}^n \frac{m_k \cdot (\omega\tau_k)^2}{1 + (\omega\tau_k)^2} \quad (6),$$

$$\rho''_{norm}(\omega) = \frac{\rho_0}{\rho_a} \sum_{k=1}^n \frac{m_k \cdot (\omega\tau_k)}{1 + (\omega\tau_k)^2} \quad (7).$$

Neste caso, a obtenção de  $\rho_{norm}(\omega)$  se torna errônea quando as eqs. (3) e (4) são utilizadas. Para resolver esse problema, Zisser et al. (2010) propõem resolver os sistemas de equações para as partes real e imaginária separadamente:

$$\begin{pmatrix} \frac{(\omega_1 \tau_1)^2}{1+(\omega_1 \tau_1)^2} & \cdots & \frac{(\omega_1 \tau_n)^2}{1+(\omega_1 \tau_n)^2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{(\omega_p \tau_1)^2}{1+(\omega_p \tau_1)^2} & \cdots & \frac{(\omega_p \tau_n)^2}{1+(\omega_p \tau_n)^2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} m_{1,ai} \\ \vdots \\ m_{n,ai} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho'_{norm}(\omega_1) \\ \vdots \\ \rho'_{norm}(\omega_p) \end{pmatrix} \quad (8),$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\omega_1 \tau_1}{1+(\omega_1 \tau_1)^2} & \cdots & \frac{\omega_1 \tau_n}{1+(\omega_1 \tau_n)^2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\omega_p \tau_1}{1+(\omega_p \tau_1)^2} & \cdots & \frac{\omega_p \tau_n}{1+(\omega_p \tau_n)^2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} m_{1,a2} \\ \vdots \\ m_{n,a2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho''_{norm}(\omega_1) \\ \vdots \\ \rho''_{norm}(\omega_p) \end{pmatrix} \quad (9).$$

As cargabilidades aparentes  $m_{k,a1}$  e  $m_{k,a2}$  são funções de  $m_k$  e  $\rho_a$ :

$$\sum_{k=1}^n m_{k,a1} = \frac{\rho_a - \rho_0}{\rho_a} + \frac{\rho_0}{\rho_a} \sum_{k=1}^n m_k \quad (10),$$

$$\sum_{k=1}^n m_{k,a2} = \frac{\rho_0}{\rho_a} \sum_{k=1}^n m_k \quad (11).$$

Assim,  $\rho_0$  é dado por

$$\rho_0 = \rho_a \left( 1 + \sum_{k=1}^n m_{k,a2} - \sum_{k=1}^n m_{k,a1} \right) \quad (12).$$

Substituindo  $\rho_a$  por  $\rho_0$  na eq. (2) no lugar de  $\rho_a$ , e o sistema de eqs. (5) pode ser resolvido corretamente. Zisser et al.(op. cit.) propõem aplicar um peso  $w$  entre as partes real e imaginária da resistividade normalizada,

$$w = h \frac{\sum_{l=1}^p \rho'_{norm}(\omega_l)}{\sum_{l=1}^p \rho''_{norm}(\omega_l)} \quad (2.13).$$

Assim

$$\begin{pmatrix} \frac{(\omega_1 \tau_1)^2}{1+(\omega_1 \tau_1)^2} & \cdots & \frac{(\omega_1 \tau_n)^2}{1+(\omega_1 \tau_n)^2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{(\omega_p \tau_1)^2}{1+(\omega_p \tau_1)^2} & \cdots & \frac{(\omega_p \tau_n)^2}{1+(\omega_p \tau_n)^2} \\ \frac{w \omega_1 \tau_1}{1+(\omega_1 \tau_1)^2} & \cdots & \frac{w \omega_1 \tau_n}{1+(\omega_1 \tau_n)^2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{w \omega_p \tau_1}{1+(\omega_p \tau_1)^2} & \cdots & \frac{w \omega_p \tau_n}{1+(\omega_p \tau_n)^2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} m_1 \\ \vdots \\ m_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho'_{norm}(\omega_1) \\ \vdots \\ \rho'_{norm}(\omega_p) \\ w \rho''_{norm}(\omega_1) \\ \vdots \\ w \rho''_{norm}(\omega_p) \end{pmatrix} \quad (2.14).$$

## **APÊNDICE B**

Artigos publicados em revistas internacionais arbitradas, conforme exigência complementar do Programa de Pós-Graduação em Geofísica do IAG/USP, para a obtenção do Título de Doutor.



## Case study: a 3D resistivity and induced polarization imaging from downstream a waste disposal site in Brazil

Andréa Teixeira Ustra · Vagner Roberto Elis ·  
Giulliana Mondelli · Lázaro Valentin Zuquette ·  
Heraldo Luiz Giacheti

Received: 8 December 2010 / Accepted: 28 July 2011 / Published online: 19 August 2011  
© Springer-Verlag 2011

**Abstract** A contaminated site from a downstream municipal solid waste disposal site in Brazil was investigated by using a 3D resistivity and induced polarization (IP) imaging technique. This investigation purpose was to detect and delineate contamination plume produced by wastes. The area was selected based on previous geophysical investigations, and chemical analyses carried out in the site, indicating the presence of a contamination plume in the area. Resistivity model has successfully imaged waste presence ( $\rho < 20 \Omega\text{m}$ ), water table depth, and groundwater flow direction. A conductive anomaly ( $\rho < 20 \Omega\text{m}$ ) outside wastes placement was interpreted as a contamination plume.

Chargeability model was also able to imaging waste presence ( $m > 31 \text{ mV/V}$ ), water table depth, and groundwater flow direction. A higher chargeability zone ( $m > 31 \text{ mV/V}$ ) outside wastes placement and following conductive anomaly was interpreted as a contamination plume. Normalized chargeability ( $MN = m/\rho$ ) confirmed polarizable zone, which could be an effect of a salinity increase (contamination plume), and the clay presence in the environment.

**Keywords** 3D inversion · Induced polarization · Resistivity · Chargeability · Normalized chargeability · Waste disposal site · Contamination plume

A. T. Ustra (✉) · V. R. Elis  
Institute of Astronomy, Geophysics, and Atmospheric Sciences,  
Universidade de São Paulo, Secretaria de Geofísica,  
Rua do Matão, 1226, São Paulo, SP 05508090, Brazil  
e-mail: andreaustra@iag.usp.br

V. R. Elis  
e-mail: vagnelis@iag.usp.br

G. Mondelli  
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo,  
Centro de Tecnologias Ambientais e Energéticas - CETAE,  
Av. Prof. Almeida Prado, 532, São Paulo, SP 05508-901, Brazil  
e-mail: giumondelli@uol.com.br

L. V. Zuquette  
Department of Geotechnical Engineering,  
Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São Carlense,  
400, São Carlos, SP 13566590, Brazil  
e-mail: lazarus1@sc.usp.br

H. L. Giacheti  
Department of Civil Engineering,  
Universidade Estadual Paulista,  
Av. Dr. Luiz Edmundo Carrijo Coube s/n,  
Bauru, SP 17033360, Brazil  
e-mail: giacheti@feb.unesp.br

### Introduction

Environmental impacts caused by urban waste disposal sites are a world-wide concern. Environmental impacts related to waste disposal are due to the environmental contaminant migration, and subsequent soil and groundwater contamination. Municipal waste disposal sites usually present high concentrations of heavy metals, nutrients, and organic substances that can inflict health risk to both population and natural environment. Environment pollution capacity depends on water quality and volume that percolate through wastes, reaching aquifers. Contamination plume of a waste disposal site is formed by this way, and it is usually associated with high ion concentrations, and for that reason low resistivity values. This makes electrical imaging techniques an interesting tool for mapping contamination plumes generated from waste disposal sites.

Application of resistivity imaging techniques to environmental studies is widely reported in the literature (Abu-Zeid et al. 2003; Adepelumi et al. 2008; Atekwana et al. 2000, 2004; Chambers et al. 2002; Fröhlich et al. 2008).

Bernstone et al. (2000) surveyed landfill sites to test the capability of resistivity method as a pre-characterization technique. Authors observed that the usefulness of electrical surveys is determined by data reliability, density of measurements, and quality of interpretation. They have obtained some important information from surveys, such as leachate water pathways, and level of saturated waste. Dahlin et al. (2002) investigated an old sludge disposal site in Sweden, using a 3D resistivity imaging technique. The survey was carried out with a roll-along technique for 3D data acquisition that allows measurement of large true 3D resistivity data sets. Results showed that this technique in combination with 3D inversion has the means for being very useful in engineering and environmental applications. However, in complex areas, 2D techniques applied in parallel lines, and possibly crossing lines are most likely adequate and logistically simple, and can be inverted by using 3D techniques. Bentley and Gharibi (2004) investigated a contaminated site applying 2D and 3D imaging techniques. Authors found that 2D electrical resistivity imaging profiles can produce misleading images as a result of out-of-plane resistivity anomalies, and 2D assumption violation. 3D inversions were used in order to locate source zones and high contaminant concentration zones.

Induced polarization (IP) use for the environmental studies is seen as a very useful tool, and there are some excellent examples of IP use for investigating organic and/or inorganic compounds contamination (Abdel Aal et al. 2006; Kemna et al. 2004; Martinho et al. 2006). Aristodemou and Thomas-Betts (2000) reported good results by using IP for monitoring contamination spread in underlying aquifers caused by waste disposal site. High apparent chargeability values on the top of disposal site were interpreted as the presence of disseminated solid metallic wastes or as high organic load of liquid wastes disposed at the site. Chargeability anomalies from downstream disposal site were interpreted as possibly associated with an organic waste contamination plume. Martinho and Almeida (2006) investigated municipal landfills with IP measurements and found high chargeability values associated with contaminated areas. Sogade et al. (2006) have surveyed an area mainly contaminated with benzene and ethylene dibromide, where difference between chargeability and gross spectral chargeability sections showed a distribution of anomalies closely correlated with contaminant concentration anomalies of monitoring wells.

Slater and Sandberg (2000) have investigated the applicability of IP measurements with resistivity for detecting and monitoring aquifer salt transport. Authors observed that in a highly saline environment, salinity changes are not detectable with IP, when signal is attenuated to the instrument noise level. Nevertheless, IP method becomes valuable for detecting salt transport in lower

salinity environments. However, fluid salinity is expected to reduce chargeability; Griffiths et al. (1981) have carried out experimental studies with saturated clayey sandstones, where polarization increased with salinity to a peak, and, after that, started to decrease. In their experiments, IP peak occurred at salinities corresponding to resistivity values in the order of 0.5  $\Omega\text{m}$ . Slater and Lesmes (2002) used normalized chargeability (chargeability divided by resistivity) to determine its dependence on salinity and clay content. Normalized chargeability quantifies the magnitude of surface polarization being closely related to lithology in nonmetallic soils.

The objective of this work is to characterize in detail a pre-indicated contamination plume located from downstream of a municipal solid waste (MSW) disposal site, where previous geophysical surveys and chemical analyses indicate the presence of inorganic contaminants. Resistivity and IP surveys were carried out with several parallel profile lines from downstream landfill. A 3D interpretation showed good resolution images. Groundwater flow path was identified by lower resistivity values, and higher chargeability values in surveyed area. Normalized chargeability values suggest that high IP effect is caused by higher salinity in groundwater flow path, which enhances clay content present in the area.

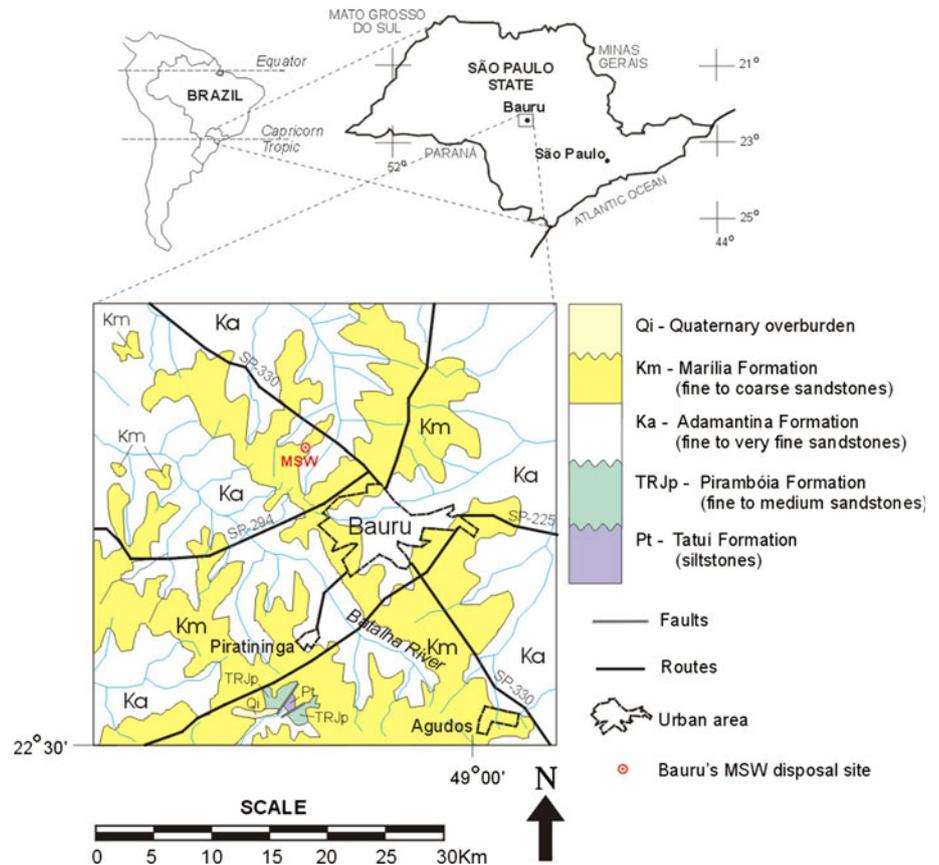
## Study site

The study site is Bauru's MSW Disposal Site, situated in Bauru, São Paulo State, Brazil (Fig. 1). It is a controlled dump, concept as landfill, located 15 km away from downtown. Landfill has 268,985 square meters of extension area, and operates since 1993. Wastes are disposed in three layers of, approximately, 4 m height, and its bottom has an asphalt emulsion layer above compacted local soil.

The area is located in Paraná Sedimentary Basin, characterized by Bauru Group, represented by Adamantina (lower), and Marília (upper) geological formations. Locally, sandstone sediments are superposed by alluvium and colluvium soils. Superficial soils consist of silty-clayey sands. Under these soils are residual soils from Bauru Group sandstone, characterized by very clayey sands.

Previous geophysical investigation showed a conductive anomaly developing in east-northwest direction suggesting a contamination plume that surpasses wastes boundaries (Lago 2004; Elis et al. 2007). This preferential path is in good agreement with groundwater flow direction, estimated from self-potential surveys. Some intrusive tests [resistivity piezocone penetration tests (RCPTU), and chemical analyses of water samples] carried out in locations in accordance with geophysical results confirmed contamination in

**Fig. 1** Geological map of Bauru region



different site parts, but mainly in northwest direction (Mondelli et al. 2007; Mondelli 2008).

Based on previous investigations, an adjacent area from downstream wastes was selected for 3D detailing survey. Figure 2 presents landfill topographic map, and the location of monitoring wells and RCPTU as well as 3D mesh. Most of surveyed area was adjacent to landfill, and a small portion of 3D mesh was surveyed above wastes (under covering soil layer) to control electrical property contrasts between wastes and soil. Figure 3 shows a geological profile obtained from RCPTU and water table data in 3D mesh area. Geological profile shows homogeneous silty-sandy soil with some clay-enriched areas.

**Monitoring wells**

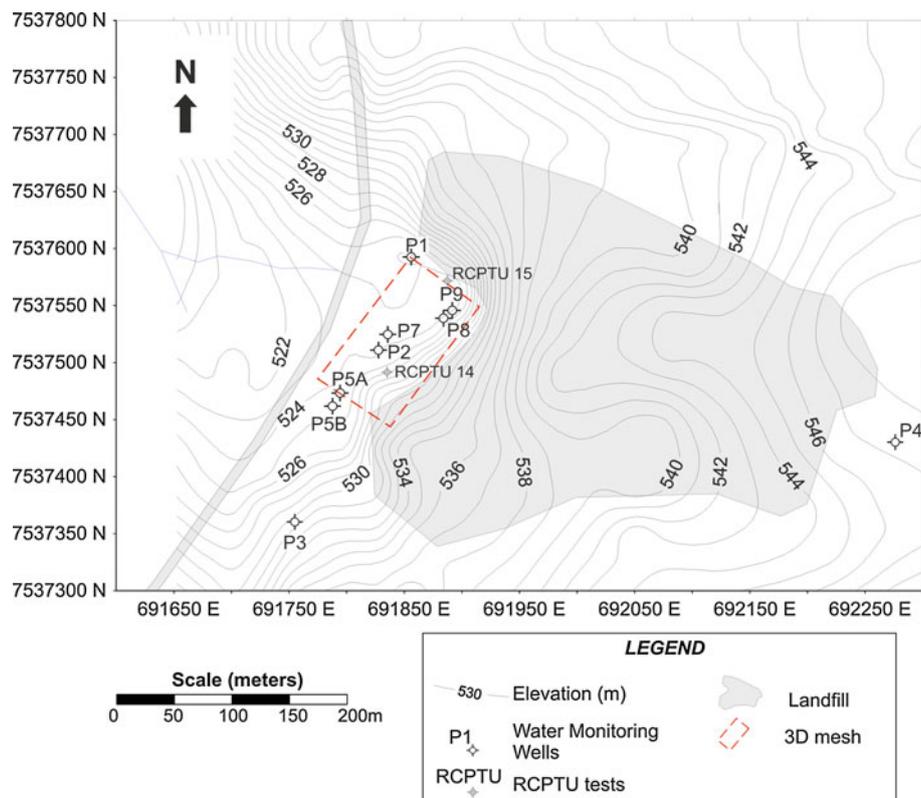
Chemical analyses data of groundwater sampling from monitoring wells (locations shown in Fig. 2) are presented in Table 1. Western landfill wells are considered from downstream wells (Fig. 2). The values in bold are the most anomalous values that were detected, in comparison with local and typical background values of Bauru Group aquifer (CETESB 2004; Mondelli 2008).

Surveyed area encloses P1, P2, P5A, P5B, P7, P8, and P9 wells for which water table depth ranges from 7.0 to 9.5 m.

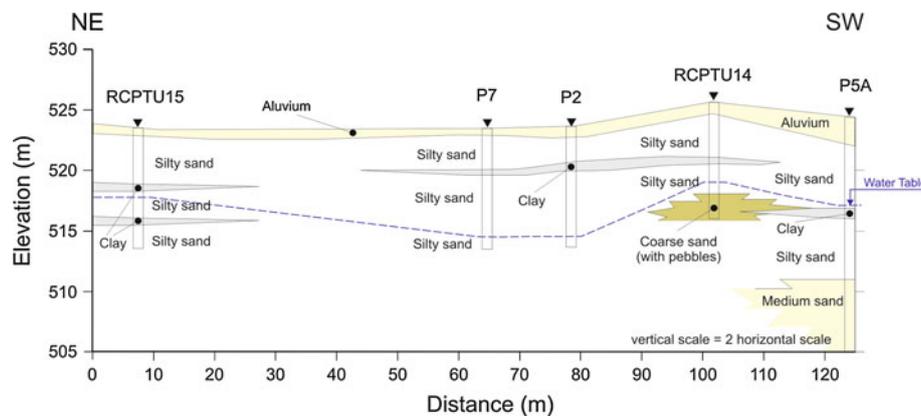
P1, P2, P3, P5A, P5B, P7, P8, and P9 presented the highest chloride concentration (12.5–30.5 mg/L, except P9), which is a clear sign of waste disposal leachate contamination. Some wells from downstream also presented anomalous sulfate, nitrate, nitrite, and iron (Fe) concentrations confirming disposed waste contamination. These values are below their maximum permitted value, established by National Environment Council from Brazil (CONAMA 2008), suggesting this contamination is in its initial state (low contaminant concentration), and diluted into the aquifer, and the same values when compared with the natural aquifer values are considered anomalous even though. On the other hand, all investigated monitoring wells presented high concentrations of *Escherichia Coli*, and total coliforms, above maximum permitted value, showing the influence of surface activities around disposal site above groundwater quality.

Even as bacteriological constituents, the other wells presented high concentrations of sulfate, iron, biological oxygen demand (BOD), and chemical oxygen demand (COD). High iron content is as a result of great amount of this element in lateritic soils, as it happens in residual tropical soils of Bauru Group and other tropical regions. High concentrations that appear in other monitoring wells can be explained by other surface activities, and wastes disposed in different parts of landfill, and which are the

**Fig. 2** Bauru's MSW disposal site topographic map, with monitoring wells, and 3D mesh location



**Fig. 3** Bauru's MSW disposal site from downstream geological profile



function of complex artificial and natural drainage system from the area.

### Data collection and analyses

The 3D mesh was composed by 14 parallel profiles lines with 120 m of extension each one. Lines were spaced by 5 m, where first line was the farthest one from wastes, and the following lines were parallel to the first toward wastes, as shown in detached sketch in Fig. 4.

Dipole–dipole array was used with 5 m of electrode spacing. According to Loke (2010), dipole–dipole

sensitivity pattern becomes the most sensitive to tridimensional effects in comparison with other arrays. This array can tolerate a higher spacing between 2D lines (less than three times the electrode spacing), and it still has significant 3D information. In the case of parallel lines, inverse model is poorer than an inverse model obtained from complete 3D survey, but should even reveal main contrast features.

Data were collected with Syscal Pro (Iris Instruments), resistivity meter that records resistivity and chargeability measurements. Metallic electrodes were used for current injection, and non polarizing electrodes (Cu/CuSO<sub>4</sub>) for potential measurement. Current was injected in cycles of

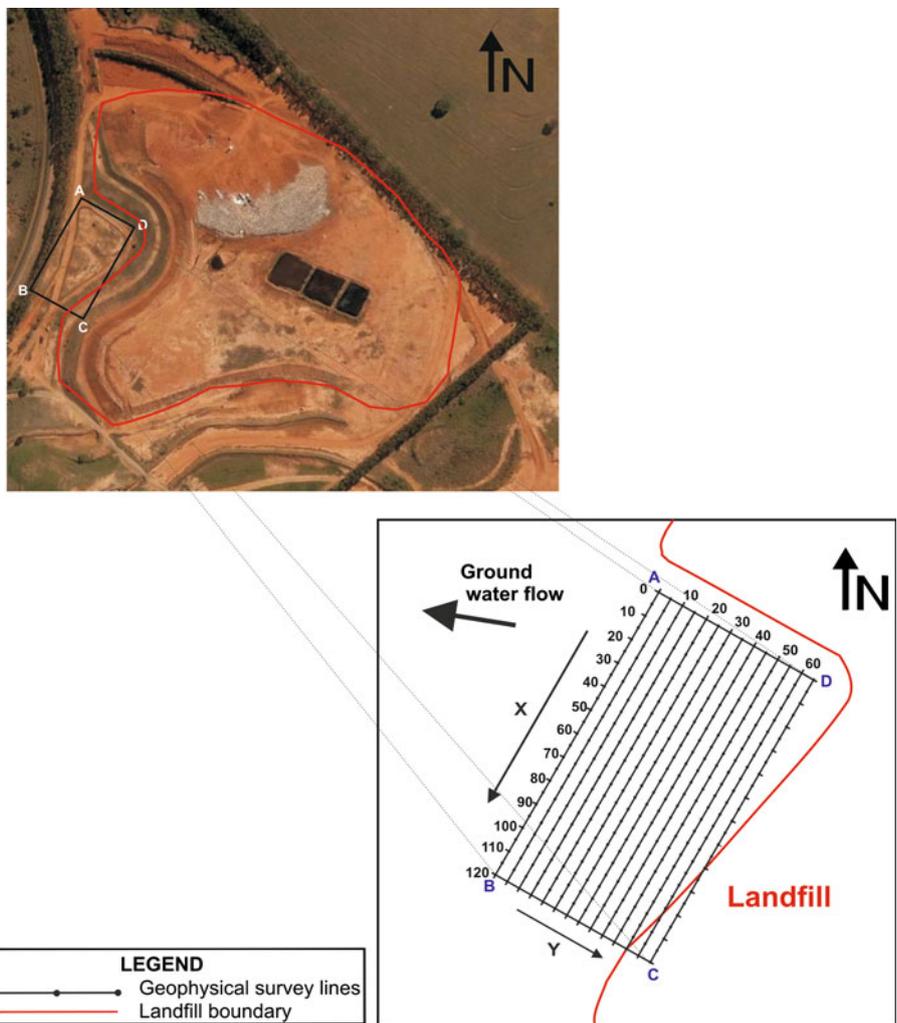
**Table 1** Chemical analyses results for groundwater samples collected from the monitoring wells, wells at the same period of the 3D geophysical survey

Well	GWL (m)	$\rho$ ( $\Omega$ m)	Chloride (mg/L)	Sulfate (mg/L)	Nitrate (mg/L)	Nitrite (mg/L)	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	Total coliforms (UFC/100 mL)	<i>E. Coli</i> (UFC/100 mL)	Total Fe (mg/L)
P1	9.4	63.3	12.5	<1	0.25	0.002	16	2	2,200	230	2.98
P2	8.5	20.5	30.5	<1	0.19	0.002	32	4	900	4	1.64
P3	10.7	79.4	3.3	<1	1.2	0.002	14	2	1,400	10	0.27
P4	33.5	21.5	1.5	<1	0.97	0.004	21	4	4,600	116	0.62
P5A	7.2	32.2	4.2	9	0.88	0.44	21	4	13,400	30	0.27
P5B	8.0	44.8	4.2	<0	5.27	0.005	6	1	4,600	20	0.02
P7	8.5	39.5	19.3	<1	0.17	0.001	32	3	2,700	130	4.61
P8	8.0	39.1	15.2	<1	0.43	0.002	13	2	270	10	0.19
P9	8.0	62.5	2.2	<1	0.86	0.003	15	3	580	32	0.42

Detection limits:  $\sigma$  = 0.01 mS/m, Chloride = 0.1 mg/L, Sulfate = 1 mg/L, Nitrate = 0.01 mg/L, Nitrite = 0.01 mg/L, BOD = 1 mg/L, COD = 1 mg/L, Fe = 0.005 mg/L

GWL groundwater level,  $\sigma$  electrical conductivity, BOD biological oxygen demand, COD chemical oxygen demand

**Fig. 4** Bauru’s MSW view. Detached figure is geophysical survey sketch



2 s. IP measurements were recorded after 160 ms delay of current shut off, and integration time windows were 120, 220, 420, and 820 ms.

All profile lines were conducted on flat topography, except lines between 55 and 65 m out of first line (Y axis), where profile lines ended above wastes (covered with soil)

and vegetation), as shown in Fig. 4. However, the maximum topographic variation did not exceed 4 m along the last 45 m of these lines ( $X$  axis), yielding in a maximum inclination of  $5.1^\circ$  that, in accordance with Fox et al. (1980), does not produce significant artifacts. For this reason topography was considered flat for the entire 3D mesh.

All data were concatenated into a single data set and submitted to 3D inversion routine. Data were processed with commercial RES3DINV software (Geotomo Software 2010) by using smoothness-constrained least-square method, with complete Gauss–Newton method for Jacobian matrix calculation (recalculation of Jacobian matrix for all iterations). Loke (2010) recommends smoothness-constrained least-square inversion method for environmental studies, where contamination plume produces smooth variations of electrical properties.

## Results and discussion

### Resistivity and chargeability inverse models

In accordance with Loke (2010), model with the lowest root mean square (RMS) error sometimes can show unrealistic variations, and might not always represent the best geological model. In this case, author suggests choosing the model, whose RMS error does not vary significantly, seeing that RMS error convergence is actually more important than its absolute value. Based on this observation, this work models are models obtained from the third iteration of inversion process, with RMS errors of 17.7 and 4.8% for resistivity and chargeability inverse models, respectively.

The quality of resistivity and chargeability models was not insured only by RMS errors but also by direct information, such as water table depth, and waste location. Figure 5a and b shows resistivity and chargeability models in  $XZ$  plane ( $X$  is profile direction, and  $Z$  is depth), respectively. For  $Y = 0$  m, and  $Z$  about 8 m deep, resistivity values fall below  $55 \Omega\text{m}$ , and chargeability values rise above 9 mV/V. This depth is interpreted as the water table level, which is in good agreement with previous monitoring well data that measured water table varying between 7 and 10 m in surveyed area. For  $Y = 65$  m, and  $X$  about 70 m, survey was carried out above soil layer covering wastes, which were marked with clear electrical property contrasts, with resistivity decrease (below  $20 \Omega\text{m}$ ), and chargeability increase (above 31 mV/V, due to the presence of polarizing materials within wastes).

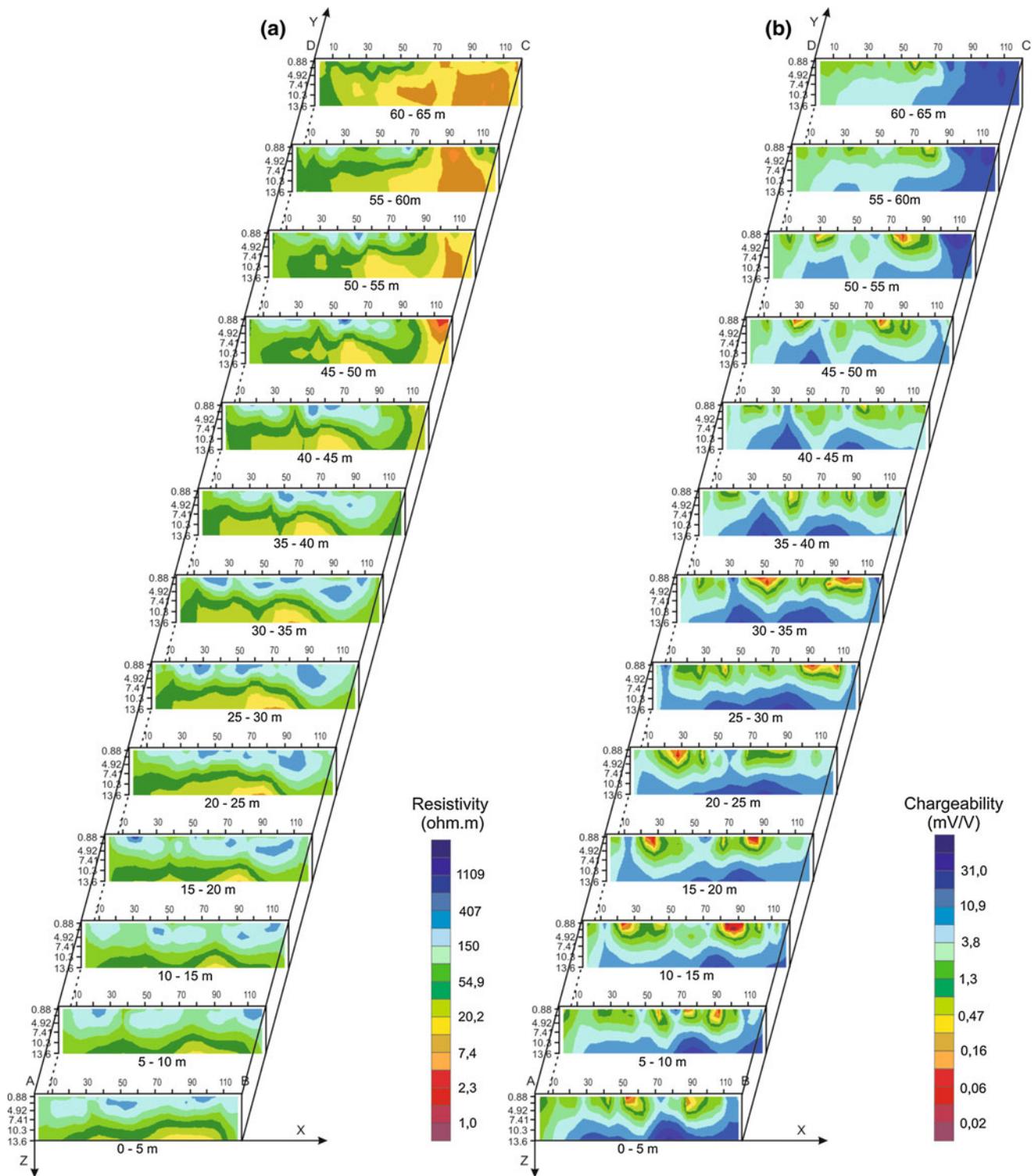
Figures 6 and 7 show resistivity and chargeability models presented as depth slices ( $XY$  plane), respectively.

Resistivity model in Fig. 6 identifies the disposed waste marked by resistivity values lower than  $20 \Omega\text{m}$ , with good resolution in the first two depth slices (0–4 m deep). From 4 to 6 m deep, the beginning of a contamination plume can be seen with resistivity values below  $55 \Omega\text{m}$ . From 6 to 9 m deep, conductive anomaly starts to spread, as expected, because the top of saturated zone is inside this depth range. In the last two slices, conductive anomaly taking a preferential path from east to west/northwest is observed. This preferential path for contamination plume is in good agreement with known groundwater flow. Resistivity values lower than  $20 \Omega\text{m}$  observed outside landfill are interpreted as contamination plume supported by P2, P7, and P8 chloride anomalous values (mostly in conductive anomaly).

Chargeability model showed in Fig. 7 also identified disposed waste marked by chargeability values around 31 mV/V in the first two slices. This high IP effect is probably due to the presence of polarizing materials (metallic) within wastes. Chargeability values below 4 mV/V in the first three depth slices are interpreted as unsaturated zone. From 6 m to 9 m deep, the predominance of chargeability values above 6 mV/V was interpreted as saturated zone. In the last two depth slices, the highest chargeability values follow groundwater flow as conductive anomaly that resistivity model mapped. Chargeability values above 31 mV/V have observed outside landfill, and follow with conductive anomaly. Such anomaly is observed in resistivity model interpreted as contamination plume. Although chargeability decrease is frequently observed in inorganic high salinity contamination plumes, these results are in agreement with Griffiths et al. (1981), who observed an IP effect increase for water resistivity range measured at downstream wells in our studied site.

### Normalized chargeability

Normalized chargeability (MN) was calculated dividing inverted chargeability by inverted resistivity. Figure 8 shows normalized chargeability values at the average depth of 10 m in saturated zone. The highest polarization (highest MN) is found in waste zone ( $X > 80$  m, and  $Y > 55$  m), and following groundwater flow path. Investigating a saline intrusion case, Viezzoli and Cull (2005) suggested that in high salinity environments normalized chargeability is enhanced in clay-rich zones. In this research case, as shown in Fig. 3, clay content is homogeneously distributed within survey area and there is no clay-rich zone. Although this case presents a much less salinity groundwater, higher salinity could be highlighting clay presence, increasing IP effect in higher salinity zone, namely contamination plume.

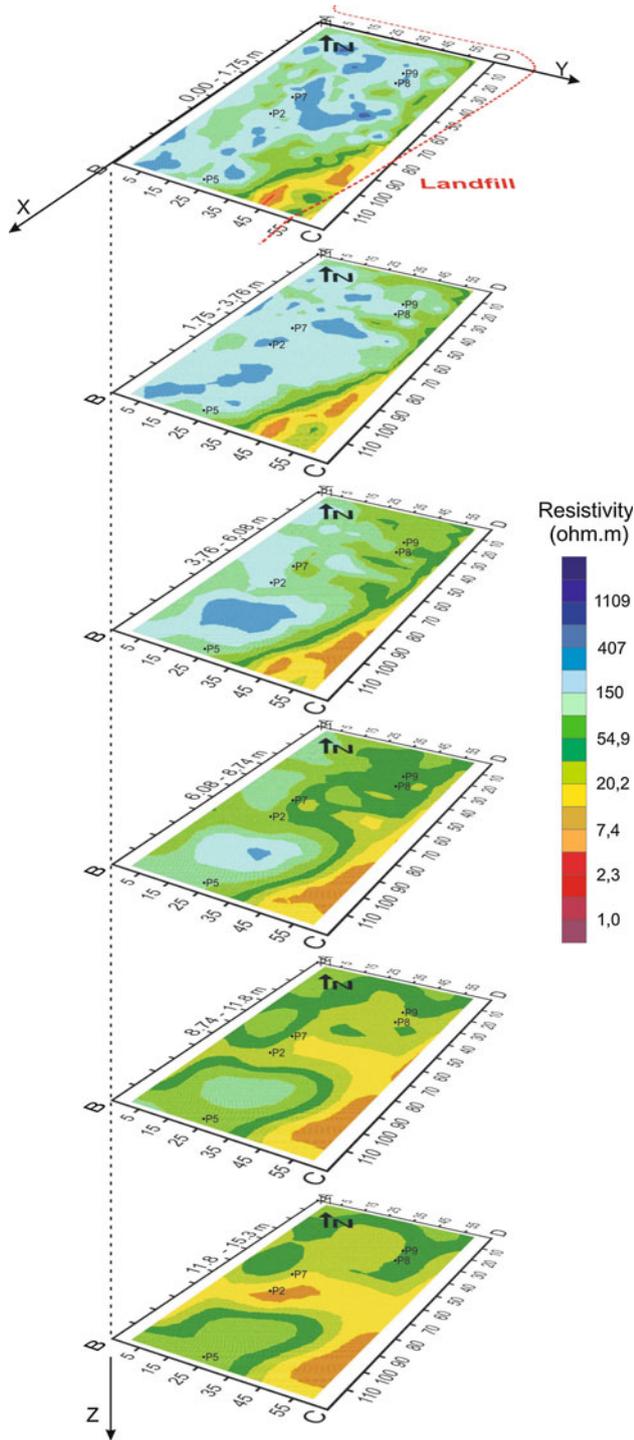


**Fig. 5** a XZ coordinates of resistivity inverse model. b XZ coordinates of chargeability inverse model. All distances are in meters

**Conclusions**

A contaminated site from downstream a MSW disposal site in Brazil was investigated in detail by using a 3D resistivity

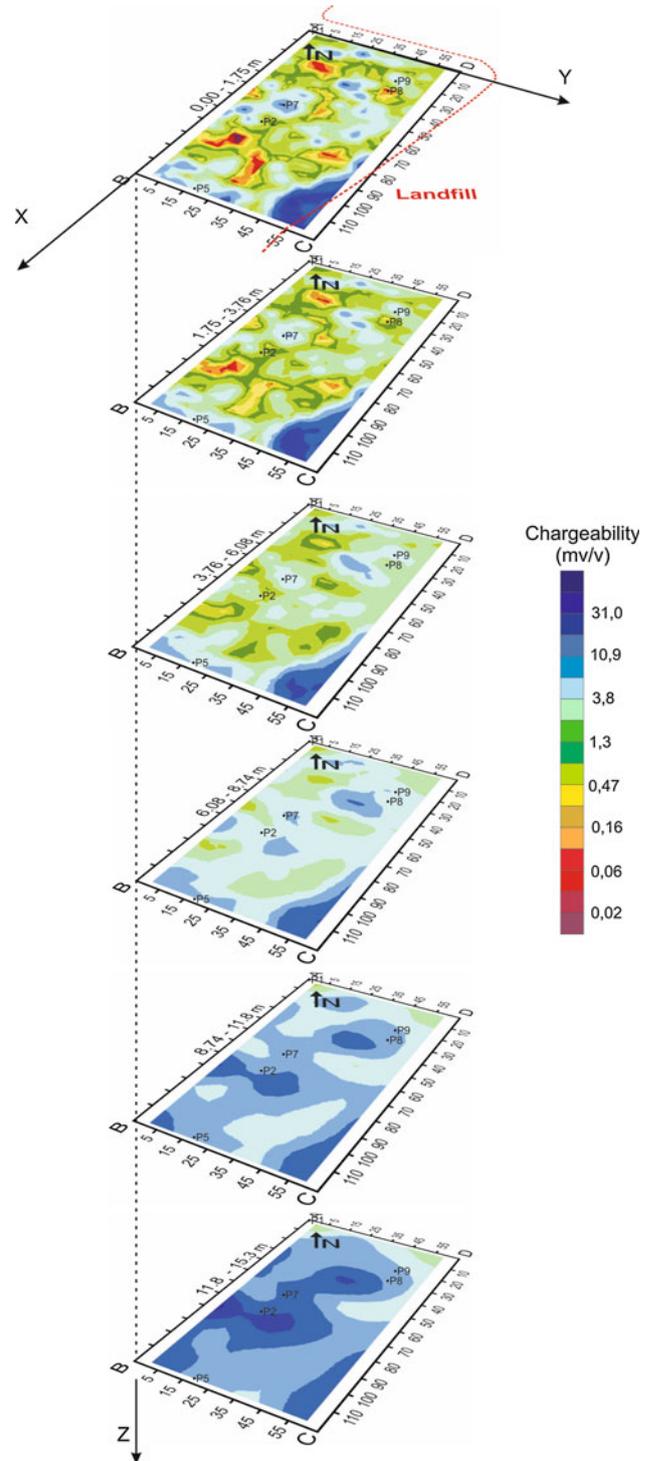
and induced polarization imaging technique. Data set consisted of a series of parallel electrical profile data acquired with dipole–dipole array, and smoothness-constrained least-square 3D inversion method was used.



**Fig. 6** XY coordinates of resistivity inverse model. All distances are in meters. RMS error = 17.7%

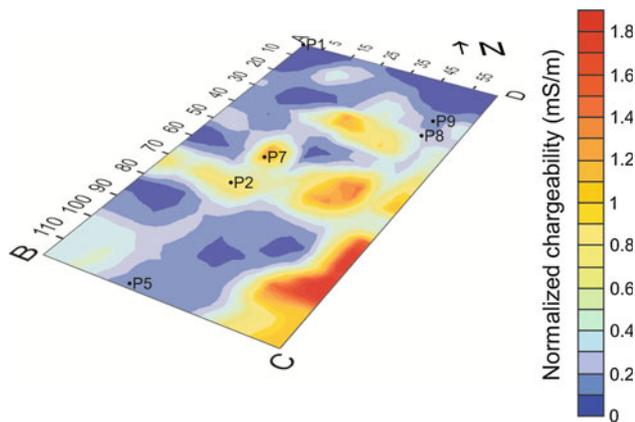
This acquisition technique is less troublesome than a complete 3D survey, besides resulting model provided a tridimensional picture of main features.

Main features imaged by resistivity model, i.e., saturated zone depth; waste presence and groundwater flow direction



**Fig. 7** XY coordinates of chargeability inverse model. All distances are in meters. RMS error = 4.8%

were also imaged by chargeability model. Low resistivity values outside wastes placement were interpreted as a contamination plume, according to chemical analysis of groundwater contamination it can only be considered as low contaminant concentration even though. Interpreted



**Fig. 8** Normalized chargeability at the average depth of 10 m

contamination plume presented high values of absolute and normalized chargeability. This high polarization was interpreted as an effect of salinity increase and clay presence.

**Acknowledgments** Grateful acknowledgment is made to CAPES—Cordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Graduate Personnel Perfection Coordination) and FAPESP—Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo (São Paulo State Research Foundation) for founding this research. Authors are thankful to Department of Geotechnical Engineering—Universidade de São Paulo, and to Bauru’s Engineering School—Universidade Estadual Paulista, for lending equipment, and helping with fieldwork costs. Authors would also like to thank EMDURB—Empresa Municipal de Desenvolvimento Urbano e Rural de Bauru (Bauru Municipal Urban and Rural Development Company) to allowing this research at that site.

**References**

Abdel Aal GZ, Slater LD, Atekwana EA (2006) Induced-polarization measurements on unconsolidated sediments from a site of active hydrocarbon biodegradation. *Geophysics* 71(2):H13–H24. doi:10.1190/1.2187760

Abu-Zeid N, Bianchini G, Santarato G, Vaccaro C (2003) Geochemical characterization and geophysical mapping of landfill leachates: the Marozzo canal case study (NE Italy). *Environ Geol* 45(4):439–447. doi:10.1007/s00254-003-0895-x

Adepelumi AA, Ako BD, Ajayi TR, Afolabi O, Omotoso EJ (2008) Delineation of saltwater intrusion into the freshwater aquifer of Lekki Peninsula, Lagos, Nigeria. *Environ Geol* 56(5):927–933. doi:10.1007/s00254-008-1194-3

Aristodemou E, Thomas-Betts A (2000) DC resistivity and induced polarisation investigations at a waste disposal site and its environments. *J Appl Geophys* 44(2–3):275–302. doi:10.1016/S0926-9851(99)00022-1

Atekwana EA, Sauck WA, Werkema DD Jr (2000) Investigations of geoelectrical signatures at a hydrocarbon contaminated site. *J Appl Geophys* 44(2–3):167–180. doi:10.1016/S0926-9851(98)00033-0

Atekwana EA, Werkema DD Jr, Duris JW, Rossbach S, Atekwana EA, Sauck WA, Cassidy DP, Means J, Legall FD (2004) In situ apparent conductivity measurements and microbial population distribution at a hydrocarbon-contaminated site. *Geophysics* 69(1):56–63. doi:10.1190/1.1649375

Bentley LR, Gharibi M (2004) Two- and three-dimensional electrical resistivity imaging at a heterogeneous remediation site. *Geophysics* 69(3):674–680. doi:10.1190/1.1759453

Bernstone C, Dahlin T, Ohlsson T, Hogland W (2000) DC-resistivity mapping of internal landfill structures: two pre-excitation surveys. *Environ Geol* 39(3–4):360–371. doi:10.1007/s002540050015

Chambers JE, Ogilvy RD, Kuras O, Cripps JC, Meldrum PI (2002) 3D electrical imaging of known targets at a controlled environmental test site. *Environ Geol* 41(6):690–704. doi:10.1007/s00254-001-0452-4

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-CETESB (2004) Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/publicações-e-relatórios/I-Publicações/-Relatórios>. Accessed 9 August 2011

CONAMA (2008) Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução No 396, de 03 de abril de 2008. [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua\\_sub/arquivos/res39608.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua_sub/arquivos/res39608.pdf). Accessed 29 November 2010

Dahlin T, Bernstone C, Loke MH (2002) A 3-D resistivity investigation of a contaminated site at Lernacken, Sweden. *Geophysics* 67(6):1692–1700. doi:10.1190/1.1527070

Elis VR, Lago AL, Ustra AT, Mondelli G, Giacheti HL (2007) Utilização de mapas de resistividade e cargabilidade para posicionamento de sistema de monitoramento geoambiental. In: Proc. of the 10th Int. Congr. Braz. Geophys. Soc. (CISBGf 2007). Rio de Janeiro, Brazil

Fox RC, Hohmann GW, Killpack TJ, Rijo L (1980) Topographic effects in resistivity and induced-polarization surveys. *Geophysics* 45(1):75–93. doi:10.1190/1.1441041

Frohlich RK, Barosh PJ, Boving T (2008) Investigating changes of electrical characteristics of the saturated zone affected by hazardous organic waste. *J Appl Geophys* 64(1–2):25–36. doi:10.1016/j.jappgeo.2007.12.001

Geotomo Software (2010) RES3DINV. Rapid 3D Resistivity & IP inversion using the least-squares method. <http://www.geoelectrical.com/downloads.php>. Accessed 29 November 2010

Griffiths DH, Barker RD, Finch JW (1981) Recent Applications of electrical resistivity and induced polarization methods to hydrogeological problems. In: A Survey of British Hydrogeology 1980. The Royal Society, London, pp 85–96

Kemna A, Binley A, Slater L (2004) Crosshole IP imaging for engineering and environmental applications. *Geophysics* 69(1):97–107. doi:10.1190/1.1649379

Lago AL (2004) Aplicacao integrada de metodos geofisicos em area de disposicao de residuos solidos urbanos em Bauru-SP. Dissertation, University of Sao Paulo

Loke MH (2010) Tutorial: 2-D and 3-D electrical imaging surveys. <http://www.geoelectrical.com/downloads.php>. Accessed 29 November 2010

Martinho E, Almeida F (2006) 3D behaviour of contamination in landfill sites using 2D resistivity/IP imaging: case studies in Portugal. *Environ Geol* 49(7):1071–1078. doi:10.1007/s00254-005-0151-7

Martinho E, Almeida F, Matias MJS (2006) An experimental study of organic pollutant effects on tome domain induced polarization measurements. *J Appl Geophys* 60(1):27–40. doi:10.1016/j.jappgeo.2005.11.003

Mondelli G (2008) Integração de diferentes técnicas de investigação para avaliação da poluição e contaminação de uma área de disposição de resíduos sólidos urbanos. PhD Thesis, University of São Paulo

Mondelli G, Giacheti HL, Boscov MEG, Elis VR, Hamada J (2007) Geoenvironmental site investigation using different techniques in a municipal solid waste disposal site in Brazil. *Environ Geol* 52(5):871–887. doi:10.1007/s00254-006-0529-1

- Slater LD, Lesmes D (2002) IP interpretation in environmental investigations. *Geophysics* 67(1):77–88. doi:[10.1190/1.1451353](https://doi.org/10.1190/1.1451353)
- Slater LD, Sandberg SK (2000) Resistivity and induced polarization monitoring of salt transport under natural hydraulic gradients. *Geophysics* 65(2):408–420. doi:[10.1190/1.1444735](https://doi.org/10.1190/1.1444735)
- Sogade JA, Scira-Scappuzzo F, Vichabian Y, Shi W, Rodi W, Lesmes DP, Morgan FD (2006) Induced-polarization detection and mapping of contaminant plumes. *Geophysics* 71(3):B75–B84. doi:[10.1190/1.2196873](https://doi.org/10.1190/1.2196873)
- Viezzoli A, Cull JP (2005) Electrical methods for detection and discrimination of saline groundwater in clay-rich sediments in northern Victoria. *Exploration Geophys* 31:294–300

# Spectral Induced Polarization (SIP) signatures of clayey soils containing toluene

Andrea Ustra<sup>1</sup>, Lee Slater<sup>2</sup>, Dimitrios Ntarlagiannis<sup>2</sup> and Vagner Elis<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Geophysics, University of São Paulo, São Paulo-SP, Brazil

<sup>2</sup> Department of Earth & Environmental Sciences, Rutgers-Newark, Newark, New Jersey, USA

Received December 2011, revision accepted May 2012

## ABSTRACT

We performed laboratory experiments to investigate the sensitivity of the Spectral Induced Polarization (SIP) method to toluene contamination in clayey soils. We used mixtures of quartzitic sand and montmorillonite as soil samples, artificially contaminated with varying amounts of toluene. Care was taken to quantify the experimental uncertainty resulting from packing since such effects must be quantified if variations in SIP signatures between samples are to be reliably interpreted in terms of the effects of hydrocarbon concentration. The SIP response of all samples following addition of toluene was monitored for a period of 40 days following sample preparation. Stepwise regression was used to examine the statistical significance of correlations between (i) clay content and (ii) toluene concentration and SIP parameters. Both single-frequency real and imaginary conductivity measurements, along with the integral chargeability, normalized chargeability, DC conductivity and time constant obtained from a Debye decomposition fitting, were examined in this regression analysis.

The SIP measurements show a clear time dependence following sample preparation, indicating that samples containing toluene may take significant time to reach an equilibrium electrical response. SIP measurements are significantly related to toluene content shortly after sample preparation, when the expected dependence of SIP on clay concentration is apparently suppressed. However, for the state of electrical equilibrium after 40 days (interpreted to indicate surface chemistry at equilibrium) there is no significant relation between SIP measurements and toluene content; instead SIP measurements are then significantly correlated with clay concentration. The total chargeability, normalized chargeability and relaxation time obtained from the Debye decomposition show no correlation with toluene content, indicating that this procedure, which likely integrates over multiple mechanisms, may not be suitable for understanding relationships between SIP and hydrocarbon contamination. We find only small low-frequency polarization signals observed in relation to toluene concentration (2 mrad at 0.01 Hz), which initially decreases the interfacial polarization. Unlike earlier works, our results do not support the use of the SIP method as a tool for monitoring toluene contamination in clay soils.

## INTRODUCTION

Spectral Induced Polarization (SIP) is a non-invasive method for investigating the physicochemical characteristics of the mineral-fluid interface in soils and rocks. The technique, originally developed as a mineral prospecting method, has recently received considerable attention as a result of its potential application in hydrogeology (Slater 2007). In addition to being an excellent technique for lithologic discrimination, the sensitivity of SIP measurements to length scales that control fluid flow (e.g., surface area to pore volume, grain diameter, pore diameter) has led to much research on estimation of permeability from this non-

invasive geophysical technique (e.g., Slater 2007; Koch *et al.* 2010, Kruschwitz *et al.* 2010, Zisser *et al.* 2010, Revil and Florsch 2010). However, whereas the relationship between SIP measurements and physical properties of the pore space has been extensively investigated, less attention has been given to the effects of the pore-filling fluid chemistry on SIP measurements.

Environmental concerns have stimulated research on the SIP signatures generated by physicochemical changes resulting from soil contamination. The potential to detect organic contaminants when clay minerals are present has previously been demonstrated (Borner *et al.* 1993; Olhoeft 1985; Olhoeft and King 1991; Sadowski 1988; Vanhala, 1992 and Vanhala 1997). Olhoeft

---

\*andreaustra@iag.usp.br

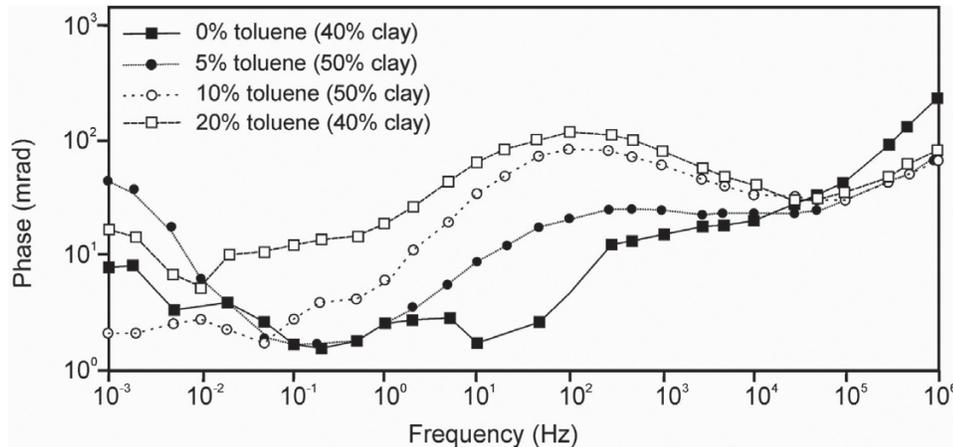


FIGURE 1

Broadband SIP response of clayey (montmorillonite) soil samples contaminated with different toluene concentrations. Solid symbols represent samples from a landfill site and open symbols represent laboratory mixtures of SWy-1 montmorillonite with 20 weight per cent toluene and 0.001 molar KCl aqueous solution (modified from Olhoeft 1992).

(1985) first introduced the idea of detecting organic contamination using SIP based on proposed clay-organic interactions that produce large induced polarization effects. In his work, montmorillonite samples with and without toluene were measured. Figure 1 shows example complex resistivity spectra of toluene contaminated montmorillonite samples (toluene amount corresponding to 40 and 50 percent of the dry sample weight) from this work. Curves with solid symbols are measurements on core samples from a landfill site reported by Olhoeft (1986) and curves with open symbols are measurements on laboratory mixtures of SWy-1 montmorillonite with 20 weight per cent toluene, saturated with 0.001 molar KCl aqueous solution reported by Sadowski (1988). The observed phase increase (up to 100 mrad) with toluene concentration was interpreted to result from an enhancement in surface polarization due to adsorption of organic cations onto the clay surfaces. These large SIP signals strongly encouraged the development of the technique for mapping organic contaminants.

However, other workers have recorded quite different SIP signatures in response to organic contaminants. Vanhala (1997) artificially contaminated sand and till samples with motor oil and monitored the SIP response with time. The amplitude and phase initially decreased due to contamination. With continued maturation time, the amplitude and phase increased but the phase increase was unpredictable and showed no evident relation to the key experimental parameters, i.e., grain size distribution, mineralogy, moisture content, oil type and its concentration. Borner *et al.* (1993) investigated the influence of different organic contaminants for a range of concentrations in clay and sand samples. The organic contamination caused a decrease of the real and imaginary conductivities in all sand samples, with the decrease in the imaginary part of conductivity generally being more significant than the decrease in the real part. Clay samples also exhibited a decrease of the imaginary part at low frequencies but showed an increase above 100 Hz. Brown *et al.* (2004) attempted to reproduce the experiments of Olhoeft (1985) and Sadowski (1988) by making measurements on toluene contaminated and uncontaminated montmorillonite clay soil mixtures. Although they could repro-

duce the results for uncontaminated samples, they were unable to reproduce the large phase shifts shown in Fig. 1, these samples instead being almost indistinguishable from the uncontaminated samples. In summary, the SIP response from hydrocarbon contamination reported by (Borner *et al.* 1993), (Vanhala 1997) and (Brown *et al.* 2004) was very small relative to that reported by Olhoeft (1985). Furthermore, the work of (Borner *et al.* 1993) and (Vanhala 1997) suggested that hydrocarbon contamination acted to suppress, rather than enhance, the SIP response.

More recently, (Cassiani *et al.* 2009) conducted laboratory experiments on sandy soils to compare the SIP response from sand samples of varying saturation degrees, obtained with injection of air and free-phase hydrocarbon (benzene and octanol) as non-aqueous phases. Their results were inconclusive: for example, they stated that the modelled chargeability of the hydrocarbon containing sample was "sometimes lower, sometimes higher and sometimes similar" relative to the sample at the same water saturation when air was the non-wetting phase. These authors attributed the lack of a clear relationship between SIP parameters and hydrocarbon concentration to complex variations in the distribution of the two non-aqueous phases within the pore space as a function of saturation. (Cosenza *et al.* 2007), (Ghorbani *et al.* 2009) and (Schmutz *et al.* 2010) performed laboratory experiments to investigate the influence of oil saturation, frequency, grain size and conductivity of the pore water on the complex resistivity response of oil-bearing sands. These authors observed a well-defined relaxation peak of ~15 mrad with a peak frequency that was dependent on the mean grain diameter, consistent with a mechanistic model developed by (Revil and Florsch 2010), extended to partial saturation conditions. Although the phase magnitude increased with oil saturation, the imaginary conductivity representing the interfacial polarization decreased. Jougnot *et al.* (2010) added to this mechanistic model the contribution of the Maxwell-Wagner polarization and obtained good results fitting high frequency data. They observed a phase increase with desaturation, interpreted to result from the effect of a new interface created by the presence of the non-wetting phase on the Maxwell-Wagner polarization. The authors also suggest

that, because the density of the counterions in the pore water is changed, the presence of air also has an effect on the polarization of the Stern layer.

These previous studies indicate that significant uncertainty remains regarding the potential of SIP for the detection and monitoring of organic contaminants. Although the early work of Olhoeft and Sadowski generated significant interest in the use of SIP for mapping hydrocarbon contamination, subsequent studies have largely reported surprisingly small SIP signals in the presence of high volumetric concentrations of hydrocarbon. Here we revisit the experiments of Olhoeft and Sadowski on toluene containing clayey soils by performing controlled laboratory experiments that account for instrument and sample calibration errors, uncertainty due to variations in packing and temporal changes in the SIP response over time. We consider (1) whether clay-organic reactions or other mechanisms can generate SIP signatures diagnostic of toluene contamination and (2) the viability of using SIP to investigating toluene contamination at the field scale.

## SPECTRAL INDUCED POLARIZATION (SIP)

### Electrical properties

Induced polarization (IP) is a phenomenon associated with energy storage in a medium, stimulated by an electrical current. It is observed as a residual current flow after the applied electrical current is terminated (time domain) or as a magnitude and phase shift ( $\phi$ ) between the applied electrical current and the observed voltage (frequency domain). The extension of the method over a range of frequencies constitutes the Spectral IP method (SIP). The measurements are commonly represented by a complex conductivity ( $\sigma^*$ ),

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{\rho(\omega)} = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega), \quad (1)$$

where  $\rho(\omega)$  is the complex resistivity,  $\omega$  is the angular frequency and  $i = \sqrt{-1}$ . The conductivity magnitude is given by,

$$|\sigma| = \frac{1}{|\rho|} = \sqrt{(\sigma')^2 + (\sigma'')^2} \quad (2)$$

and

$$\phi = \arctan\left(\frac{\sigma''}{\sigma'}\right) \quad (3)$$

The real conductivity ( $\sigma'$ ) is an in-phase term that represents ohmic conduction (energy loss) whereas the imaginary conductivity ( $\sigma''$ ) is an out of phase term that represents polarization (energy storage). When single frequency IP measurements are made,  $\sigma''$  at the measurement frequency is commonly used to represent a direct measure of the polarization strength, whereas  $\phi$  describes the polarization strength relative to conduction.

In porous materials, two polarization mechanisms are generally accepted to contribute to SIP measurements over the frequency range 0.01–1000 Hz: (1) electrochemical polarization

and (2) Maxwell-Wagner (MW) polarization (e.g., Leroy *et al.* 2008; Leroy and Revil 2009). Electrochemical polarization results from polarization of the ions in the electrical double or triple layer formed at the grain-electrolyte interface. This layer exists as the charge density located at a mineral surface in contact with fluid is counterbalanced by a charge distribution in the fixed (Stern) and diffuse layers. Recent models presume that the Stern layer polarization is the dominant contribution to electrochemical polarization, based on an assumption that the overlap of the diffuse layer at grain-grain contacts probably impedes the polarization of this layer (Leroy *et al.* 2008). The MW polarization is generated at the interfaces and discontinuities between the different phases of a composite medium, where charges pile up and diffuse away during electric field changes. Due to its effect on surface conductivity, the Stern layer also contributes to MW polarization (Leroy *et al.* 2008). In most cases, the electrochemical polarization dominates at lower frequencies whereas MW polarization can dominate at higher frequencies e.g. >100 Hz (Leroy *et al.* 2008).

In the case of an unsaturated pore space, or pore space filled by multiple fluids, the pore volume can be envisaged as filled by two continuous and immiscible fluid phases, a wetting fluid (e.g., water) and a non-wetting fluid (e.g., oil) (Schmutz *et al.* 2010). Air could also be treated as the non-wetting fluid filling a pore space (Jougnot *et al.* 2010). When the non-wetting fluid is highly electrically resistive like air or oil, two interfaces may contribute to a polarizable electrical double layer, being (1) the solid/water interface, and (2) the oil/water interface (Schmutz *et al.* 2010). Schmutz *et al.* (2010) argue that the polarization of the diffuse layer can be neglected if it is assumed to form a continuous phase through the porous material, whereas the Stern layer of both interfaces is a discontinuous, polarizable layer.

### SIP modelling

Phenomenological models, such as the Cole-Cole model (Pelton *et al.* 1978), are widely used to fit SIP experimental data. The generalized Cole-Cole model is one such model that can be expressed in terms of complex resistivity as

$$\rho(\omega) = \rho_0 \left[ 1 - m \left( 1 - \frac{1}{(1 + (i\omega\tau)^c)^a} \right) \right], \quad (4)$$

where  $\rho_0$  is the DC resistivity,  $m$  is the chargeability,  $\tau$  is the relaxation time and  $a$  and  $c$  are constants describing the shape of the dispersion observed in the phase data. Whereas  $m$  represents the strength of the polarization process relative to conduction,  $\tau$  is assumed to represent the length scale controlling the polarization. The generalized Cole-Cole model can be reduced to several special cases. For example, in the standard Cole-Cole model,  $a = 1$ . When both  $a$  and  $c$  are one, the model is known as the Debye model.

Lesmes and Morgan (2001) developed a methodology to invert broadband dielectric spectra for a distribution of relaxation times that is primarily controlled by the grain-size distribution. Nordsiek

and Weller (2008) proposed an alternative approach to fit SIP data that they termed Debye Decomposition (DD). In this approach, the SIP measurements are modelled as a superposition of  $n$  different Debye spectra. Each Debye spectrum is characterized by a specific chargeability ( $m_k$ ) and a relaxation time ( $\tau_k$ ) such that,

$$\rho(\omega) = \rho_0 \left( 1 - \sum_{k=1}^n m_k \left( 1 - \frac{1}{1 + i\omega\tau_k} \right) \right) \quad (5)$$

The  $n$  pairs of relaxation time ( $\tau_k$ ) and chargeability ( $m_k$ ), along with the DC resistivity are the resulting parameters of the model. The integral or total chargeability ( $m$ ) and mean relaxation time ( $\tau$ ) can be obtained by,

$$m = \sum_{k=1}^n m_k \quad (6)$$

and,

$$\tau = \exp \left( \frac{\sum_{k=1}^n m_k \cdot \ln \tau_k}{\sum_{k=1}^n m_k} \right) \quad (7)$$

The relaxation time is then considered to be proportional to the effective length scale controlling the polarization. The normalized chargeability,

$$m_n = \frac{m}{\rho_0}, \quad (8)$$

is considered a global direct estimate of the polarizability of the material over the measured frequency range and is thus analogous to  $\sigma''$  at a single frequency. Relative to Cole-Cole type models, the DD offers more flexibility in fitting a wider range of shapes of phase spectra (Nordsiek and Weller 2008). Weller *et al.* (2010) successfully applied this approach to numerous data sets from SIP measurements on sandstone, sand-clay mixtures and metallic samples. They were able to find a strong linear relationship between  $m$  and specific surface area normalized to the pore volume ( $S_{por}$ ) across the multiple data sets.

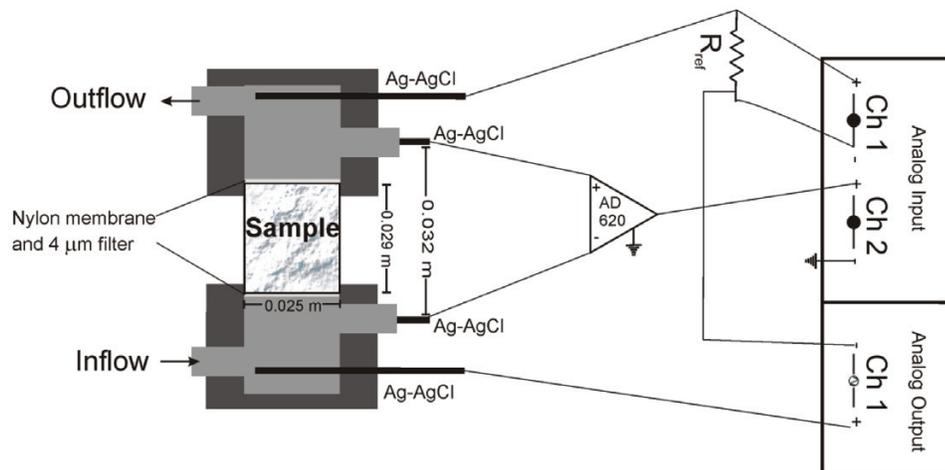


FIGURE 2  
Schematic of the experimental setup showing the sample holder and the main components for the SIP data acquisition system.

## LABORATORY MEASUREMENTS

### Sample preparation and measurements

We constructed montmorillonitic soils contaminated with toluene similar to those used in Olhoeft (1985). Toluene-free soils were first created from a mixture of Ottawa sand with two concentrations of montmorillonite, being 5% and 10% of the total dry weight. Toluene contaminated soils were then constructed using these two sand-montmorillonite mixtures using toluene concentrations of 5%, 10% and 20% of the total dry weight (25%, 50% and 100% of the pore saturation volume, respectively). To create the experimental samples mixtures were collected and packed in acrylic tubes with a diameter of 2.5 cm and a length of 2.9 cm (Fig. 2). Each sample was constructed in triplicate. The triplicate sample construction was chosen in an effort to assess repeatability and quantify changes in SIP spectra between samples that could result simply from the sample packing procedure irrespective of changes in toluene or clay concentration. All samples were immersed in a 3mM NaNO<sub>3</sub> solution (electrical conductivity of 300 mS/cm), chosen as it was neither too resistive to create excessive phase artefacts due to capacitive coupling at high frequencies, nor too conductive to attenuate the IP signal. Prior to and between measurements, samples were properly stored in a closed container filled with the saturating fluid to maintain saturation, promote equilibrium conditions and to prevent the samples from drying and/or draining.

For SIP measurements, samples were placed in a custom built sample holder and a fluid flow was established from the bottom to the top of the sample, to further encourage complete saturation (Fig. 2). The SIP response of the various samples was monitored for a period of up to 43 days. All measurements were performed in a laboratory where air temperature was regulated to be in the range of 24–26° C. Soil temperatures were not directly measured but were expected to show less variation than air temperature, especially given that the saturating fluid was equilibrated with room temperature prior to measurement.

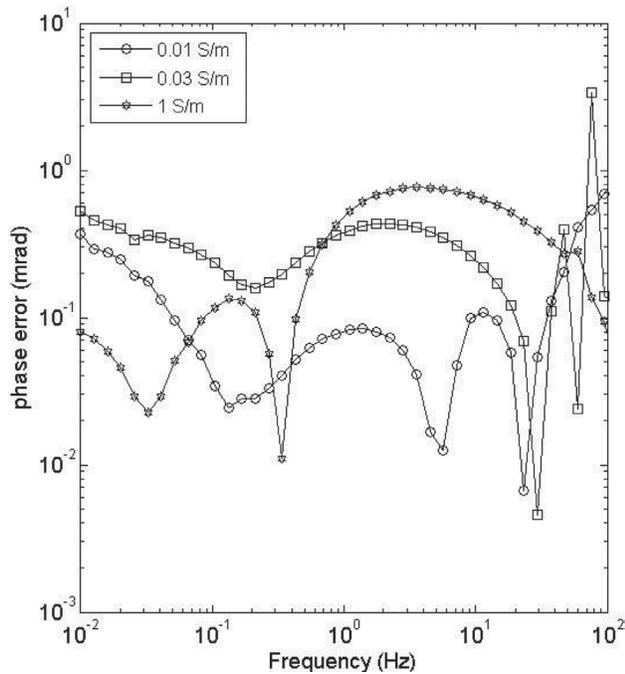


FIGURE 3 Errors associated with the experimental set up estimated by comparing the measured and theoretical response of known conductivity fluid samples.

### SIP instrumentation

A dynamic signal analyser (NI 4661) was used to determine the complex sample impedance with respect to a reference resistance ( $R_{ref}$ ) (Slater and Lesmes 2002). A pre-amplifier (AD620) was used to ensure a high input impedance, thereby reducing instrumentation errors (Fig. 2). The signal was directly recorded as a resistance magnitude and phase lag ( $\phi$ ) between the voltage recorded across the potential electrodes and the output current recorded across  $R_{ref}$ . Coiled Ag-AgCl electrodes were used for current injection at the top and bottom of the sample holder. Wire Ag-AgCl electrodes placed in small chambers filled with the saturating pore-fluid (excluding toluene) were used for potential measurements. These electrodes were therefore just outside the current flow path to minimize anomalous phase results that can result when wire electrodes are placed inside the sample (Ulrich and Slater 2004). The SIP response was measured at 50 equally log-spaced frequencies from 0.01–1000 Hz. Figure 2 summarizes the experimental setup utilized in this study.

### Calibration measurements

An assessment of experimental errors is critical when attempting to interpret the significance of small changes in the phase angle (e.g. <5 mrad) between samples. Sources of error can include damaged electrodes, poor sample holder construction and the capacitive properties of the circuit represented by the wiring connecting the potential electrodes. The latter problem invariably limits the frequencies that reliable SIP measurements can be acquired with a four electrode technique to below ~1000 Hz. In

this study, the calibration consisted of SIP measurements on water samples with different concentrations of sodium nitrate ( $\text{NaNO}_3$ ) (the saturating fluid in this study), to simulate the range of sample conductivities explored here. Figure 3 shows the measured SIP response for three solutions with different electrical conductivity and their theoretical response calculated assuming  $\sigma(\omega) = \sigma_0 + i\epsilon_r\epsilon_0\omega$ , where  $\sigma_0$  is the DC conductivity,  $\epsilon_r$  is the electrical relative permittivity of water and  $\epsilon_0$  is permittivity of a vacuum ( $8.85 \times 10^{-12}$  F/m). Over the conductivity range representing the toluene contaminated clayey samples, errors are below 0.4 mrad across the entire frequency range, with few exceptions. As expected, phase errors due to the capacitive properties of the wiring to the potential electrodes increase with sample resistance and with frequency. We thus consider 0.4 mrad a representative error in the measurement that captures not only the accuracy of the instrument in making a phase measurement but all the inevitably larger errors associated with interfacing the electronics with a sample. The signal at around 60 Hz is polluted by the noise induced by the electrical network and sometimes produces small artifacts, which can be seen in some of the presented results.

### DATA ANALYSIS

#### Debye Decomposition (DD)

In this work, we used the DD procedure proposed by Zisser *et al.* (2010), which includes modifications of the procedure proposed by Nordsiek and Weller (2008). These modifications include (1) a two stage estimation of DC resistivity, yielding a more precise estimate, which is often critical to the fitting quality and (2) a scalar weighting factor between imaginary and real parts of normalized complex resistivity, which accounts for their different contributions to the measured response. Zisser *et al.* (2010) also proposed the use of a vector of weighting factors for each frequency, to account for the statistical errors in the real and imaginary resistivities. However, this step was not applied to our data. We note that the DD provides a better fitting of a broad range of measured spectra when compared with multiple Cole-Cole type models. The DD is generally more flexible and stable, even for complicated phase spectra that cannot be fit by multiple Cole-Cole type models (Nordsiek and Weller 2008).

#### Statistical analysis

A statistical analysis of variance (ANOVA) (Dowdy *et al.* 2004) was conducted with the intent to correlate SIP parameters (either  $\sigma'$  and  $\sigma''$  at each single frequency, or parameters from the DD) to the two independent variables of the experiment i.e., clay content and toluene concentration. The ANOVA was performed using a linear model. A stepwise regression algorithm was used, whereby at each step additional variables were included in the model and the quality of the regression re-examined. The procedure provides partial statistics for each variable (i.e., clay and toluene content) at each step. In this paper we focused on the evaluation of the p-value, the parameter that determines the confidence interval for the hypothesis test conducted in the regression. If the regression based on a par-

ticular dependent variable results in a  $p$ -value  $< 0.05$ , this variable is considered to have a significant statistical relation to the independent variable, that is, the parameter is included in the model.

**RESULTS**

**The packing effect**

Figure 4 shows the phase spectra for the three replicate samples constructed from the 10% montmorillonite, toluene-free mixture. The shape of the phase response is closely reproduced in all three

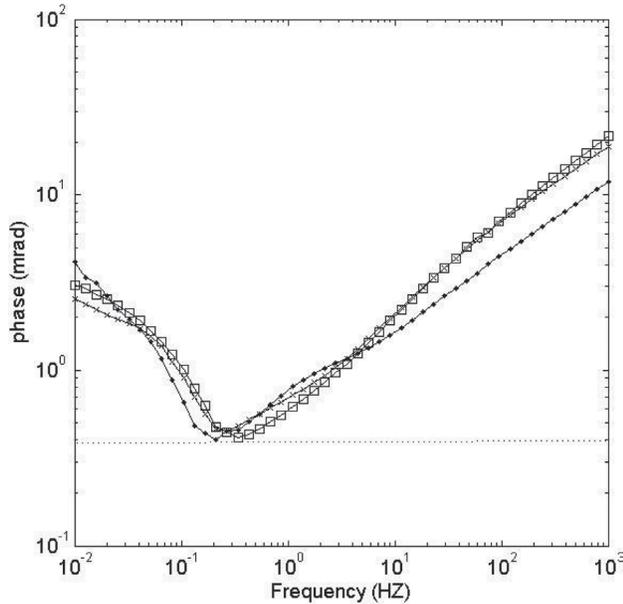


FIGURE 4 Effect of packing on the SIP response of replicate samples with 10% montmorillonite (by weight). The dashed line represents the estimated measurement error based on measurements of water samples of known conductivity (Fig. 3).

replicate samples. However, close inspection shows differences in the phase response between the three samples, with differences of  $\sim 2$  mrad at 0.01 Hz to less than  $\sim 3$  mrad at 50 Hz. Similar variations were observed for the replicate samples constructed from the 5% montmorillonite mixture (not shown for brevity). Such differences can be expected as the SIP response of a sample depends not just on the volumetric concentrations of the components (sand, clay, water, toluene) but also on how these components are arranged. This arrangement will likely vary with sample preparation and this variation must be considered in any comparison of SIP data between samples. These results suggest that phase differences less than  $\sim 2$  mrad between the mixtures investigated here could in part represent the effects of variable packing in addition to the effects of changes in the variables (i.e., clay content and toluene concentration) under investigation.

**SIP changes with time**

The temporal measurements revealed a distinct evolution of the SIP response of toluene-contaminated samples with time. Figure 5 shows the variation in the SIP response with time for the 5% montmorillonite sample containing 20% toluene, as an example. Variations in  $\phi$ ,  $\sigma'$  and  $\sigma''$  are shown, with inset boxes depicting the relative change in each term at  $\sim 1$  Hz from the previous measurement. Figure 5(a) illustrates some common characteristics of all results. Firstly, the phase angles recorded are generally small (from 1–10 mrad below 100 Hz). Secondly, a minimum in the phase response is recorded between 0.1–1 Hz. The highest phase angles recorded were around 3.5 mrad at 0.01 Hz and 8 mrad at 50 Hz. The real and imaginary conductivities exhibit the most significant change between Days 0–5, with little subsequent change thereafter. The phase also exhibits most change between Days 0–5 but does show some additional significant change after Day 5. Other samples showed the same characteristic behaviour with time as recorded in Fig. 5.

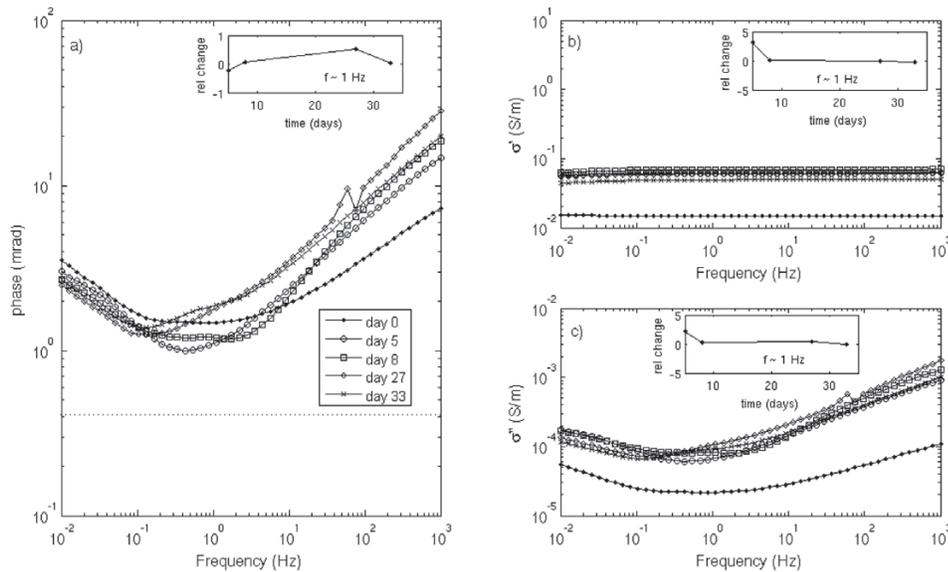


FIGURE 5 Variation in the SIP response over time for the sample with 5% montmorillonite and 20% of toluene; a) phase, dotted line represents the estimated error based on calibration measurements (Fig. 3); b) real conductivity and c) imaginary conductivity. Inset shows relative change with time in relation to the previous measurement, for a specified frequency.

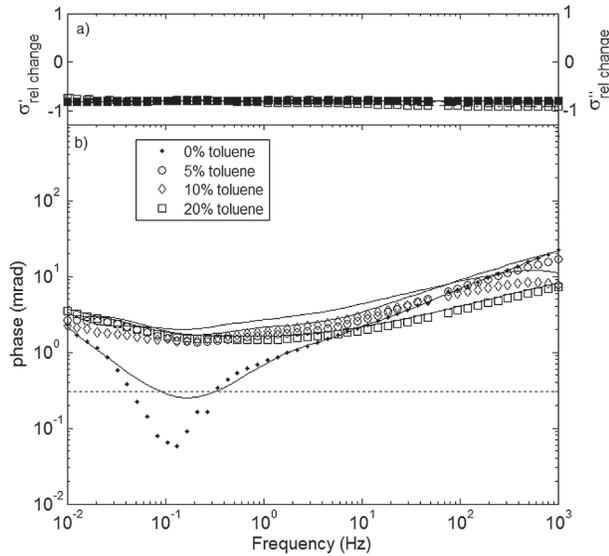


FIGURE 6

Variation in the SIP response of samples containing 5% of montmorillonite as a function of toluene concentration at early time; a) maximum relative change in real (solid symbols) and in imaginary (open symbols) conductivities; b) phase at different toluene concentrations. Symbols are the measured data and solid lines are the computed values from DD fit; the dashed line represents the estimated measurement error.

#### Effect of toluene concentration at early time

We next investigate the dependence of the SIP response on toluene concentration at early and late times. The early time response (within 24 hours of sample packing) for the 5% montmorillonite sample is shown in Fig. 6, whereas the equivalent response for the 10% montmorillonite sample is shown in Fig. 7. The solid lines in Fig. 6b and 7b represent the modeled data from DD fitting. Changes in the phase angle due to variable toluene concentration are small ( $\sim 2$  mrad). Considering the 5% clay content samples, the minimum phase recorded is approximately 0.05 mrad (below the experimental accuracy) at 0.1 Hz for the uncontaminated sample. At frequencies lower than 50 Hz these samples exhibit a maximum change of only  $\sim 2$  mrad with toluene concentration. Considering the 5% clay content samples, the minimum phase recorded is approximately 0.05 mrad (below the experimental accuracy) at 0.1 Hz for the uncontaminated sample. At frequencies lower than 50 Hz these samples exhibit a maximum change of only  $\sim 2$  mrad with toluene concentration. Considering the 10% clay content samples, a maximum change of only  $\sim 2$  mrad below 50 Hz results from variations in the toluene concentration of the 5% montmorillonite samples.

In addition to showing the subtle changes in the phase spectra, the maximum relative changes recorded in relation to the uncontaminated samples (e.g.,  $\sigma'_{10\%} = (\sigma'_{10\%} - \sigma'_{0\%}) / \sigma'_{0\%}$ ) for both real and imaginary conductivity are also shown in Figures 6 and 7. This analysis facilitates understanding of the relative impor-

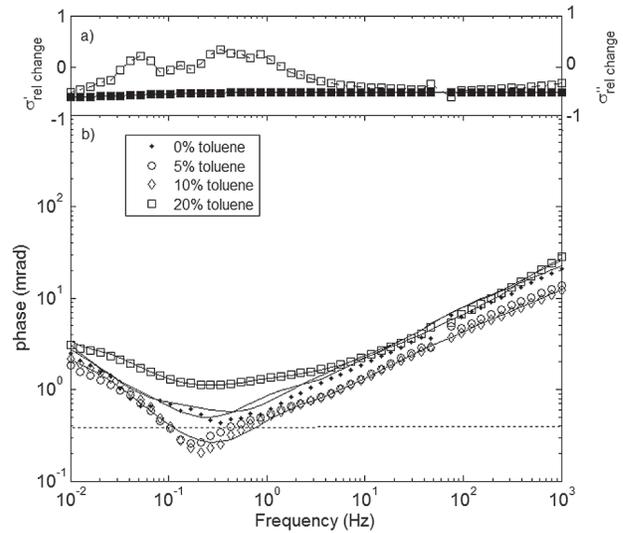


FIGURE 7

Variation in the SIP response of samples containing 10% of montmorillonite as a function of toluene concentration at early time; a) maximum relative change in real (solid symbols) and in imaginary (open symbols) conductivities; b) phase at different toluene concentrations. Symbols are the measured data and solid lines are the computed values from DD fit; the dashed line represents the estimated measurement error.

tance of interfacial polarization versus ohmic conduction in controlling the observed phase changes. In the 5% montmorillonite sample the presence of toluene results in similar decreases of  $\sigma'$  and  $\sigma''$  (hence the small phase changes), with the highest relative change recorded for the 20% toluene concentration (Fig. 6a). In the 10% montmorillonite sample,  $\sigma'$  and  $\sigma''$  again generally decrease, although  $\sigma''$  increases between 0.02 and 1 Hz (Figure 7a). Once again, the highest relative changes were recorded for the 20% toluene concentration.

#### Effect of toluene concentration at late time

We next examine the dependence of the SIP response on toluene concentration at late time, being the last SIP measurement performed on each sample. The solid lines in Fig. 8b and 9b represent the modeled data from DD fitting. The phase spectra for both the 5% clay content (Fig. 8) and 10% clay content (Fig. 9) samples again exhibit a minimum between 0.05–0.5 Hz. For both clay contents, some measurements fall below the 0.4 mrad accuracy of the instrumentation. A minimum phase of 0.6 mrad is observed at 0.1 Hz for the 5% montmorillonite samples containing 0% and 5% of toluene. These samples show a maximum change in phase of less than 2 mrad for frequencies below 10 Hz, although a 4 mrad change is observed at 50 Hz. In the case of the 10% montmorillonite samples, a maximum change of  $\sim 3$  mrad is associated with varying toluene concentration at frequencies lower than 50 Hz. The presence of the toluene again has very little effect on the shape of the phase spectrum.

Considering the plots of the maximum relative changes in

the real and imaginary parts of the complex conductivity, we see that the change in the real conductivity due to the toluene is less than what was recorded at early time. Maximum changes in the imaginary conductivity are again frequency dependent. The maximum changes in the imaginary conductivity for the 5% montmorillonite sample caused by varying toluene concentration are generally less at late time relative to what was observed at early time. Furthermore, at late time, parts of the frequency range show minimal sensitivity to the presence of the toluene. Similarly, for the 10% montmorillonite samples, the maximum changes in  $\sigma'$  and  $\sigma''$  are overall less at late time relative to early time.

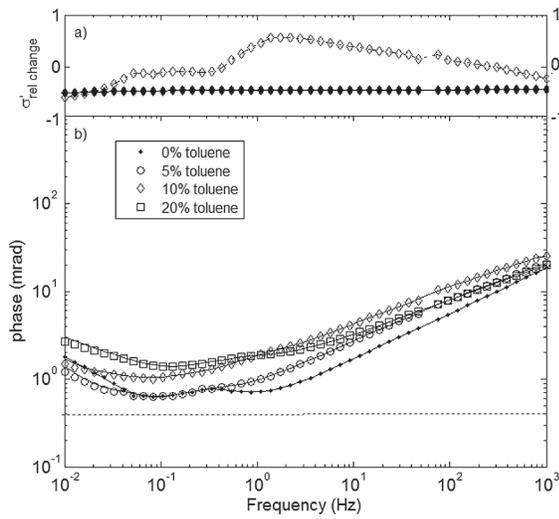


FIGURE 8 Variation in the SIP response of samples containing 5% of montmorillonite as a function of toluene concentration at late time; a) maximum relative change in real (solid symbols) and in imaginary (open symbols) conductivities; b) phase at different toluene concentrations. Symbols are the measured data and solid lines are the computed values from DD fit; the dashed line represents the estimated measurement error.

**Correlation between SIP parameters, clay and toluene content**

The above results suggest that the dependence of the SIP response on toluene concentration is small and is more pronounced immediately after sample preparation (early time) relative to after samples have matured towards an apparent electrochemical equilibrium (late time). Results of the ANOVA performed here support this pattern. Figure 10 shows the frequency distribution of p-values obtained from stepwise regression of, a)  $\sigma'(\omega)$  and b)  $\sigma''(\omega)$ , with both clay and toluene concentration at early time. For toluene concentration, the regression results in a p-value  $< 0.05$  for  $\sigma'$  over the entire frequency range and over the

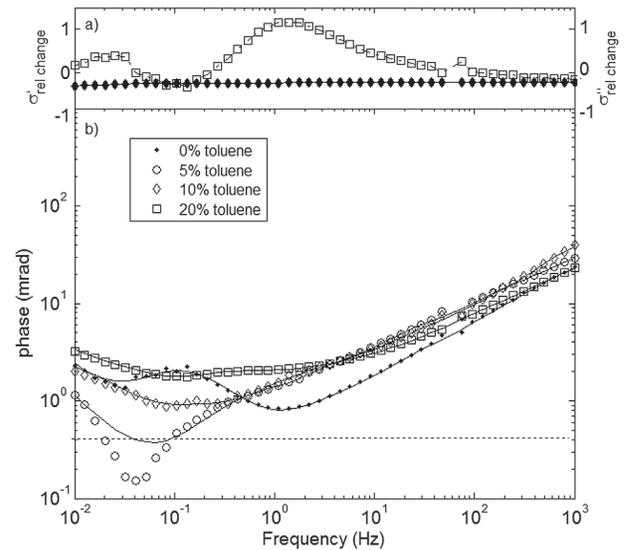


FIGURE 9 Variation in the SIP response of samples containing 10% of montmorillonite as a function of toluene concentration at late time; a) maximum relative change in real (solid symbols) and in imaginary (open symbols) conductivities; b) phase as a function of toluene concentration. Symbols are the measured data and solid lines are the computed values from DD fit; the dashed line represents the estimated measurement error.

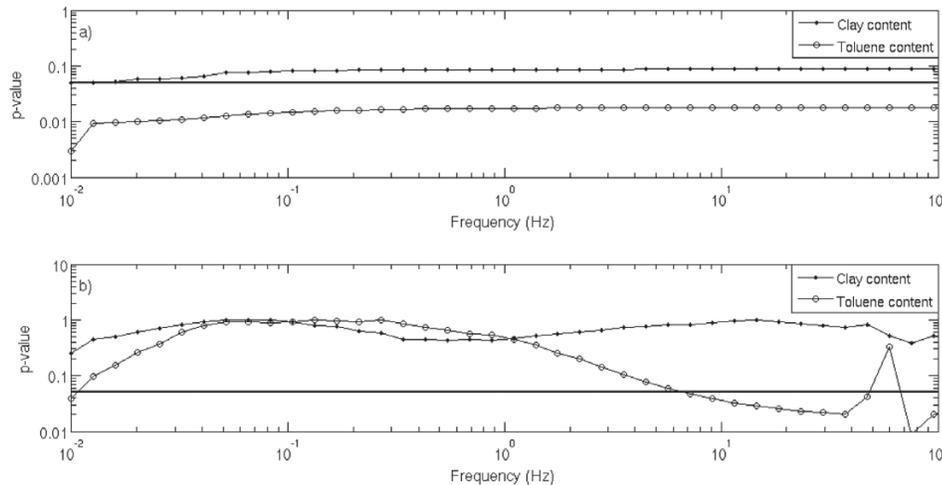


FIGURE 10 P-values obtained from stepwise regression analysis showing the early time results of a) real conductivity and b) imaginary conductivity. The bold line shows the statistical threshold value (p-value = 0.05).

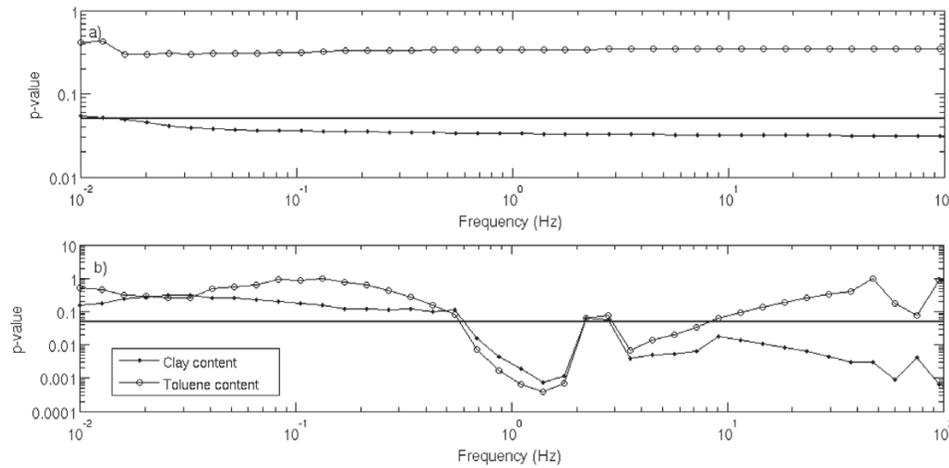


FIGURE 11  
P-values obtained from stepwise regression analysis showing the late time results of a) real conductivity and b) imaginary conductivity. The bold line shows the statistical threshold value (p-value = 0.05).

TABLE 1  
Debye decomposition estimated parameters.

Stage	Clay content	Toluene content	$\sigma_0$ (S/m)	$M$	$m_n$ (S/m)	$\tau$ (s)
Early	5%	0%	0.07	0.17	0.011	10.422
		5%	0.08	0.16	0.013	5.435
		10%	0.03	0.19	0.007	75.870
		20%	0.01	0.07	0.001	3.959
	10%	0%	0.10	0.14	0.014	1.543
		5%	0.08	0.21	0.017	26.065
		10%	0.07	0.04	0.003	0.002
		20%	0.04	0.19	0.008	8.884
Late	5%	0%	0.06	0.11	0.006	1.963
		5%	0.05	0.08	0.004	0.023
		10%	0.03	0.09	0.003	0.007
		20%	0.05	0.09	0.004	0.080
	10%	0%	0.07	0.17	0.012	9.238
		5%	0.06	0.14	0.008	0.339
		10%	0.06	0.17	0.010	0.342
		20%	0.07	0.10	0.007	0.142

majority of the  $\sigma''$  spectrum ( $f > 6$  Hz). This result suggests that there is a statistically significant dependence of the SIP response on toluene concentration at early times. In contrast, the regression for clay content gives a p-value higher than 0.05 for almost the entire frequency range for both  $\sigma'$  and  $\sigma''$ , suggesting that the clay content does not significantly explain the variations in the SIP response between these samples at early time.

Figure 11 similarly shows the frequency distribution of p-values obtained from stepwise regression of, a)  $\sigma'(\omega)$  and b)  $\sigma''(\omega)$ , with both clay and toluene concentration at late time. In clear contrast to early time, toluene concentration does not appear to significantly explain the variations in the SIP response between samples (p mostly  $> 0.05$ ). Instead, the clay content is now a statistically significant parameter affecting the SIP

response, with p-values  $< 0.05$  over the entire  $\sigma'$  spectrum and at frequencies above 0.7 Hz in the  $\sigma''$  spectrum.

Table 1 shows the computed parameters obtained with the DD ( $\rho_0$ ,  $m$  and  $\tau$ ), DC conductivity  $\sigma_0$  ( $1/\rho_0$ ) and normalized chargeability  $m_n$  (calculated as  $m \times \sigma_0$ ). Figure 12 shows the distribution of these parameters in terms of toluene concentration. The DC conductivity appears to be correlated with toluene content for both early and late times, although  $\tau$  is not correlated with the any parameter. However, it is not possible to identify a clear correlation between  $m$  or  $m_n$  and toluene concentration.

The ANOVA yields similar results when applied on the parameters obtained with the DD fitting. The results obtained following the linear regression of these parameters with clay content and toluene concentration are presented in Table 2. At early time there is a significant correlation between  $\sigma_0$  and both toluene content (p = 0.003) and clay content (p = 0.03), although the more significant correlation is with toluene content, consistent with the single-frequency results. Chargeability ( $m$ ) and normalized chargeability ( $m_n$ ) are statistically correlated with clay content at late time (p-value = 0.016 and 0.007 for  $m$  and  $m_n$ , respectively). All other p-values obtained are higher than 0.05, meaning that the DD parameters are not statistically correlated with clay content or toluene content at late time.

## DISCUSSION

Our results show that the effect of toluene on the polarization parameters of the SIP response of clay-sand mixtures is small. Even though we measured samples with lower clay contents (5% and 10%) than those observed by Olhoeft and colleagues (40% and 50%), the lack of any appreciable phase response in our samples as a result of varying concentrations of toluene clearly contradicts these earlier findings. Despite differences in electrolyte composition and the amount of montmorillonite and toluene, the phase spectra recorded here are in fact very similar, in both magnitude and shape, to those reported by Brown *et al.* (2004), who reported small phase angles across the entire spectrum. Significantly, the shape of the spectra reported in Brown *et al.* (2004) is very similar to what we observe, with a low in the

TABLE 2

Linear regression of the Debye decomposition estimated parameters.

Stage	Dependent variable	Independent variable	p-value
Early	DC conductivity ( $\sigma_0$ )	Clay	0.030
		Toluene	0.003
	Equation: $\sigma_0 = 0.052 + 0.005 \times \text{clay} - 0.003 \times \text{toluene}$		
	$R^2 = 88.74$		
	Chargeability ( $m$ )	Clay	0.962
		Toluene	0.591
	Normalized chargeability ( $m_n$ )	Clay	0.469
		Toluene	0.056
Mean relaxation time ( $\tau$ )	Clay	0.495	
	Toluene	0.979	
Late	DC conductivity ( $\sigma_0$ )	Clay	0.055
		Toluene	0.469
	Chargeability ( $m$ )	Clay	0.016
		Toluene	0.153
	Equation: $m = 0.057 + 0.010 \times \text{clay} - 0.002 \times \text{toluene}$		
	$R^2 = 75.68$		
	Normalized chargeability ( $m_n$ )	Clay	0.007
		Toluene	0.104
Equation: $m_n = 0.0010 + 0.0001 \times \text{clay} - 0.0001 \times \text{toluene}$			
$R^2 = 82.04$			
Mean relaxation time ( $\tau$ )	Clay	0.374	
	Toluene	0.172	

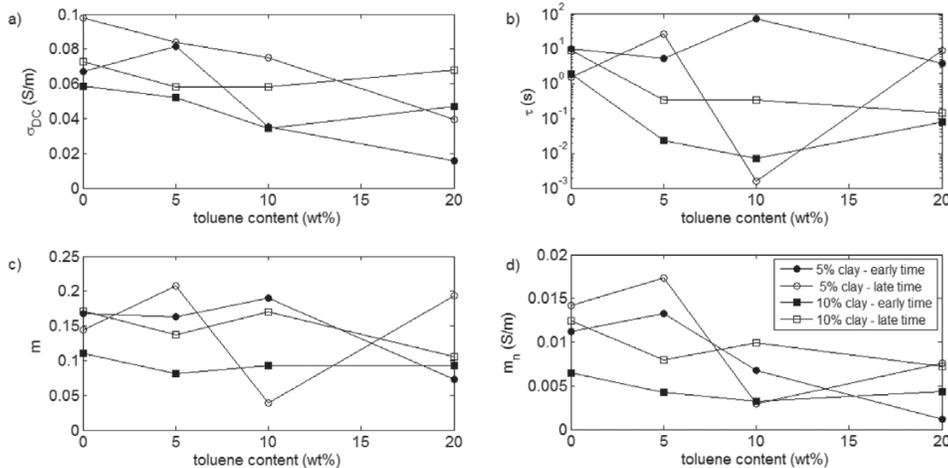


FIGURE 12 Toluene concentration versus a) DC conductivity, b) mean relaxation time, c) total chargeability and d) total normalized chargeability.

phase between 0.1–1 Hz. Our data sets consistently suggest the presence of two polarization mechanisms separated by this phase minimum: (i) a low-frequency electrochemical polarization that is only partly captured in our data set, the peak being well below  $10^{-2}$  Hz and (ii) a second polarization mechanism developing above 10 Hz that is likely a combination of electrochemical and Maxwell Wagner mechanisms.

We observe an SIP dependence on toluene concentration that clearly changes with time after initial sample saturation (Fig. 5). These changes were largest shortly after preparation of the sample with toluene, with the SIP spectrum gradually stabilizing over a 40 day monitoring period. Such temporal effects probably result from changes in the interfacial chemistry following the addition of toluene as the system progresses towards a new state

of chemical equilibrium. One possibility is that organic contaminants, such as toluene, interact with clay minerals (e.g., clay polymerization of toluene), thereby modifying the electrochemistry of the mineral-fluid interface and therefore the SIP response. This was the mechanism proposed by Olhoeft (1985) to describe the large phase anomalies captured in early SIP experiments (Fig. 1). Other possible mechanisms are ion exchange, chemisorption, absorption and adsorption. Although the exact electrochemical processes responsible for this time-dependent SIP response are currently unknown, this observation does highlight the need to consider such effects when studying the effect of chemical composition on SIP measurements. In this respect it is important to recognize that toluene concentration was only found to have a statistically significant effect on the SIP measurements at early time.

Another key finding of our study is that it is actually the conduction parameters (both single frequency  $\sigma'$  and  $\sigma_0$  from the Debye Decomposition) that show the most consistent sensitivity to toluene contamination (the late time response for the 10% montmorillonite sample is an exception at certain frequencies). As already noted, the ANOVA suggests that this dependence is only significant at early stages of contamination. The fact that parameters measuring the interfacial polarization (both single frequency  $\sigma'$  and  $m_n$  from the Debye Decomposition) are insensitive to the toluene contamination suggests that although resistive toluene fills the pore space and reduces electrolytic conduction, it does little to modify the mineral-fluid interface chemistry. This suggestion is consistent with arguments proposed by Schmutz *et al.* (2010) to explain their observations of the SIP response for soils containing different concentrations of crude oil. They argued that if the oil is the non-wetting (NW) phase of the medium, then there are two interfaces to be considered to form in the pore space: (1) the grain/water interface and (2) the oil/water interface. They proposed that, whereas the grain/water interface will be polarized, the oil/water interface will likely form a continuous phase in the pore space and therefore result in minimal polarization of the Stern layer of the oil/water interface. Furthermore, they suggested that, if the specific surface area of the oil/water interface is much smaller than the specific surface area of the grain/water interface, the oil/water EDL can essentially be neglected. As we expect the toluene to be the non-wetting phase in our soils, our results are in alignment with these suggestions. In summary, we assume that the presence of the toluene does little to modify the polarizability of the mineral-fluid interface, whereas any EDL forming at a toluene/water interface is too small to noticeably impact the phase spectra.

Clay content is well-known to be a key variable influencing SIP polarization parameters such as  $\sigma'$ ,  $m$  and  $m_n$ . A significant correlation between clay content and SIP was indeed observed at late time (i.e., 30–40 days after sample preparation), with  $\sigma'$ ,  $m$  and  $m_n$  all statistically correlated with clay content (Fig. 11 and Table 2). However, immediately after sample preparation (early time), the effect of clay content on the SIP parameters

was much weaker. For example a significant correlation with  $\sigma''(\omega)$  was not strong, being observed only for frequencies higher than 0.6 Hz (Fig. 11). These results suggest that the toluene initially masked the effect of clay content on complex conductivity. The emergence of a relationship between complex conductivity and clay content at late time is consistent with the hypothesis of progress towards a new chemical equilibrium over time (Fig. 5), at which point toluene content exerts a weaker control on the SIP measurements.

The parameters of the Debye Decomposition generally show a dependence on toluene content and clay content that is consistent with single frequency measures of conduction and polarization. However, the ANOVA of the single frequency measurements clearly highlights the fact that the significance of the dependence of these measurements on clay content and toluene concentration varies with frequency. For example, at late time,  $\sigma'$  is only significantly correlated with clay content above  $\sim 0.6$  Hz. Given the previously discussed shape of the phase spectrum and the presence of two mechanisms, the high-frequency mechanism may be affected by the clay content whereas the (partially captured) lower frequency dispersion may not. As the Debye decomposition integrates across the entire frequency range and both mechanisms, the potential to reduce the statistical significance of relationships with the petrophysical parameters exists. This highlights the fact that the Debye Decomposition procedure may not always be the most appropriate technique for understanding relationships between SIP and physicochemical properties when multiple mechanisms are captured by the spectra.

We note that the effect of toluene on the polarization parameters is surprisingly small. However, even though this effect is small, at early time, there is a statistical dependence between SIP parameters and toluene content, meaning that toluene does have an effect on SIP response. Interestingly, this effect is not seen at late times. Our observations are in good agreement with (Ghorbani *et al.* 2009) who measured SIP changes accompanying desaturation of clay-rocks. Since toluene and air are both highly resistive, our results can be directly compared with the results reported by Ghorbani *et al.* (2009). These authors observed a polarization decrease with desaturation and interpreted the amplitude of the polarization at low frequencies as being controlled by the clay minerals. Although our samples had much lower clay content, they also show an initial decrease in polarization with the addition of toluene.

We emphasize that the toluene concentrations used in this experiment would only be representative of a field condition that might be encountered immediately after an extensive toluene spill into the subsurface. This further highlights our key finding that the presence of such a high concentration of toluene has a surprisingly small effect on the phase response and that it is the conduction through the pore space that is primarily impacted. In fact, the variability in phase between samples representing multiple packs of the same material is not much

smaller than the variability observed from changing toluene concentration. Even though well quantified, the packing effect could partly contribute to the lack of significant variations between polarization parameters and toluene content in this experiment. Based on the results from this experiment, we believe that it would be extremely challenging to use SIP to identify the presence of toluene in soils and that SIP is not a viable field deployable method for the investigation of toluene contamination.

However, in investigations of aged contaminated sites (weeks to years), maturation time is accompanied by microbial degradation of hydrocarbon. Atekwana and Atekwana (2010) examine the geophysical responses at contaminated sites over the time frame of several years to decades, when significant microbial degradation of LNAPL has occurred. Bacteria attachment to mineral enhances both the surface area and surface roughness, increasing polarizability (e.g., Abdel Aal *et al.* 2009). Mineral dissolution by organic acids results in grain size alteration. Furthermore, precipitation of mineral particles directly by bacteria or by indirectly geochemical reactions mediated by bacteria also may increase surface area, thereby enhancing polarizability (Williams *et al.* 2005). Furthermore, pore fluid chemistry can change by the direct addition of ions into solution from the production of organic acids, carbonic acids, and biosurfactants, resulting in changes in electrolytic conduction (Atekwana and Atekwana 2010). Such complex processes may significantly alter the SIP signatures at toluene contaminated sites relative to what we observed in this laboratory study.

## CONCLUSIONS

We have presented the results of a study on the sensitivity of the SIP method to toluene contamination in clayey soils. The results from this study show that the effect of toluene on the polarization parameters of the SIP response is small. Our measurements suggest the presence of a low-frequency electrochemical polarization and a second polarization mechanism developing above 10 Hz that is likely a combination of electrochemical and Maxwell Wagner mechanisms. Neither mechanism is strongly impacted by the presence of toluene. Furthermore, the fact that the SIP dependence on toluene concentration changes with time complicates the interpretation of the small changes observed in these SIP data sets. We find that the real part of the conductivity, which can be approximated as the conductivity magnitude obtained from an electrical resistivity measurement alone, shows the most sensitivity to toluene concentration. Unlike earlier works, therefore, our results do not support the use of the SIP method as a tool for monitoring toluene contamination in clay soils.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, for funding the project "Estudo da resposta do efeito IP em meios contaminados por hidrocarbonetos e cho-

ruma" (project 08/52888-7), Jeff Heenan (Rutgers-Newark) and Chi Zhang (Rutgers-Newark) for assistance in laboratory measurements. We thank the reviewers for the constructive comments on this manuscript.

## REFERENCES

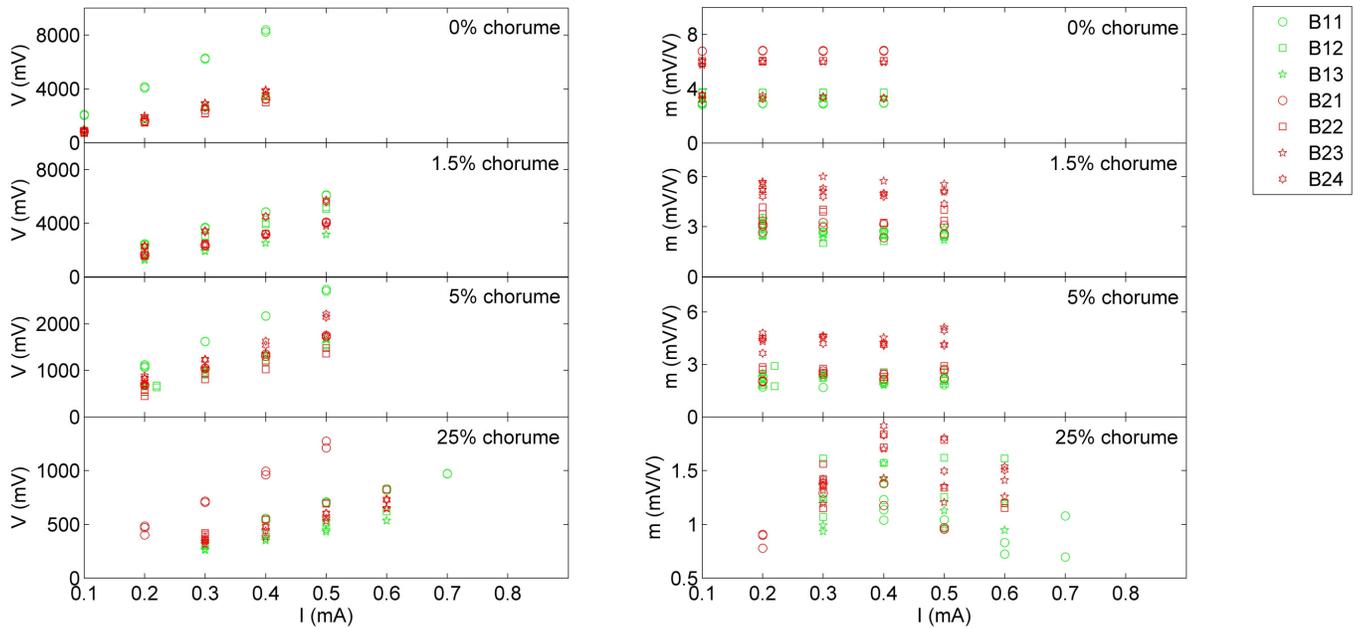
- Abdel Aal G., Atekwana E., Radzikowski S. and Rossbach S. 2009. Effect of bacterial adsorption on low frequency electrical properties of clean quartz sands and iron-oxide coated sands. *Geophysical Research Letters* **36**, L04403, 5pp. doi:10.1029/2008GL036196
- Atekwana E.A. and Atekwana E.A. 2010. Geophysical signatures of microbial activity at hydrocarbon contaminated sites: A review. *Surveys in Geophysics* **31**, 247-283. doi:10.1007/s10712-009-9089-8
- Borner F., Gruhne M. and Schon J. 1993. Contamination indications derived from electrical properties in the low frequency range. *Geophysical Prospecting* **41**, 83-98. doi:10.1111/j.1365-2478.1993.tb00566.x
- Brown S., Sorenson J.R. and Brown T.I. 2004. A laboratory study of the complex resistivity response of soils. In: 17th EEGS Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems. SAGEEP 17, 528-539. doi:10.4133/1.2923366.
- Cassiani G., Kemna A., Villa A. and Zimmermann E. 2009. Spectral induced polarization for the characterization of free-phase hydrocarbon contamination of sediments with low clay content. *Near Surface Geophysics* **7**, 547-562. doi: 10.3997/1873-0604.2009028
- Cosenza P., Ghorbani A., Florsch N. and Revil A. 2007. Effects of drying on the low-frequency electrical properties of Tournemire argillites. *Pure and Applied Geophysics* **164**, 2043-2066. doi:10.1007/s00024-007-0253-0
- Dowdy S., Wearden S. and Chilko D. 2004. *Statistics for Research*, 3rd Edition. Wiley.
- Ghorbani A., Cosenza P.H., Revil A., Zamora M., Schmutz M., Florsch N. and Jougnot D. 2009. Non-invasive monitoring of water content and textural changes in clay-rocks using spectral induced polarization: A laboratory investigation. *Applied Clay Science* **43**, 493-502. doi:10.1016/j.clay.2008.12.007
- Jougnot D., Ghorbani A., Revil A., Leroy P. and Cosenza P. 2010. Spectral Induced Polarization of partially saturated clay-rocks: A mechanistic approach. *Geophysical Journal International* **180**, 210-224. doi: 10.1111/j.1365-246X.2009.04426.x
- Koch K., Kemna A., Irving J. and Holliger K. 2010. Impact of controlled changes in grain size and pore space characteristics on the hydraulic conductivity and spectral induced polarization response of "proxies" of saturated alluvial sediments. *Hydrology and Earth System Sciences Discussion* **7**, 6057-6080. doi: 10.5194/hessd-7-6057-2010
- Kruschwitz S., Binley A., Lesmes D. and Elshenawy A. 2010. Textural controls on low frequency spectra of porous media. *Geophysics* **75**, WA113-WA123. doi: 10.1190/1.3479835
- Lesmes D. and Morgan F.D. 2001. Dielectric spectroscopy of sedimentary rocks. *Journal of Geophysical Research* **106** (B7), 13329-13346. doi: 10.1029/2000JB900402.
- Leroy P. and Revil A. 2009. A mechanistic model for the spectral induced polarization of clay materials. *Journal of Geophysical Research* **114**, B10202 21pp. doi: 10.1029/2008JB006114
- Leroy P., Revil A., Kemna A., Cosenza P. and Ghorbani A. 2008. Complex conductivity of water-saturated packs of glass beads. *Journal of Colloid and Interface Science* **321**, 103-117. doi: 10.1016/j.jcis.2007.12.031
- Nordsiek S. and Weller A. 2008. A new approach to fitting induced-polarization spectra. *Geophysics* **73**, F235-F245. doi: 10.1190/1.2987412
- Olhoeft G.R. 1985. Low-frequency electrical properties. *Geophysics* **50**, 2492-2503. doi: 10.1190/1.1441880

- Olhoeft G.R. 1986. Direct detection of hydrocarbon and organic chemicals with ground penetrating radar and complex resistivity. In: Proc. National Water Wells Assoc. Conf. on Hydrocarbons and organic chemicals in ground water: Prevention, detection and restoration conference. Houston, Texas November 12-14, p. 284-305.
- Olhoeft G.R. 1992. Geophysical detection of hydrocarbon and organic chemical contamination. In: Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems. SAGEEP 5, 587-595. doi:10.4133/1.2921963
- Olhoeft G.R. and King T.V.V. 1991. Mapping subsurface organic compounds noninvasively by their reactions with clays. In: U.S. Geological Survey Toxic Substance Hydrology Program, Proc. of the Technical Meeting, Monterey, CA, March 11-15, 1991, USGS Water Resources Investigation Report 91-4034, p. 552- 557.
- Pelton W.H., Ward S.H., Hallof P.G., Sill W.R. and Nelson P.H. 1978. Mineral Discrimination and Removal of Inductive Coupling with Multifrequency IP. *Geophysics* **43**, 588-609. doi: 10.1190/1.1440839
- Revil A. and Florsch N. 2010. Determination of permeability from spectral induced polarization in granular media. *Geophysical Journal International* **181**, 1480-1498. doi: 10.1111/j.1365-246X.2010.04573.x
- Sadowski R.M. 1988. Clay-organic interactions. MSc. Thesis. Colorado School of Mines.
- Schmutz M., Revil A., Vaudelet P., Batzle M., Femenía Viñao P. and Werkema D.D. 2010. Influence of oil saturation upon spectral induced polarization of oil-bearing sands. *Geophysical Journal International* **183**, 211-224. doi: 10.1111/j.1365-246X.2010.04751.x
- Slater L. 2007. Near surface electrical characterization of hydraulic conductivity: From petrophysical properties to aquifer geometries - A review. *Surveys in Geophysics* **28**, 169-197. doi: 10.1007/s10712-007-9022-y
- Slater L. and Lesmes D. 2002. IP interpretation in environmental investigations. *Geophysics* **67**, 77-88. doi: 10.1190/1.1451353
- Ulrich C. and Slater L. 2004. Induced polarization measurements on unsaturated, unconsolidated sands. *Geophysics* **69**, 762-771. doi: 10.1190/1.1759462
- Vanhala H., Soininen H. and Kukkonen I. 1992. Detecting organic chemical contaminants by spectral-induced polarization method in glacial till environment. *Geophysics* **57**, 1014-1017. doi: 10.1190/1.1443222
- Vanhala H. 1997. Mapping Oil-Contaminated Sand and Till with the Spectral Induced Polarization (SIP) Method. *Geophysical Prospecting* **45**, 303-326. doi: 10.1046/j.1365-2478.1997.00338.x
- Weller A., Slater L., Nordsiek S. and Ntarlagiannis D. 2010. On the estimation of specific surface per unit pore volume from induced polarization: A robust empirical relation fits multiple data sets. *Geophysics* **75**, WA105-WA112. doi: 10.1190/1.3471577
- Williams K.H., Ntarlagiannis D., Slater L.D., Dohnalkova A., Hubbard S.S. and Banfield J.F. 2005. Geophysical imaging of stimulated microbial biomineralization. *Environmental Science and Technology* **39**, 7592-7600. doi: 10.1021/es0504035
- Zisser N., Kemna A. and Nover G. 2010. Relationship between low-frequency electrical properties and hydraulic permeability of low-permeability sandstones. *Geophysics* **75**, E131-E141. doi: 10.1190/1.3413260

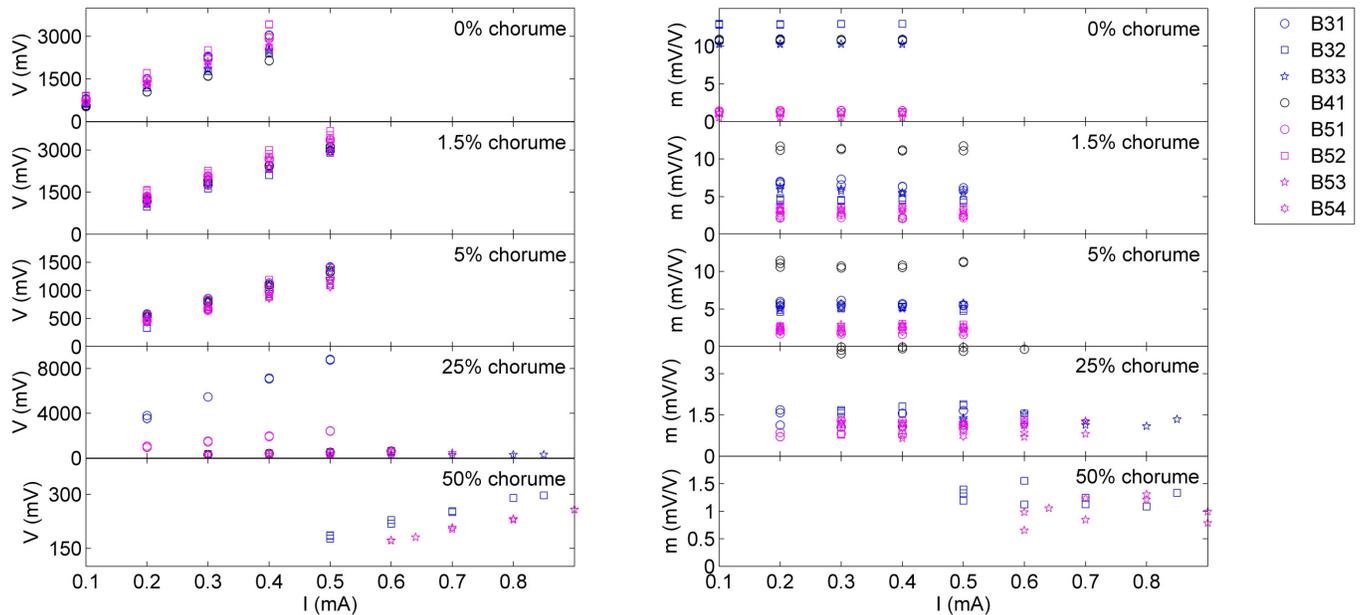


# ANEXO

## 3 ESTUDO DA RESPOSTA IP EM DE AMOSTRAS DE UM ATERRO SANITÁRIO



**Figura 1:** Variação do potencial elétrico (V) e da cargabilidade (m) em função da corrente elétrica aplicada das amostras B1 e B2, do Aterro de Resíduos Sólidos de Bauru.



**Figura 2:** Variação do potencial elétrico (V) e da cargabilidade (m) em função da corrente elétrica aplicada das amostras B3, B4 e B5, do Aterro de Resíduos Sólidos de Bauru.

**Tabela 1:** Análise química do chorume coletado no Aterro de Resíduos Sólidos de Bauru em março de 2012.

Parâmetro	Unidade	Limite de Quantificação	Metodologia de Referência	Resultado
Arsênio	mg/L	0,003	EPA 7062/7742	< LQ
Bário	mg/L	0,10	SM3030-E/3111-D	< LQ
Benzeno	µg/L	3	EPA 8260 B	< LQ
Boro	mg/L	0,10	SM4500-B-B	< LQ
Cádmio	mg/L	0,001	SM3030-E/3111-B	0,02
Chumbo	mg/L	0,01	SM3030-E/3111-B	< LQ
Cianeto	mg/L	0,005	SM4500CN-C-E	< LQ
Cobre	mg/L	0,02	SM3030-E/3111-B	< LQ
Cromo Hexavalente	mg/L	0,01	SM3500CR-B	< LQ
Cromo Total	mg/L	0,02	SM3030-E/3111-B	0,22
DBO	mg/L O <sub>2</sub>	5	SM5210-B	1235
DQO	mg/L O <sub>2</sub>	25	SM5220-D	2520
Estanho	mg/L	0,3	SM3030-E/3111-D	< LQ
Etilbenzeno	µg/L	3	EPA 8260C	6,6
Ferro Solúvel	mg/L	0,02	SM3030-E/3111-B	7,0
Fluoreto	mg/L	0,01	EPA METHOD 300.1	< LQ
Manganês Solúvel	mg/L	0,01	SM3030-E/3111-B	1,8
Mercúrio	mg/L	0,0002	SM3112-B	< LQ
Níquel	mg/L	0,02	SM3030-E/3111-B	0,20
Nitrogênio Total Kjeldahl	mg/L N	0,3	EPA 351.3	62
Óleos e Graxas	mg/L	1	SM5520-D-E	370
Xileno Total (o+m+p)**	ug/L	3	EPA 8260C	3,1
pH	NA	0,1	SM4500H+B	7,3
Prata	mg/L	0,01	SM3030-E/3111-B	< LQ
Resíduos Sedimentáveis	ml/L	0,1	---	< LQ
Selênio	mg/L	0,01	EPA 7062/7742	< LQ
Selênio	mg/L	0,01	EPA 7062/7742	< LQ
Sólidos Dissolvidos Fixos	mg/L	1	SM2540-C	6638
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	1	SM2540-C	7812
Sólidos em Suspensão	----	-	NT*.Cetesb M4.265	256
Sólidos Totais Fixo	mg/L	1,0	SM2540-B-G	6764
Sólidos Totais Voláteis	mg/L	-	SM2540-B-G	1304
Sólidos Dissolvidos Voláteis	mg/L	1	SM2540-C	1177
Sólidos Totais	mg/L	1	SM2540-B-G	8068
Sólidos Suspensos Voláteis	mg/L	1	---	129
Sulfato	mg/L	0,20	EPA METHOD 300.1	350
Sulfeto	mg/L	0,10	SM4500S2-F	<LQ
Temperatura	°C	0,1	SM 2550 B	24
Tolueno	µg/L	2	EPA 8260C	6,5
Zinco	mg/L	0,01	SM3030-E/3111-B	0,44

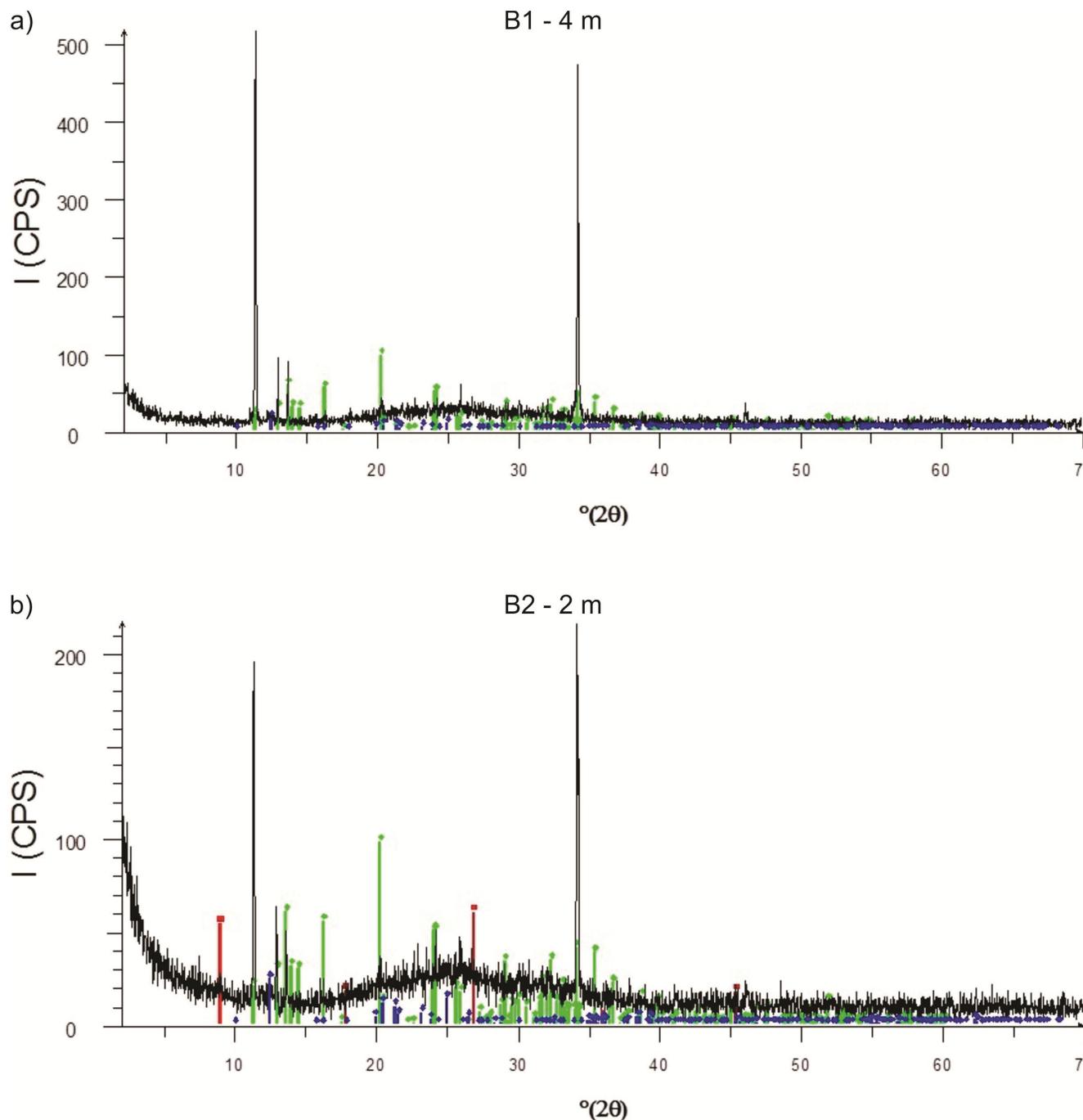
Cortesia do Prof. Dr. Jorge Hamada.

**Tabela 2:** Parâmetros obtidos com o ajuste das curvas de decaimento  $m(t)$  ao modelo de Pelton et al. (1978) (continua).

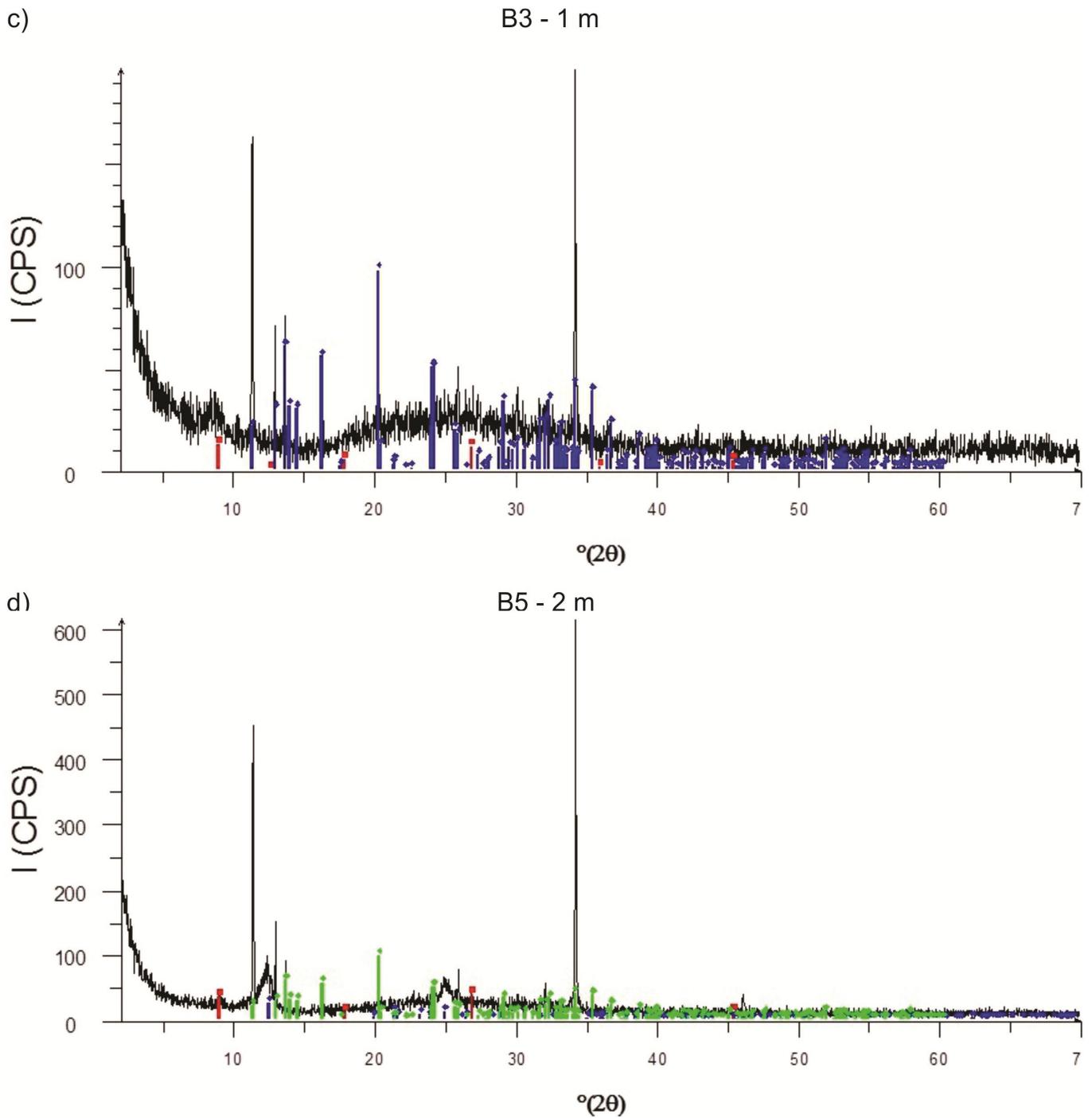
Amostra	Prof. (m)	% chorume	$M_0$ (mV/V)	$\tau$ (mseg)	c	Erro rms (mV/V)
B1	1	0	136.658	51.679	0.994	0.922
B1	1	1,5	142.637	56.326	0.999	1.102
B1	1	5	167.124	52.572	0.995	1.261
B1	1	25	196.794	40	1	5.768
B1	2	0	134.00	56.183	0.996	0.991
B1	2	1,5	142.95	53.941	0.995	1.091
B1	2	5	161.806	56.559	0.998	1.374
B1	2	25	200	43.640	0.987	1.256
B1	3	0	149.919	54.584	0.994	1.035
B1	3	1,5	143.166	55.480	0.984	1.139
B1	3	5	161.885	52.423	1	1.179
B1	3	25	148.542	41.363	0.998	1.044
B2	1	0	149.919	54.584	0.994	1.035
B2	1	1,5	175.972	51.906	0.993	1.203
B2	1	5	150.541	54.168	0.993	1.157
B2	1	25	197.167	40	1	2.219
B2	2	0	132.856	56.030	0.997	0.954
B2	2	1,5	180.381	50.989	0.998	1.0678
B2	2	5	136.610	55.741	0.994	1.054
B2	2	25	137.417	52.691	1	1.042
B2	3	0	167.222	55.190	0.992	1.070
B2	3	1,5	170.390	53.674	0.997	1.012
B2	3	5	178.698	55.379	0.963	1.221
B2	3	25	173.232	44.121	0.993	1.017
B2	4	0	147.972	55.440	0.983	0.926
B2	4	1,5	158.307	54.151	0.999	0.983
B2	4	5	179.828	54.987	0.993	1.129
B2	4	25	145.547	54.841	0.996	1.168
B3	1	0	157.608	56.550	0.973	0.952
B3	1	1,5	193.238	51.188	0.995	0.990
B3	1	5	187.343	53.302	0.986	1.070
B3	1	25	126.083	54.972	0.995	1.093
B3	2	0	146.808	54.570	0.998	0.867
B3	2	1,5	180.399	54.545	0.998	1.031
B3	2	5	200	52.053	0.999	1.144
B3	2	25	126.966	54.186	0.998	0.976
B3	2	50	118.672	53.137	0.996	0.948
B3	3	0	158.483	55.376	0.968	0.941
B3	3	1,5	180.038	53.299	0.990	1.017
B3	3	5	196.258	52.879	0.988	1.096
B4	1	0	191.415	58.505	0.850	1.025
B4	1	1,5	190.332	55.892	0.885	1.038
B4	1	5	200	58.826	0.873	1.215
B4	1	25	144.084	53.88	0.998	0.828
B5	1	0	128.483	53.753	0.988	0.980
B5	1	1,5	147.367	53.008	0.997	1.067
B5	1	5	149.857	55.275	1	1.224
B5	1	25	171.072	40	1	5.058
B5	2	0	149.158	51.3808	0.983	0.960
B5	2	1,5	148.855	59.7376	1	1.280
B5	2	5	165.459	53.8786	0.999	1.200
B5	2	25	195.984	40	1	1.468
B5	3	0	145.503	54.6887	0.991	0.935
B5	3	1,5	132.305	55.2252	0.995	0.926
B5	3	5	150.704	56.7959	1	1.212
B5	3	25	200	40	1	6.417

**Tabela 2:** Parâmetros obtidos com o ajuste das curvas de decaimento  $m(t)$  ao modelo de Pelton et al. (1978) (continuação).

Amostra	Prof. (m)	% chorume	$M_0$ (mV/V)	$\tau$ (mseg)	c	Erro rms (mV/V)
B5	3	50	197.208	40	1	5.837
B5	4	0	123.499	55.8197	0.998	0.976
B5	4	1,5	160.039	55.3158	0.999	1.228
B5	4	5	146.486	56.2853	0.999	1.323
B5	4	25	200	40	1	6.789

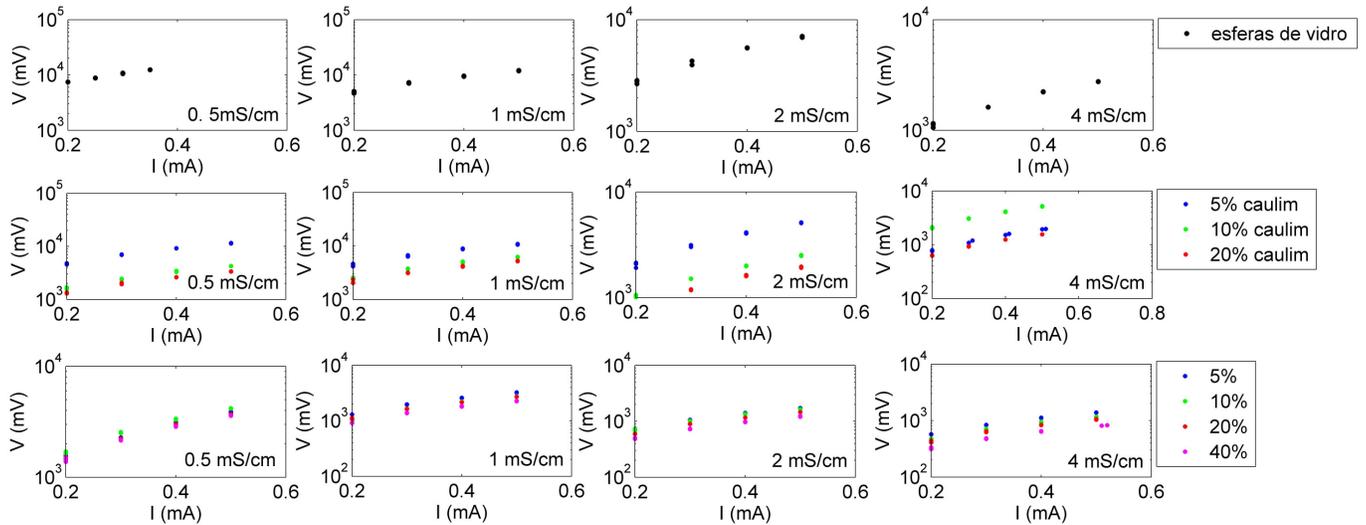


**Figura 3:** Difração de raio-X da fração argilosa das amostras a) B1 (4m), b) B2 (2m), c) B3 (2m) e d) B5 (2m). Os pontos verdes são os picos do espectro de DR-X do pirofostato de sódio e os pontos vermelhos e azuis são os picos dos argilominerais ilita e caulinita, respectivamente (continua).

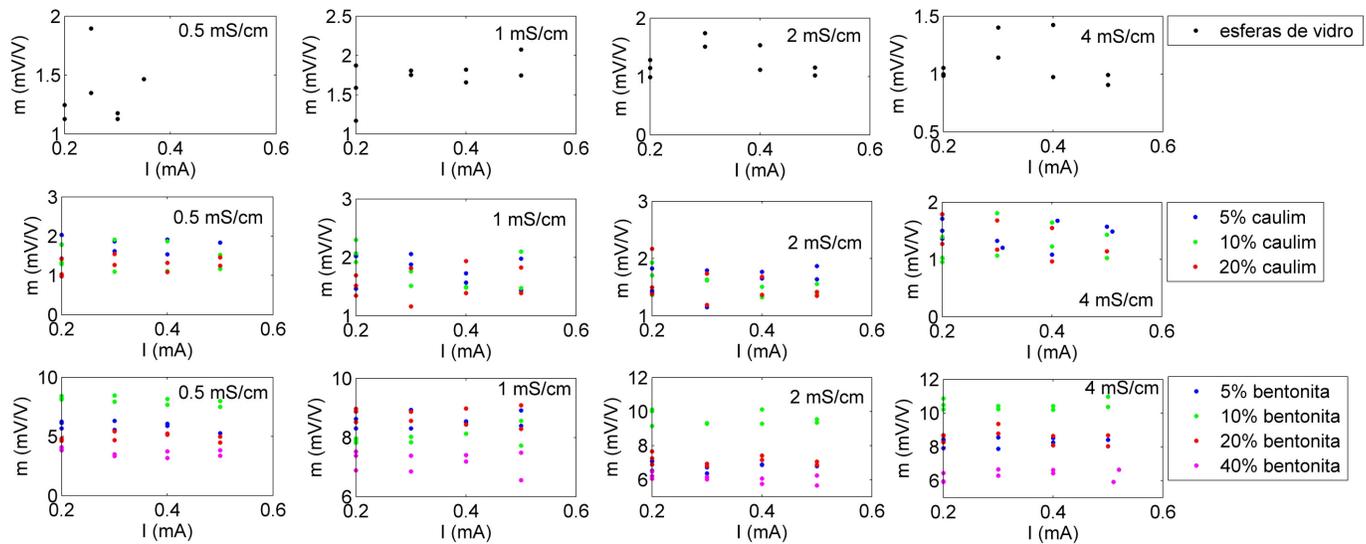


**Figura 3:** Difração de raio-X da fração argilosa das amostras a) B1 (4m), b) B2 (2m), c) B3 (2m) e d) B5 (2m). Os pontos verdes são os picos do espectro de DR-X do pirofostato de sódio e os pontos vermelhos e azuis são os picos dos argilominerais ilita e caulinita, respectivamente (continua).

#### 4 EFEITO DA SALINIDADE E TEOR DE ARGILA NA RESPOSTA IP



**Figura 4:** Variação do potencial em função da corrente elétrica aplicada das amostras de esferas de vidro e misturas com caulim ou bentonita, saturadas pela soluções  $\sigma_f=0.5, 1, 2$  e  $4$  mS/m.

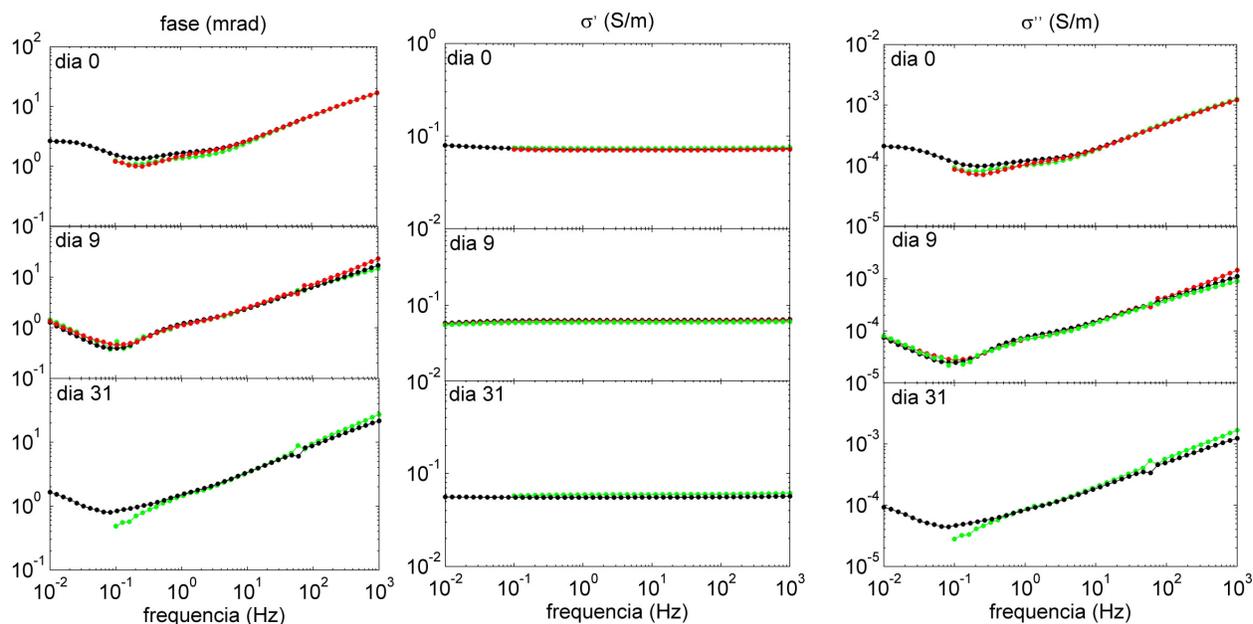


**Figura 5:** Variação da cargabilidade em função da corrente elétrica aplicada das amostras de esferas de vidro e misturas com caulim ou bentonita, saturadas pela soluções  $\sigma_f=0.5, 1, 2$  e  $4$  mS/m.

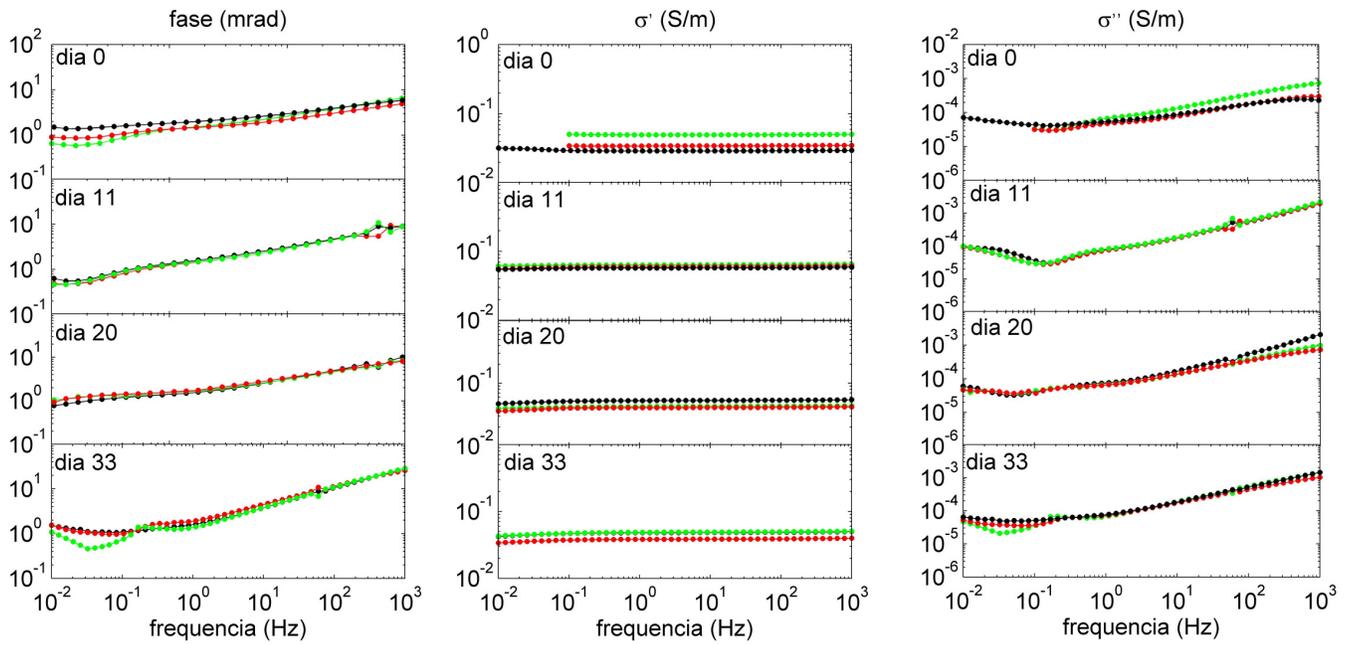
**Tabela 3:** Parâmetros obtidos com o ajuste das curvas de decaimento  $m(t)$  ao modelo de Pelton et al. (1978).

argila	% argila	$\sigma_f$ (mS/cm)	$M_0$ (mV/V)	$\tau$ (mseg)	$c$	Erro rms (mV/V)
--	0	0,5	148.196	53.815	0.999	1.240
--	0	1	168.581	54.602	0.991	1.474
--	0	2	141.006	51.947	0.978	1.202
--	0	4	133.303	52.386	0.998	1.099
Caulim	5	0,5	172.998	52.753	0.997	1.369
Caulim	5	1	151.357	55.292	0.997	1.286
Caulim	5	2	160.278	54.695	1.000	1.364
Caulim	5	4	162.463	53.198	0.986	1.389
Caulim	10	0,5	164.485	52.587	0.999	1.316
Caulim	10	1	150.059	54.844	0.996	1.245
Caulim	10	2	134.963	55.660	0.992	1.197
Caulim	10	4	150.891	53.618	0.999	1.278
Caulim	20	0,5	134.659	53.773	0.997	1.155
Caulim	20	1	161.551	51.899	0.982	1.337
Caulim	20	2	129.717	53.947	0.980	1.126
Caulim	20	4	153.084	56.152	0.998	1.397
Bentonita	5	0,5	195.645	52.684	0.978	1.112
Bentonita	5	1	214.215	55.902	0.976	1.188
Bentonita	5	2	221.265	56.480	0.990	1.335
Bentonita	5	4	227.664	55.216	0.996	1.237
Bentonita	10	0,5	197.559	55.145	0.923	1.078
Bentonita	10	1	198.024	55.415	0.945	1.075
Bentonita	10	2	204.855	56.696	0.899	1.094
Bentonita	10	4	199.515	56.680	0.877	1.023
Bentonita	20	0,5	179.710	56.101	0.997	1.093
Bentonita	20	1	223.007	55.299	0.963	1.192
Bentonita	20	2	206.301	53.525	0.994	1.033
Bentonita	20	4	239.462	53.314	0.983	1.149
Bentonita	40	0,5	167.075	56.253	0.994	1.180
Bentonita	40	1	212.063	56.294	0.995	1.182
Bentonita	40	2	207.159	53.670	0.994	1.074
Bentonita	40	4	211.161	55.284	0.975	1.135

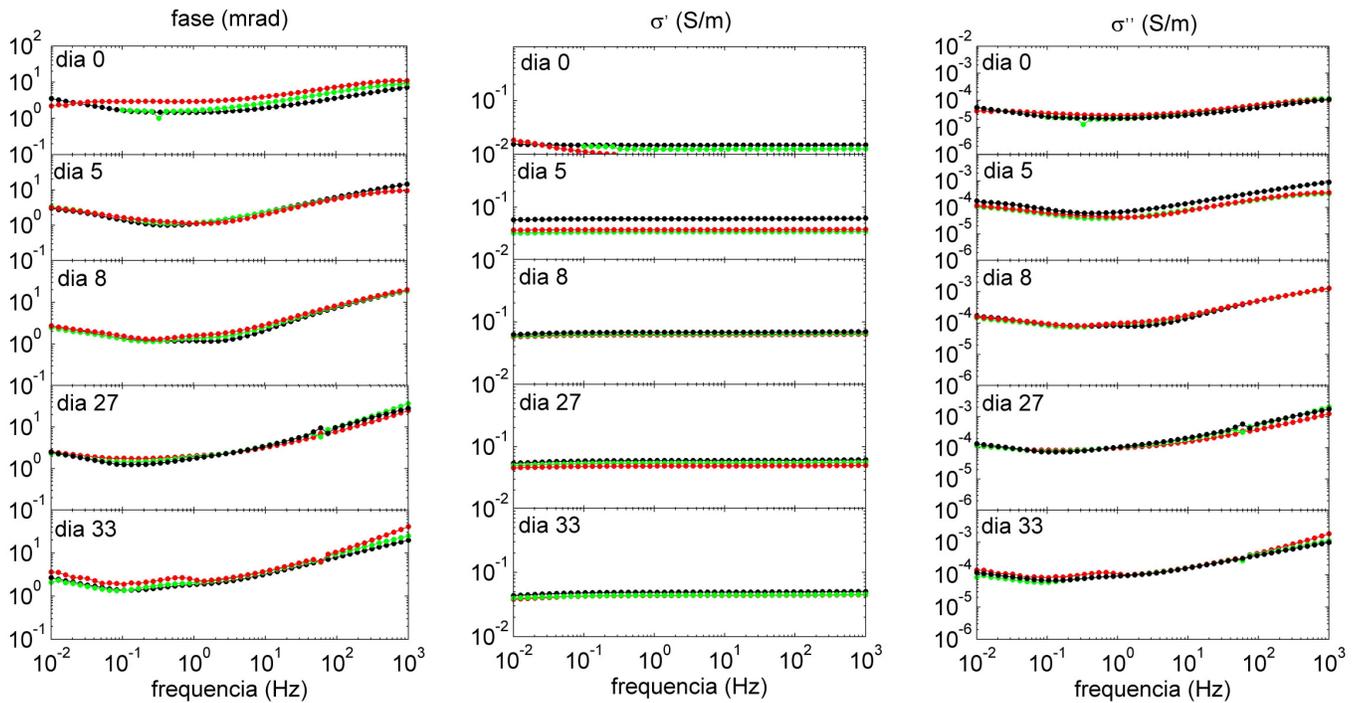
### 5 RESPOSTA SIP DE AMOSTRAS ARGILOSAS CONTAMINADAS POR TOLUENO



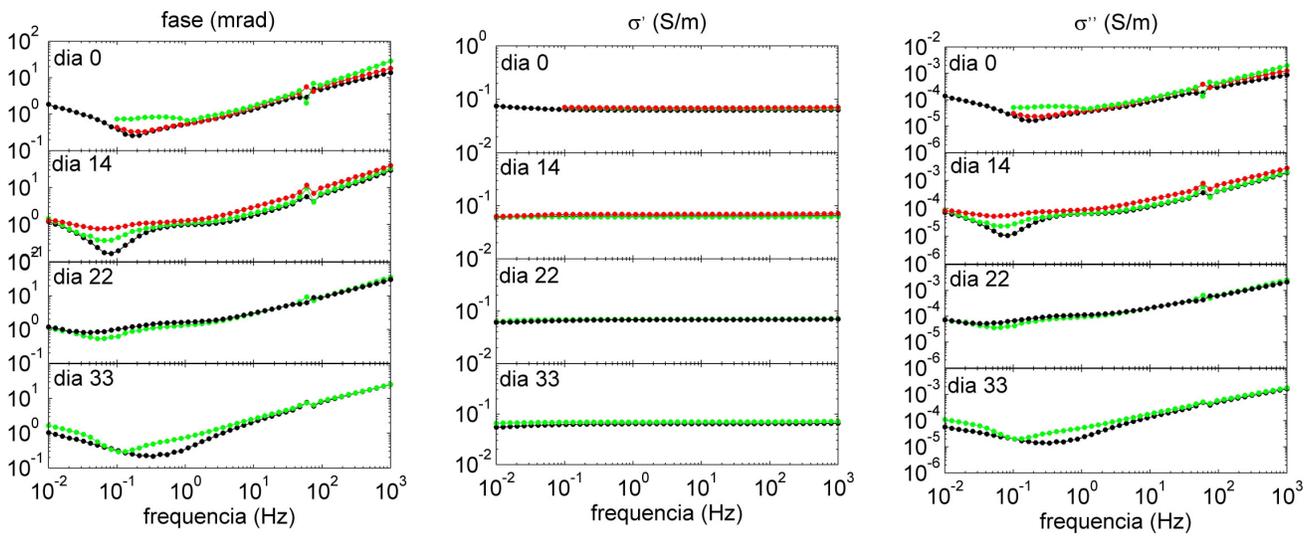
**Figura 6:** Medições SIP das réplicas das amostras contendo 5% de montmorilonita e 5% de tolueno.



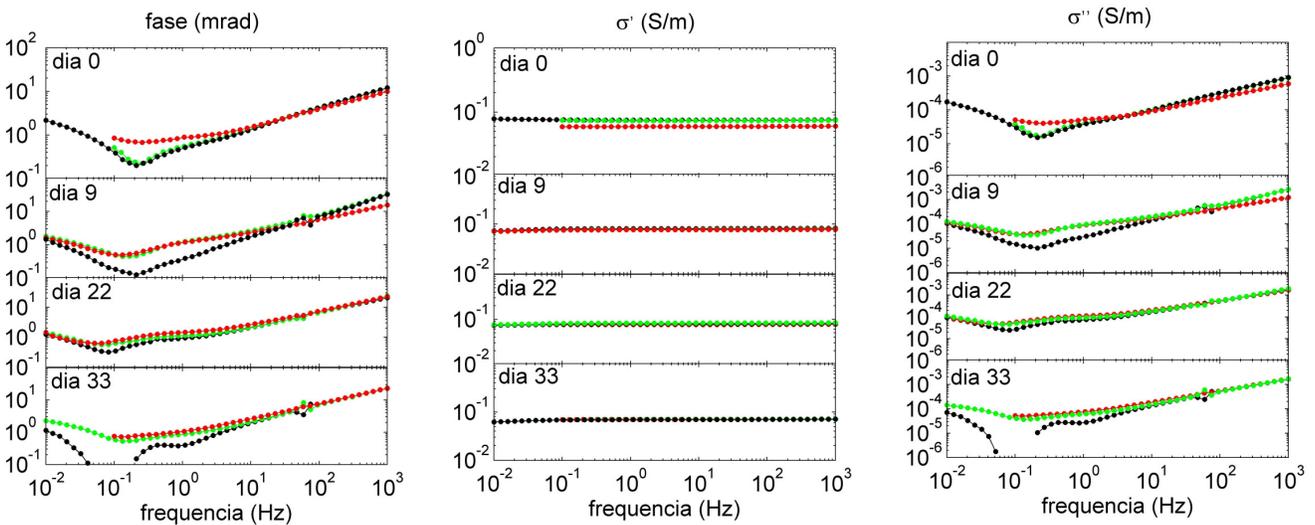
**Figura 7:** Medições SIP das réplicas das amostras contendo 5% de montmorilonita e 10% de tolueno.



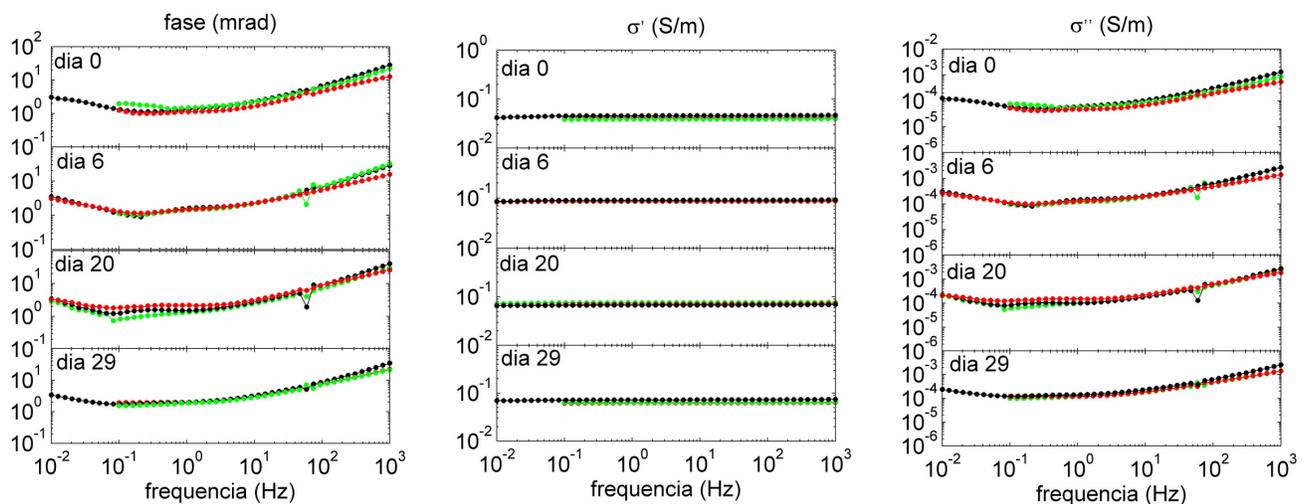
**Figura 8:** Medições SIP das réplicas das amostras contendo 5% de montmorilonita e 20% de tolueno.



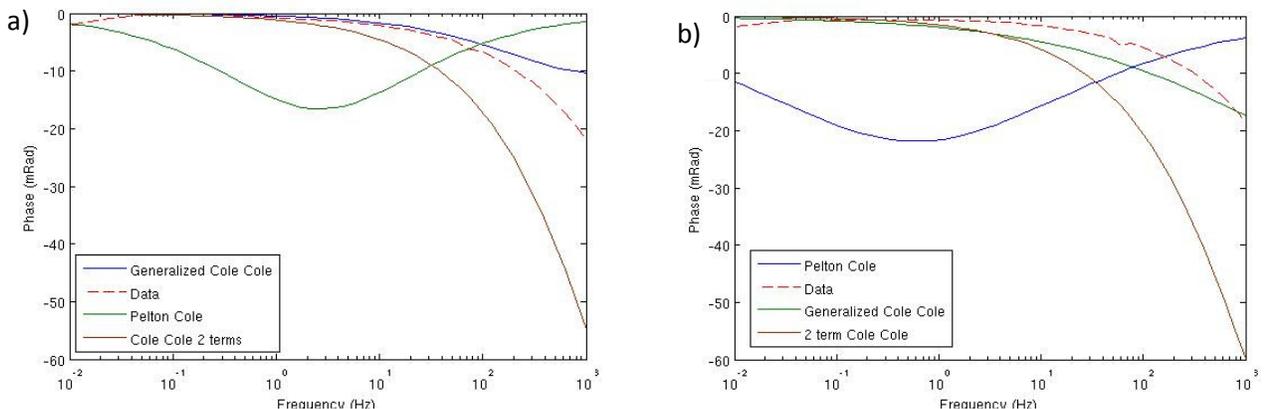
**Figura 9:** Medições SIP das réplicas das amostras contendo 10% de montmorilonita e 5% de tolueno.



**Figura 10:** Medições SIP das réplicas das amostras contendo 10% de montmorilonita e 10% de tolueno.

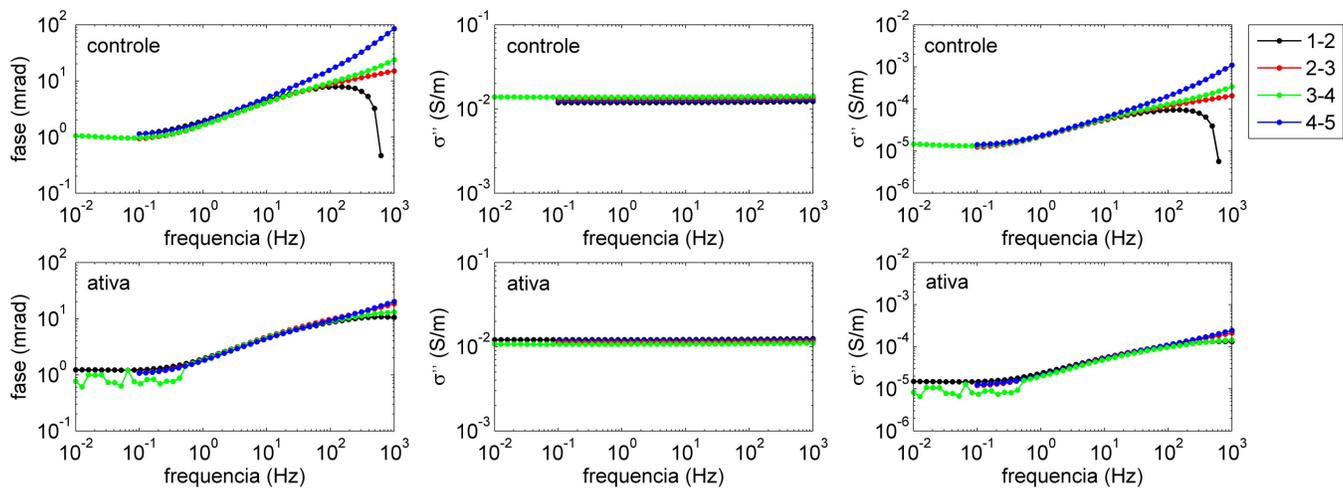


**Figura 11:** Medições SIP das réplicas das amostras contendo 10% de montmorilonita e 20% de tolueno.

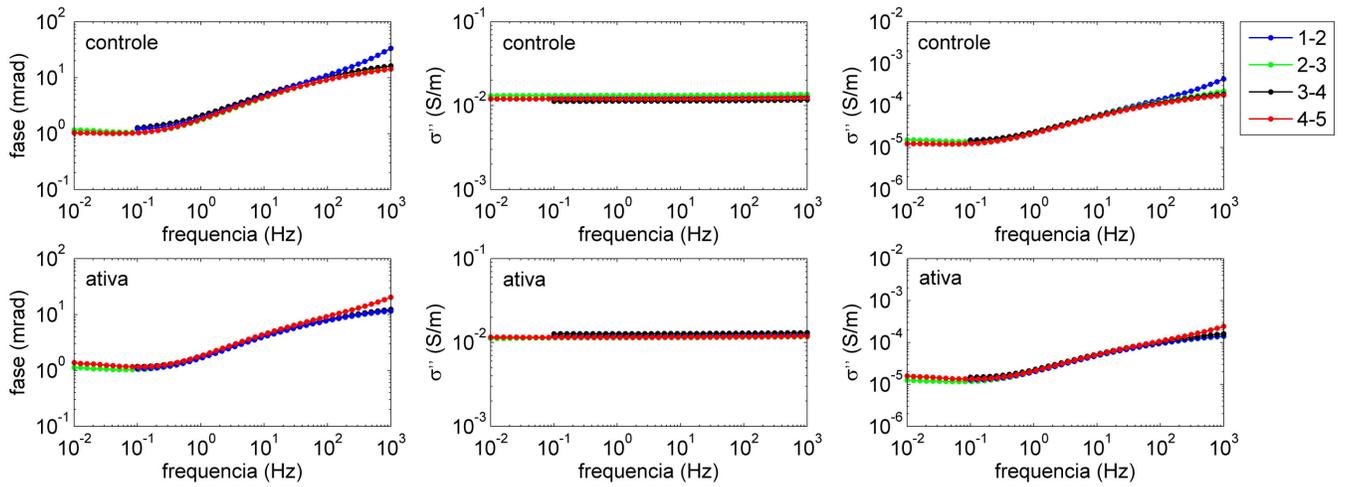


**Figura 12:** Ajuste dos dados SIP por modelos Cole-Cole das amostra com 5% de montmorilonita não contaminada, medidos no estágio a) inicial e b) final (cortesia do Prof. Dr. Dimitrios Ntarlagiannis).

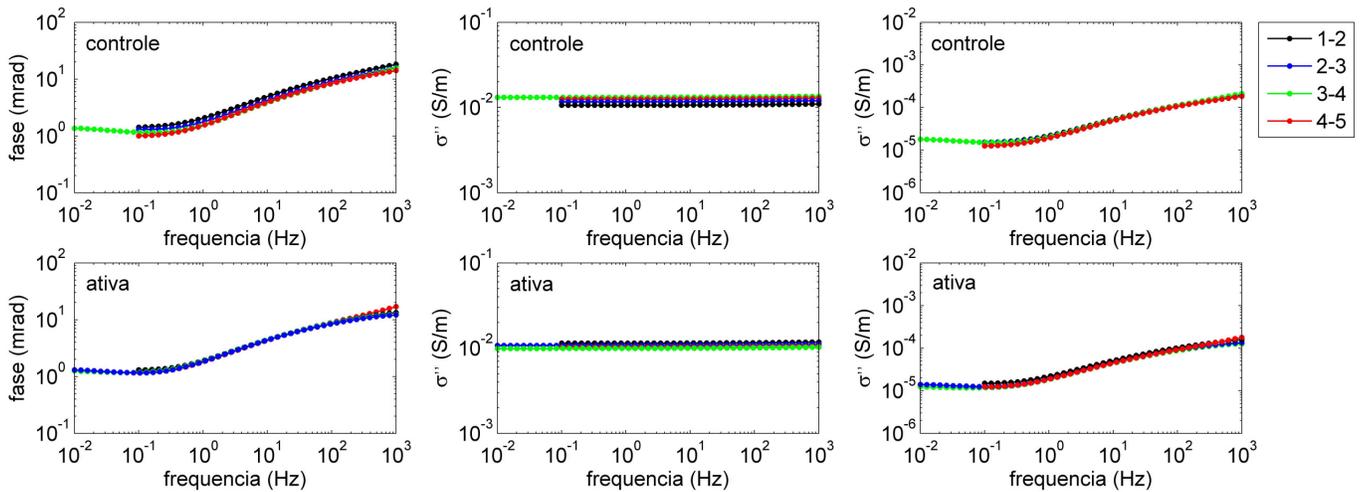
### 6 ESPOSTA SIP DA BIODEGRADAÇÃO INDUZIDA EM AMOSTRAS ARGILASAS CONTAMINADAS POR TOLUENO



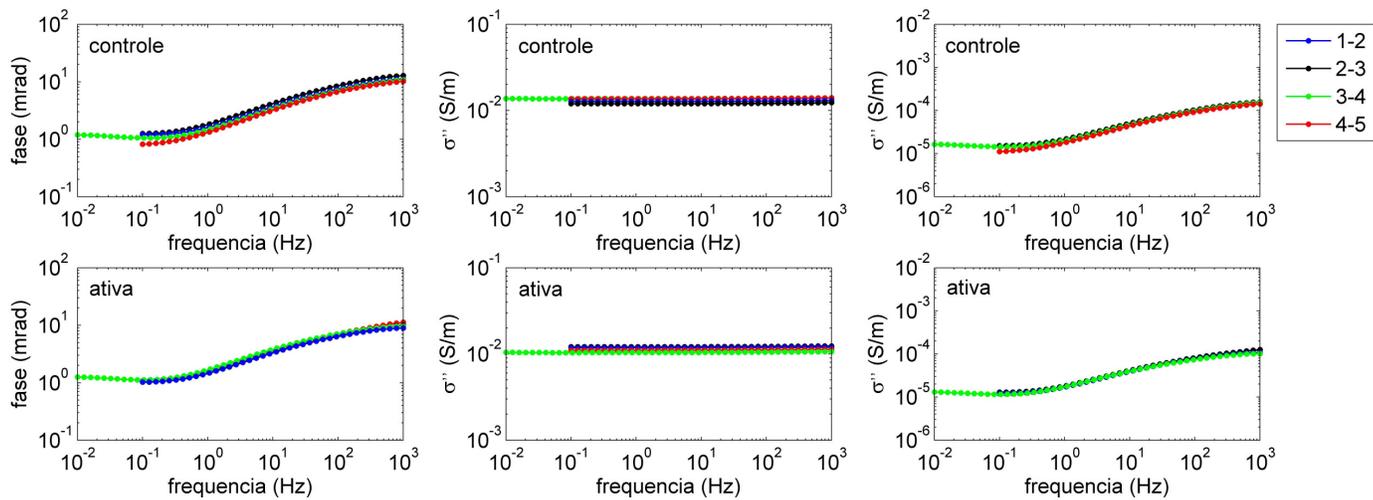
**Figura 13:** Medições SIP das réplicas das amostras da coluna de controle e ativa, durante o 1º mês de monitoramento (dia 0). As linhas preta, azul, verde e vermelha representam as medições utilizando o par de eletrodos de potencial 1-2, 2-3, 3-4 e 4-5, respectivamente.



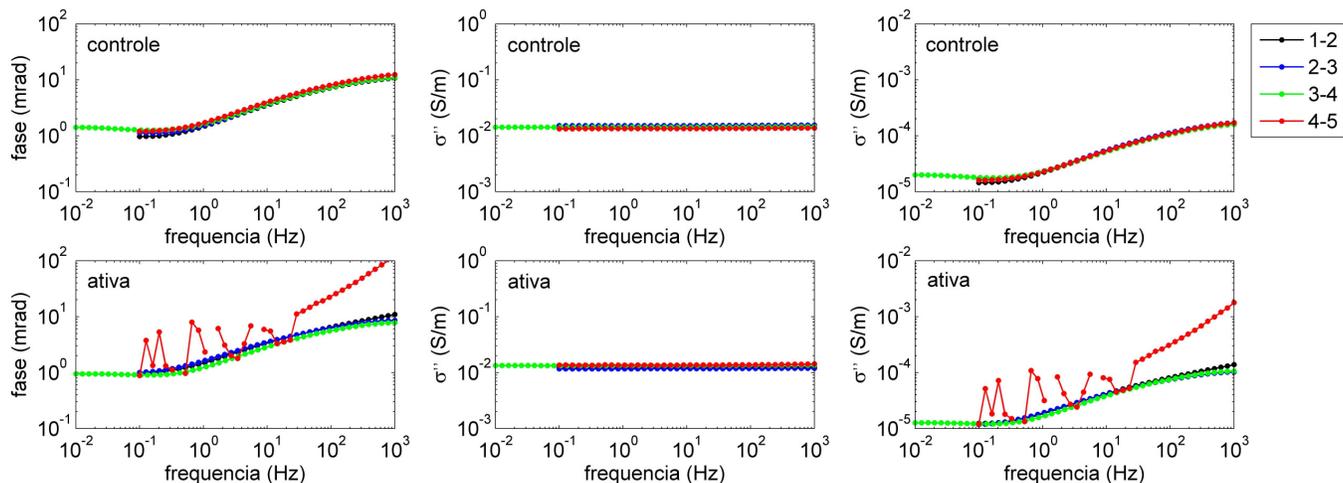
**Figura 14:** Medições SIP das réplicas das amostras da coluna de controle e ativa, durante o 1º mês de monitoramento (dia 11). As linhas preta, azul, verde e vermelha representam as medições utilizando o par de eletrodos de potencial 1-2, 2-3, 3-4 e 4-5, respectivamente.



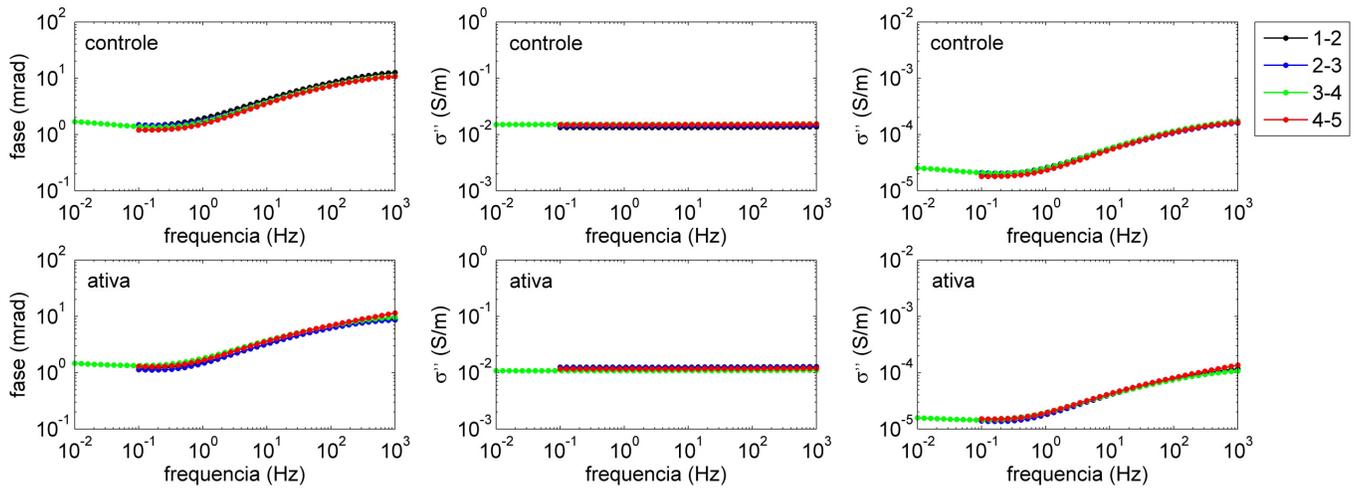
**Figura 15:** Medições SIP das réplicas das amostras da coluna de controle e ativa, durante o 1º mês de monitoramento (dia 20). As linhas preta, azul, verde e vermelha representam as medições utilizando o par de eletrodos de potencial 1-2, 2-3, 3-4 e 4-5, respectivamente.



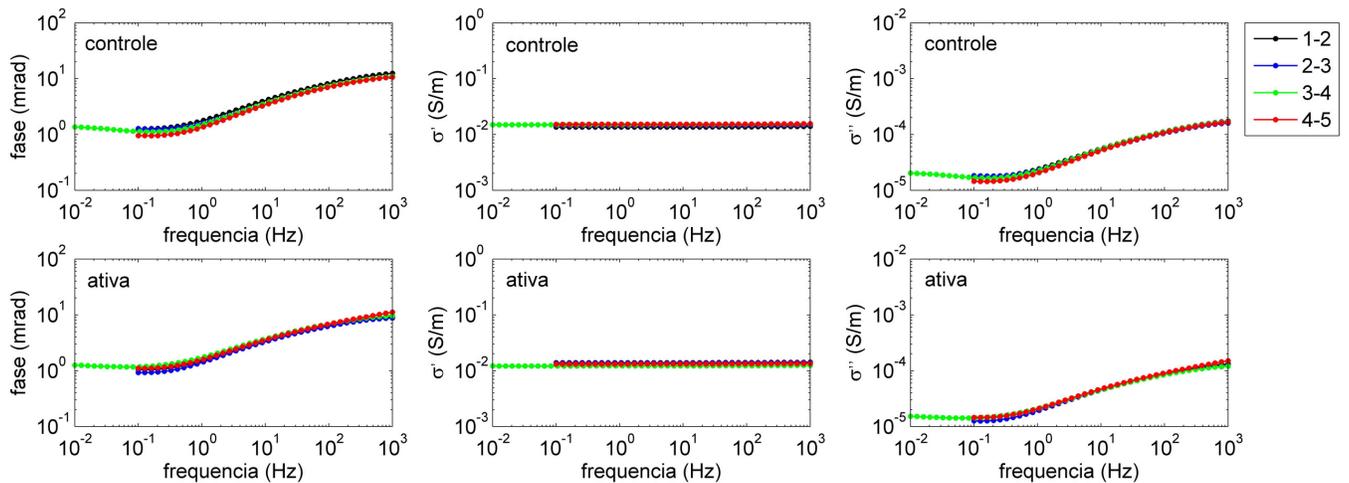
**Figura 16:** Medições SIP das réplicas das amostras da coluna de controle e ativa, durante o 2<sup>o</sup> mês de monitoramento (dia 36). As linhas preta, azul, verde e vermelha representam as medições utilizando o par de eletrodos de potencial 1-2, 2-3, 3-4 e 4-5, respectivamente.



**Figura 17:** Medições SIP das réplicas das amostras da coluna de controle e ativa, durante o 3<sup>o</sup> mês de monitoramento. As linhas preta, azul, verde e vermelha representam as medições utilizando o par de eletrodos de potencial 1-2, 2-3, 3-4 e 4-5, respectivamente.

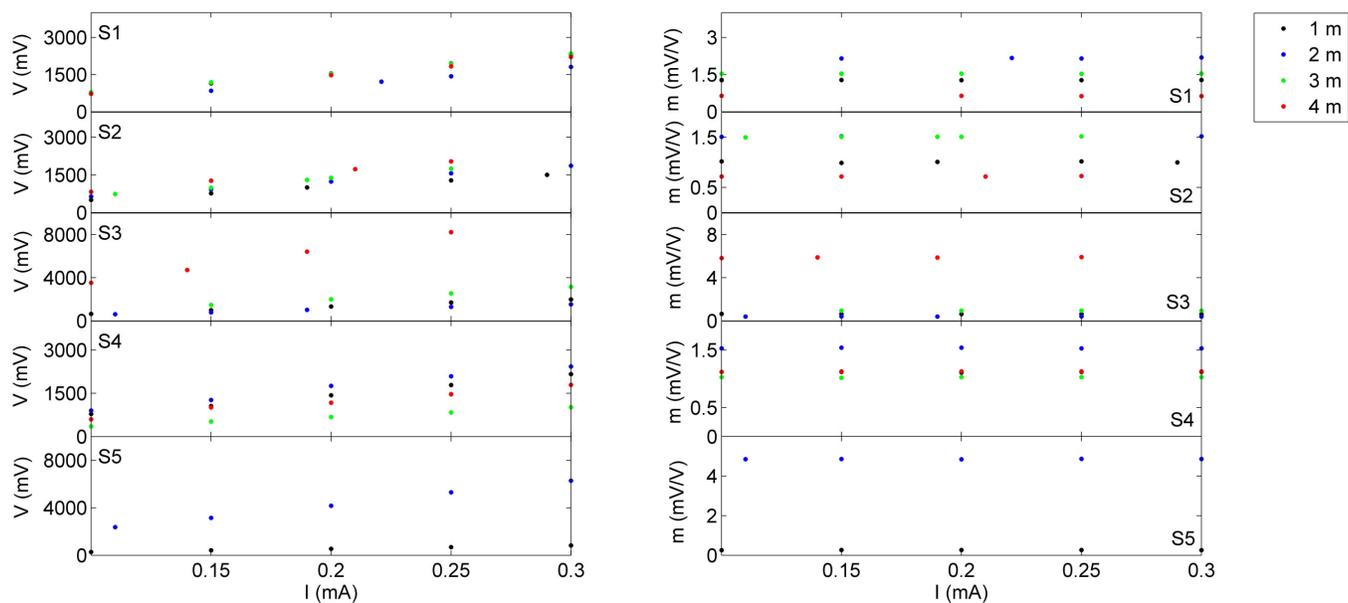


**Figura 18:** Medições SIP das réplicas das amostras da coluna de controle e ativa, durante o 4<sup>o</sup> mês de monitoramento. As linhas preta, azul, verde e vermelha representam as medições utilizando o par de eletrodos de potencial 1-2, 2-3, 3-4 e 4-5, respectivamente.



**Figura 19:** Medições SIP das réplicas das amostras da coluna de controle e ativa, durante o 5<sup>o</sup> mês de monitoramento. As linhas preta, azul, verde e vermelha representam as medições utilizando o par de eletrodos de potencial 1-2, 2-3, 3-4 e 4-5, respectivamente.

## 7 INVESTIGAÇÃO GEOFÍSICA EM UMA ÁREA CONTAMINADA POR HIDROCARBONETOS



**Figura 20:** Variação do potencial elétrico e cargabilidade em função da corrente elétrica aplicada das amostras coletadas na indústria química S1 – S5. As linhas preta, azul, verde e vermelha representam as amostras coletadas nas profundidades de 1, 2, 3 e 4 m, respectivamente.