Universidade de São Paulo - USP
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - IAG
Curso de Pós-Graduação em Geofísica

TESE DE DOUTORADO

O sinal de potencial espontâneo em investigações ambientais: fatores que condicionam a amplitude de uma anomalia

SERGIO JUNIOR DA SILVA FACHIN

São Paulo, SP – Brasil

15 de junho de 2012

Universidade de São Paulo - USP
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - IAG
Curso de Pós-Graduação em Geofísica

Tese de Doutorado

O sinal de potencial espontâneo em
investigações ambientais: fatores que
condicionam a amplitude de uma anomalia

por

Sergio Junior da Silva Fachin

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geofísica, do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências - Área: Geofísica.

São Paulo, SP – Brasil

15 de junho de 2012

Universidade de São Paulo - USP

Instituto de Astronomia Geofísica e Ciências Atmosféricas - IAG

Programa de Pós-Graduação em Geofísica

Tese de Doutorado

O sinal de potencial espontâneo em
investigações ambientais: fatores que
condicionam a amplitude de uma anomalia

por

Sergio Junior da Silva Fachin

Comissão Examinadora

_____	Prof. Dr. Carlos A. Mendonça - Orientador/IAG-USP
_____	Prof.
_____	Prof.
_____	Prof.
_____	Prof.

Data de defesa:

Love reign o'er me - The Who

Agradecimentos

Tenho a minha gratidão à pessoas, que tiveram importância, no desenvolvimento deste trabalho e citar a todos seria impossível para mim mas algumas foram fundamentais: Nilton Silva, pelo apoio e amizade; Guilherme Novaes pelo auxílio nos trabalhos do experimento e em campo; Suzan Vasconcelos, pelo apoio nos trabalhos de campo; Eduardo L. Abreu pelo apoio nos trabalhos de campo e na inversão de dados; À Andréa T. Ustra pela leitura e revisão da tese; Aos técnicos Ernande C. Santos e Marcelos Stangari na realização dos trabalhos de campo e no experimento em laboratório; A Seção de Ferramentaria/Mecânica do IAG-USP (Iran Godoi, Reinaldo e “Zé Bi”); Ao pesquisador Andre Revil pela colaboração e importantes contribuições científicas; Agradeço ao Prof. Dr. Francisco Hiodo pelas discussões sobre instrumentação geofísica; Ao Prof. Dr. Carlos A. Mendonça pela orientação no decorrer de toda pesquisa.

Agradeço à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2007/05829-2 e FAPESP 2009/16948-8) pelo apoio financeiro concedido durante todo o curso da pesquisa.

Agradeço ao IAG/USP e ao Departamento de Geofísica pelo apoio e assistência ao durante toda pesquisa.

Agradeço à Prefeitura Municipal de Novo Horizonte - SP e a Diretoria de Meio Ambiente local, representados pela diretora Elisabete Baleiro e aos funcionários Sergio e Leandro, pela autorização e apoio em desenvolver os estudos na área do Aterro do Taquaral.

À EMAE-Estação Pedreira pelo apoio cedido nos trabalhos desenvolvidos no experimento.

Agradeço aos proprietários da Chácara Estiva, “Seo Joanin” e a sua esposa, por sempre nos ter recebido em sua propriedade com toda a gentileza.

Agradeço à todos os amigos que fiz ao longo desses anos. Todos vocês estiveram e sempre estarão comigo em minhas lembranças.

As minhas amigas Mary Lucia, Samanta Zochi, Maria Beatriz (Bia) e Carolina de S. M. Figueiró pelas ótimas viagens que fizemos nestes anos recentes. Ótimas lembranças que ficarão para sempre.

Agradeço à Isis S. Pernomian pelas nossas conversas, passeios e pela amizade incondicional.

Agradeço à toda Família Sena Madureira Figueiró, representada pelos Sr. Luiz David e Sra. Maria Augusta, por sempre ter me acolhido com muito carinho em sua casa.

Agradeço à todos meus primos, tios e avós que incentivaram e incentivam, com muito amor, nessa minha vida como pessoa e como profissional.

Agradeço e dedico este trabalho aos meus pais, Sergio e Benedita, e aos meus irmãos Jean Marcel, Fernanda e Marcos Phelipe por todo amor, carinho, respeito e incentivo para que eu me tornasse o que sou hoje. A família é o que há de mais importante nesta vida.

Obrigado à todos.

Resumo

Anomalias de potencial espontâneo com amplitudes de dezenas a centenas de milivolts são observadas em plumas de contaminação apesar de não serem explicadas por modelos de geobateria normalmente utilizados na geofísica de exploração. Modelos recentemente propostos, denominados de biogeobateria, assumem que estruturas orgânicas produzidas por microorganismos assumem a função de condução eletrônica que os minerais condutivos exercem no modelo clássico de geobateria. O modelo de biogeobateria, por outro lado, se assemelha com o que se denomina sistemas bioeletroquímicos ou células de combustível microbianas em áreas da biotecnologia (bioenergia). O presente trabalho explora esta semelhança para desenvolver um experimento de laboratório que utiliza um sistema bioeletroquímico como modelo análogo de biogeobateria para mostrar que este modelo é capaz de explicar o sinal de potencial espontâneo observado em campo. Os resultados experimentais e de modelagem numérica mostram que a amplitude do potencial elétrico depende: da área do catodo, da resistência interna da biogeobateria, da existência de um fluxo adicional de cátions do anodo para o catodo, da resistividade elétrica do meio e da separação do anodo com o catodo. Os resultados experimentais mostraram-se compatíveis com observações de campo obtidas na caracterização hidrogeofísica de uma pluma de contaminação, proveniente de um aterro de resíduos (lixão). A pluma de contaminação se estende por dois níveis em profundidade, comprometendo a qualidade do aquífero livre e certamente do aquífero confinado. A anomalia de potencial espontâneo alcança amplitude de -70 mV sobre o aquífero livre, sendo praticamente desprezível sobre o aquífero confinado, tal como se observa em laboratório em modelos correspondentes. O experimento com biogeobateria mostra também que as reações químicas desencadeadas no anodo oxidam o substrato orgânico, reduzindo a demanda química de oxigênio em 10 % no experimento considerado. Este resultado mostra que sinais de potencial espontâneo em áreas contaminadas podem ser considerados como indicativos de processos oxidativos ocorrendo em um substrato orgânico sendo, pois, de relevância para o reconhecimento de processos de atenuação natural em terrenos com contaminantes orgânicos.

Abstract

Self-potential anomalies with amplitudes of tens to hundreds of millivolts are observed in contaminated plumes despite not fully explained by geobattery models commonly used in geophysical exploration. Recently proposed models, termed as biogeobattery, assume that organic structures produced by microorganisms act as electronic conductors, as it is done by conductive minerals in standard geobattery models. The biogeobattery model in addition resembles what is termed as bioelectrochemical system or microbial fuel cell in fields of the research in biotechnology (bioenergy). This study explores this similarity to develop a laboratory experiment using a bioelectrochemical system as an analog model for a biogeobattery, to show that this model is able to explain the spontaneous potential signals observed in many geophysical surveys over contaminated sites. Experimental and modeling results show that the amplitude of the electric potential from a biogeobattery depends on: the area of the cathode, its internal resistance, the existence of an additional flow of cations (from the anode to the cathode), the electrical resistivity of the medium and the separation of anode to the cathode. In general, the experimental results were compatible with field observations at a contamination plume produced by a landfill. The contamination plume extends over two levels deep, degrading the quality of the unconfined and confined aquifers. The amplitude of the self-potential anomaly reaches -70 mV over the unconfined aquifer and is negligible over the confined aquifer, as observed in the corresponding models of the laboratory experiment. The biogeobattery experiment also shows that chemical reactions at the system anode were able to oxidize the organic substrate, reducing in 10% its chemical oxygen demand. This result shows that self-potential signals in contaminated areas can be regarded as indicative of oxidative processes taking of buried organic matter and, as such, a proxy of biodegradation processes leading to natural attenuation of organic contaminants.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice	ix
Índice de Tabelas	xiii
Índice de Figuras	xv
Introdução	1
Capítulo 1 Métodos	7
1.1 Contaminação por aterros de resíduos	7
1.1.1 O potencial redox e ambientes redox	9
1.1.2 Potencial redox	11
1.2 Método do Potencial Espontâneo (PE)	12
1.2.1 Modelo de geobateria	13
1.2.2 Modelo de biogeobateria	13
1.2.3 Aquisição de dados	17
1.2.4 Eletrodos não-polarizáveis	18
1.2.5 Fontes de ruído no sinal de PE	20
1.2.6 Modos de aquisição em campo	20
1.2.7 Modelagem de dados de PE	21
1.3 Método da Eletrorresistividade (ER)	23
1.3.1 Princípios físicos	23
1.3.2 Propriedades elétricas dos materiais geológicos	26
1.3.3 Aquisição de dados	26
1.3.4 Apresentação e interpretação dos dados	29
1.3.5 Sistema multi-eletrodos	30
1.3.6 Seção de resistividade	32

1.4	Método Eletromagnético Indutivo (EMI)	35
1.4.1	Princípios físicos	35
1.4.2	Aquisição de dados	37
Capítulo 2	Estudos geofísicos no Aterro do Taquaral	39
2.1	Aterro do Taquaral, Novo Horizonte-SP	40
2.2	Geologia Local	44
2.3	Levantamentos geofísicos	44
2.3.1	Mapeamento de condutividade elétrica (EMI)	45
2.3.2	Sondagem Elétrica Vertical (SEV)	49
2.3.3	Levantamento de potencial espontâneo (malha)	54
2.3.4	Tomografia elétrica 2D	59
2.3.5	Levantamento de potencial espontâneo (perfil)	65
2.4	Análise dos resultados	67
Capítulo 3	O potencial elétrico gerado por um sistema análogo de biogeobateria	69
3.1	Considerações gerais	69
3.2	Aspectos construtivos do aparato	70
3.3	Análises do material no tanque	72
3.3.1	Medidas de pH e Eh	72
3.3.2	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	73
3.4	Curvas de polarização	74
3.5	Potencial elétrico gerado por uma biogeobateria	77
3.6	Correntes primária e secundária	80
3.7	Modelagem numérica	81
3.8	Análise dos resultados	83
Capítulo 4	Conclusão	85
Apêndice A	Construção de eletrodos não-polarizáveis (Eletrodo Pe- tiau)	89
Apêndice B	Sistemas bioeletroquímicos	95
B.1	Aspectos gerais	95
B.2	Elementos de uma MFC	97

B.3	Curvas de polarização	100
Apêndice C	Modelo de resistividade para o tanque	103
C.1	Aquisição de dados	103
C.2	Inversão 1D	107
C.3	Inversão 2D	109
C.4	Análise dos Resultados	111
Anexo I	Artigo científico - GEOPHYSICS	113
Anexo II	Trabalhos publicados em congressos científicos	115
	Referências bibliográficas	117

Índice de Tabelas

1.1	Frequência e profundidade de investigação em levantamentos EMI (EM-34, Geonics Limited), com orientação de bobinas nos modos HCP e VCP.	38
2.1	Dados técnicos dos poços de monitoramento instalados no entorno do aterro de resíduos.	49
B.1	Exemplos de bactérias comumente utilizadas em MFCs em relação ao seu metabolismo.	99

Índice de Figuras

1.1	Esquema de uma fonte primária de contaminação: a disposição inadequada de resíduos no solo e subsequente biodegradação gera uma pluma de contaminação, contrastante com o meio não contaminado. Uma pluma de contaminação pode ser detectada por métodos diretos (poços) e indiretos (métodos geofísicos) de investigação. Figura adaptada de de Arora et al. (2007).	8
1.2	Zonas redox em uma pluma de contaminação: zona de metanogênese, redução do sulfato, redução do ferro, redução do manganês, redução do nitrato (denitrificação) e redução do oxigênio (zona aeróbia). Adaptada de Christensen et al. (2001).	10
1.3	Modelo de geobateria: a) Anomalia negativa de potencial espontâneo associada a corpo mineral condutivo; b) a parte superior do corpo mineral funciona como catodo, a parte inferior como anodo.	14
1.4	Modelo de biogeobateria em biofilme desenvolvido na interface da zona saturada (com material orgânico dissolvido) com a zona saturada. A variação abrupta do potencial redox na interface favorece a deposição de minerais condutivos e, com isto, a transferência de elétrons. Adaptado de Naudet e Revil (2005).	15
1.5	Imagem de microscopia eletrônica mostrando organização em trama de nanofios, produzidos por bactéria <i>Shewanella oneidensis</i> . Figura extraída de Revil et al. (2010).	16
1.6	Condução de elétrons no esquema de biogeobateria: reações anódicas envolvendo a oxidação de substrato orgânico são acopladas com reações catódicas de redução do oxigênio ou nitrato. O modelo assume que a transferência de elétrons seria realizada a) por estruturas orgânicas condutivas (tipo pilus) em conexão com minerais metálicos ou b) apenas por estruturas orgânicas formando uma malha condutiva. Adaptado de Revil et al. (2010).	17

1.7	Aquisição de dados de potencial espontâneo: a) Par de eletrodos não-polarizáveis enterrados no solo e conectados a um voltímetro de alta impedância. Um eletrodo faz a função de estação base, o outro, denominado <i>eletrodo itinerante</i> , mede o potencial ao longo do perfil; b) Erros de medida são estimados por meio do monitoramento do sinal por alguns minutos e determinando a média e desvio padrão das medidas. Na interpretação quantitativa, os dados são utilizados para determinar a distribuição de corrente que gera a anomalia; c) Esquema construtivo de um eletrodo não-polarizável: o contato com o solo é feito através de um meio poroso (cerâmica ou madeira), com elemento metálico em contato com solução eletrolítica do mesmo sal. Figura adaptada de Revil et al. (2010).	18
1.8	Desenho esquemático de eletrodos não-polarizáveis: a) Eletrodo do tipo Cu/CuSO ₄ ; b) Eletrodo do tipo Pb/PbCl ₂ , também conhecido como <i>Eletrodo Petiau</i> (Petiau, 2000).	19
1.9	Fluxo de corrente elétrica a partir de um eletrodo de corrente A na superfície e o eletrodo de corrente B considerado no infinito. Adaptado de Telford et al. (1990).	24
1.10	Arranjo de quatro eletrodos para medida da diferença de potencial elétrico entre os eletrodos M e N, em resposta à injeção de corrente nos eletrodos A e B. Figura adaptada de Telford et al. (1990).	25
1.11	Técnicas de aquisição de dados de eletrorresistividade (ER) mostrando a relação da configuração dos eletrodos na superfície do terreno e níveis em profundidade na representação dos valores de resistividade aparente no formato de pseudo-seção: a) Técnica do caminhamento elétrico (CE), utilizada para investigar variações laterais de resistividade elétrica; b) Técnica da sondagem elétrica vertical (SEV), utilizada para investigar variações verticais de resistividade elétrica.	28
1.12	Tipos de arranjos de eletrodos e fatores geométricos, K , correspondentes. O espaçamento entre eletrodos é definido por a e n corresponde ao nível investigado em profundidade.	29
1.13	Modo de representação gráfica de uma pseudo-seção de resistividade elétrica aparente para o arranjo dipolo-dipolo.	30

1.14	Levantamento de resistividade elétrica com equipamento multi-eletrodo: disposição de eletrodos no solo e cabo de conexão com a caixa de comutação. A comutação dos pares de eletrodos (corrente e potencial) é previamente programada e executada automaticamente pelo resistivímetro.	31
1.15	Fluxo de corrente induzido por uma bobina transmissora Tx e fluxo magnético captado por uma bobina receptora Rx.	35
1.16	Modo de aquisição de dados com sistemas eletromagnéticos indutivos (EMI): a) Modo de aquisição HCP, no qual as bobinas são posicionadas na horizontal; b) Modo de aquisição VCP, as bobinas são posicionadas na vertical. Figura adaptada de McNeill (1980a).	37
2.1	Aterro do Taquaral (contorno em vermelho). Área coberta por levantamentos geofísicos (contorno amarelo). Área de preservação ambiental (branco). Nascente (estrela) e sede da Chácara Estiva (quadrado vermelho). Poços de monitoramento (IPT, 2007) PM-1, 2, 3 e 4 na área do aterro (círculos amarelos) e poço tubular profundo na sede do DAEE (círculo vermelho). Imagem (Google Earth) de 2011.	41
2.2	Área do aterro do Taquaral (vermelho) em fotos aéreas de 1962, 1979, 1988, 2000, 2006 e 2011. Nota-se a expansão do município após a construção da SP-304 e crescimento da área do aterro de resíduos. Na área com levantamento geofísicos (amarelo) apenas atividades agrícolas são observadas nas fotos. Fotos da BASE Aerofotogrametria e Projetos S.A, exceto foto de 2011 obtida no Google Earth.	43
2.3	Dependência dos dados de condutividade elétrica aparente (EM-34) com a altitude. a) Modo VCP (plano da bobina na vertical) e b): Modo HCP (plano na horizontal). Ajustes de retas (coeficientes a e b tais que $y = ax + b$) por mínimos quadrados (vermelho) e robusto (azul). Ajuste robusto ignora dados fora de uma tendência principal e fornece coeficientes mais representativos.	46
2.4	Mapa de condutividade elétrica aparente no modo HCP obtido a partir do ajuste da reta.	47
2.5	Mapa de condutividade elétrica residual aparente no modo VCP obtido a partir do ajuste da reta.	48

2.6	Localização das sondagens elétricas verticais (triângulo amarelo) juntamente com a posição dos poço de monitoramento (círculos amarelos) na área do aterro, o poço localizado no DAEE (círculo vermelho), nascente (estrela amarela) e a Chácara Estiva (quadrado vermelho).	50
2.7	Sondagem elétrica Vertical (SEV-2), nas proximidades do poço de monitoramento PM-4. Modelo de resistividade com 4 camadas (C) obtido pelo ajuste da curva modelada (vermelho) e pontos medidos em campo (curva em preto). Valores de resistividade (Rho, em Ω m), espessura da camada (E, em metros) e profundidade (P, em metros) na tabela.	51
2.8	Sondagem elétrica Vertical (SEV-1), situada a jusante da área de aterro. Modelo de resistividade com 3 camadas (C) obtido pelo ajuste da curva modelada (vermelho) e pontos medidos em campo (curva em preto). Valores de resistividade (Rho, em Ω m), espessura da camada (E, metros) e profundidade (P, metros) na tabela.	52
2.9	Sondagem elétrica Vertical (SEV-1), situada próximo a nascente, aos fundos da Chácara Estiva. Modelo de resistividade com 3 camadas (C) obtido pelo ajuste da curva modelada (vermelho) e pontos medidos em campo (curva em preto). Valores de resistividade (Rho, em Ω m), espessura da camada (E, em metros) e profundidade (P, em metros) na tabela.	53
2.10	Imagem aérea da área de estudos ilustrando a disposição dos 36 perfis (círculos vermelhos) e a posição do eletrodo de REF (circulo amarelo). A imagem ilustra também a posição do perfil P (círculos brancos) e a posição do eletrodo REF para a (quadrado amarelo).	55
2.11	Procedimento de processamento das medidas tomadas: a) Faz-se a primeira corrida de medidas ao longo do perfil. b) Procedimento de repetição das medidas no perfil; c) Seleção dos intervalos nos patamares correspondentes a cada par de eletrodos para o calculo da média, erro e desvio padrão; d) Plotagem da primeira corrida e sua repetição; e) Correção dos dados referente ao eletrodo REF.	57

2.12	Mapa de distribuição do sinal de PE na área da Chácara Estiva. Próximo a área do Aterro do Taquaral, o sinal de PE observado é estritamente negativo (pico máximo de -70 mV. O sinal de PE tende a ficar positivo ao se distanciar da área do aterro.	58
2.13	Disposição das linhas P (círculos em azul) e Q (círculos em roxo) de resistividade 2D adquiridas na área da Chácara Estiva. A Linha P foi adquirida com os arranjos wenner e schlumberger (1121) pontos) e teve 275 m de comprimento, espaçamento entre eletrodos de 5 m. A Linha Q foi levantada com o arranjo schlumberger, 275 m de comprimento, espaçamento entre eletrodos de 5 m, com um total de 663 pontos investigados.	60
2.14	Resistivímetro Super Sting R1/IP (a): I) módulo de controle; II) módulo de comutação de eletrodos (<i>switch box</i>) e III) cabos que conectam o resistivímetro com o módulo de comutação e os eletrodos metálicos ao longo do perfil. Conexão do eletrodo metálico com o cabo ao longo do perfil (b).	61
2.15	Seção de resistividade da Linha P: a) Ajuste aos dados medidos pelos valores calculados a partir do modelo de resistividade; b) modelo de sensibilidade; c) modelo de resistividade obtido com a inversão de dados; d) modelo interpretativo baseado na seção de resistividade e informações anteriores, identificando duas zonas condutivas tendo valores médios de $10 \Omega \text{ m}$ (contornos em linhas tracejadas) situada no aquífero livre (AL) mais próximo a superfície, uma camada interpretada como aquitarde (AQ) que confina um segundo aquífero mais profundo (AC).	63
2.16	Seção de resistividade da Linha P: a) Ajuste aos dados medidos pelos valores calculados a partir do modelo de resistividade; b) modelo de sensibilidade; c) modelo de resistividade obtido com a inversão de dados; d) modelo interpretativo baseado na seção de resistividade e informações de poço, identificando um aquífero livre (AL) mais próximo a superfície e um aquífero confinado (AC) mais profundo.	64

2.17	Resultado do sinal de PE sobre a Linha P: a) Ajuste dos dados de potencial espontâneo e elevação do terreno, em vermelho ilustra o ajuste obtido com regressão robusta mostrando um melhor ajuste se comparado com o mínimos quadrados (reta em azul); b) Perfil de PE realizado sobre a linha P de resistividade, marcando três intervalos (I, II e III) para o sinal de PE observado.	66
3.1	Tanque para modelagem com biogeobateria: a) tanque de acrílico com portas de acesso para a instalação de sensores (painel frontal) e suporte para colocação de eletrodos em superfície para medidas de potencial; b) eletrodos de grafite (19 cm ²) e adaptadores para conexão na parede do tanque.	71
3.2	Modelo para testes com biogeobateria simulando um aterro de resíduos, capeada com solo: a) esquema ilustrativo; b) aparato após a montagem. Camada capeadora (CC) composta por argila (até o dia 98) e camada orgânica (CO) composta por lodo de estação de tratamento (EMAE-Pedreira). Eletrodos A e D conectados a década resistiva (I).	72
3.3	Medidas de Eh (a e c) e pH (b e d) na superfície do tanque e em profundidade. Medidas de Eh marcam uma transição suave. Os valores de pH se comportam de forma abrupta em profundidade, marcando a interface entre as camadas.	74
3.4	Série temporal do potencial elétrico para determinação da curvas polarização e de potência. Potencial para cada resistor monitorado por 3 min. Série de medidas iniciando e terminando com resistor de 1 k Ω , para efeito de teste de repetibilidade.	75
3.5	Curvas de polarização (a) e de densidade potência (b) para sistema bioeletroquímico estabelecido entre os terminais A e D do tanque. Valores de densidade normalizados pela área formal do anodo (19 cm ²). Catodo com área de 19 cm ² até o dia 96 e de 38 cm ² após esta data. Após o dia 146, a camada capeadora de argila substituída por uma camada de areia.	77
3.6	Anomalias de potencial elétrico para resistores de 10 Ω , 100 Ω , 1 k Ω e 10 k Ω na biogeobateria desenvolvida nos terminais A e D. Valores para camada capeadora constituída por argila (cuvas em preto, dia 126 do experimento) e por camada de areia (vermelho, dia 328).	79

3.7	Potencial elétrico de maior amplitude ($10\ \Omega$ em AD). Curva em vermelho tendo areia como camada capeadora (dia 328) e uma corrente observada de $90.6\ \mu\text{A}$ (azul sólido) e $181.2\ \mu\text{A}$ para o perfil de PE reproduzida com o dobro de corrente (curva em azul tracejada).	80
3.8	Perfis de potencial elétrico calculados assumindo altos valores de resistividade (Modelo 1 e 2) para uma corrente em AD de $181.2\ \mu\text{A}$. Separação entre os eletrodos (Modelos 3 e 4). No Modelo 1 a resistividade da camada selante foi ajustada com valor de $20\ \Omega\text{m}$ e no Modelo 2 foi maior que $20\ \Omega\text{m}$. A separação entre os eletrodos AD aumentou no Modelo 4 (mais próximo a superfície do tanque) e no 3 manteve a configuração de 6.5 cm e 21.8 cm. O modelo 5 manteve a distância fixa para o eletrodo D e posicionou mais próximo a superfície o catodo (eletrodo A).	83
A.1	Desenho esquemático do eletrodo do tipo Pb/PbCl_2 contendo as dimensões e as partes que compõem o eletrodo. Adaptado de Petiau (2000).	90
A.2	Moinho de bolas construído para cominuir os sais de KCl e PbCl_2 . A estrutura do moinho é composto por um tubo de PVC, esferas de vidro, motor com ajuste de velocidade controlado. Aparato construído com o apoio da Seção de Ferramentaria/Mecânica do IAG-USP e o Laboratório de Instrumentação Geofísica do IAG-USP.	91
A.3	Eletrodos do tipo Pb/PbCl_2 construídos para o levantamento de campo: a) Peças que compõem o corpo do eletrodo: I) madeira torneada (base porosa); II) estrangulador e seu duto central com 1.5 mm de diâmetro; III) tampa do eletrodo onde há o borne metálico soldado junto ao fio de chumbo; IV) suporte que recebe a base de madeira e o elemento estrangulador; V) corpo principal do eletrodo em material PVC. b) Eletrodo após a montagem.	93

B.1	Desenho esquemático (sem escala) do funcionamento de uma MFC: um substrato (glicose) é oxidado no compartimento anódico em reações catalisadas por micro-organismos (bactérias). Esse processo gera, no anodo, elétrons (e^-), prótons (H^+) e gás carbônico (CO_2). Os elétrons são transferidos para o anodo através de “mediadores” (estruturas orgânicas celulares), representados pelos círculos vermelhos. Os prótons migram para o compartimento catódico e atravessam uma membrana permeável a prótons. O fluxo de elétrons, do anodo para o catodo, se dá por um circuito elétrico externo em série com um resistor. No catodo, elétrons e prótons reagem com o oxigênio formando água. Figura adaptada de Logan et al. (2006).	96
B.2	Configurações de dispositivos tipo MFC: A) dispositivo convencional com dois compartimentos, baseado no processo eletroquímico de ponte salina; B) sistema com dois compartimentos separados por uma membrana de troca catiônica; C) outra perspectiva do sistema visto em B, mostrando sistema de fluxo contínuo (matriz de grafite granular) realizando a função do anodo; D) esquema de MFC foto-heterotrófica que utilizam a luz solar como fonte de elétrons; E) MFC com um compartimento simples, onde o catodo (forma de tubo), é exposto ao oxigênio; F) Dispositivo de MFC composto por duas câmaras no formato de H, onde nesta configuração ambas as câmaras são de injeção de gás: uma com nitrogênio para manter condições anaeróbicas na câmara onde as bactérias crescem (anodo), e a outra câmara com ar para fornecer oxigênio ao catodo (Figura adaptada de Logan et al. (2006).	98
B.3	a) Curva de polarização; b) curva de potência de uma MFC. As curvas (linhas sólidas) são dados observados, as curvas tracejadas representam um conjunto de dados calculados que o efeito de um aumento da resistência ôhmica. O aumento da resistência ôhmica resultou em uma curva de polarização linear (linha pontilhada).	101

C.1	Esquema de conexão para medidas de resistência de transferência (base de dados para a tomografia elétrica). Corrente elétrica injetada em A (polo negativo) e D (polo positivo) e leitura de potencial nos eletrodos Pb/PbCl ₂ (superfície e poço). A corrente injetada em A e D é medida por um multímetro (modo de amperímetro, μ A) em série. Voltímetros potencial e corrente) conectados a um computador portátil. Fonte de corrente com ciclo ligado-desligado-reverso-desligado de 2 s e amplitude variável até 10 V.	104
C.2	Series temporais de corrente (a) e potencial (b) para determinação da resistência de transferência em uma estação de medida (no caso ST01). Dados de corrente e potencial em uma mesma janela de tempo são selecionados e apresentados no gráfico em c). A resistência de transferência é calculada por ajuste por mínimos quadrados, fornecendo, para a ST01, um valor de $R=0.7\pm0.09\ \Omega\text{ m}$	106
C.3	Modelo 1D do tanque: a) modelo de resistividade obtido com o mapeamento da função objeto pra um modelo de duas camadas; b) Ajuste dos dados (<i>cross-plot</i>) dos dados medidos e calculados a partir do modelo. Resultado obtido na pesquisa de Mestrado de Eduardo L. Abreu (Abreu, 2012).	108
C.4	Modelo de resistividade obtido por inversão dos dados de resistência de transferência. a) Ajustes dos dos dados referente aos eletrodos de potencial em superfície e corrente injetada pelo par de eletrodos AD e BC; b) modelo de resistividade elétrica para o tanque. Resultado obtido na pesquisa de Mestrado de Eduardo L. Abreu (Abreu, 2012).	110

Introdução

O método do potencial espontâneo (PE) é um método geoeletrico do tipo passivo, baseado em medidas de potenciais elétricos observados na superfície terrestre ou no interior de poços (Corwin, 1990). Estes potenciais ocorrem naturalmente e sua medição requer um par de eletrodos não-polarizáveis, conectados a um voltímetro com alta impedância de entrada. O potencial elétrico, assim medido, é concebido como sendo gerado por fontes de corrente existentes no substrato terrestre (Sill, 1983). Tais fontes originam-se em processos naturais que envolvem fluxos acoplados, nos quais gradientes de um potencial primário (pressão, temperatura ou eletroquímico) imprimem um fluxo de cargas elétricas no substrato. Ocorre, assim, uma polarização do meio e, conseqüentemente, um potencial elétrico mensurável em superfície. Segundo o mecanismo de fluxos acoplados, o potencial elétrico sustenta um fluxo secundário de corrente que persiste enquanto o fluxo primário estiver em vigor (Sill, 1983).

Os potenciais elétricos em processos de fluxo acoplado são denominados de acordo com a natureza do fluxo primário. Potenciais de origem eletrocinética são gerados quando o fluxo primário resultar de um gradiente de pressão que coloca a água subterrânea em movimento. Potenciais eletroquímicos são gerados quando houver gradientes de concentração no substrato, podendo dar origem ao potencial de difusão, de importância na perfilagem geofísica de poços (Mendonça et al., 2012), e potenciais associados a reações do tipo redox, de importância na prospecção mineral (Sato e Mooney, 1960; Goldie, 2002). O potencial de difusão é causado por gradientes de concentração iônica nos sais dissolvidos na água subterrânea. Potenciais de origem redox são gerados por gradientes na atividade eletrônica do meio, que criam locais com capacidade diferenciada de doar ou receber elétrons em reações químicas que alteram o estado de oxidação de seus reagentes. Sem sombra de dúvida, potenciais elétricos de origem eletrocinética e redox são os principais contribuintes do sinal de potencial espontâneo observado em estudos conduzidos em superfície (Jardani et al., 2006; Arora et al., 2007).

O potencial eletrocinético, por trazer informações sobre o fluxo da água subterrânea,

tem sido utilizado para mapear a direção de fluxo em aquíferos (Kulesa et al., 2003), percolação por diques de contenção ou reservatórios hídricos (Panthulu et al., 2001), exploração de recursos geotermiais (Corwin e Hoover, 1979; Revil e Pezard, 1998) e monitoramento de áreas vulcânicas (Finizola et al., 2006; Revil et al., 2011). Em aplicações de geotermia e de vulcanologia, por causa do transporte de água por hidrotermalismo, o sinal de PE é majoritariamente causado pelo movimento da água subterrânea, sendo assim considerado de origem eletrocinética (Revil e Pezard, 1998; Revil et al., 2011).

O sinal de PE de origem redox pode ser explicado por modelos de geobateria. Esse modelo foi inicialmente proposto nos anos de 1960 (Sato e Mooney, 1960) e, mais recentemente, aprimorado segundo fundamentos eletroquímicos (Bigalke e Grabner, 1997) e testado em experimentos em escala reduzida (Castermant et al., 2008). Mendonça (2008) propôs uma formulação geral para a interpretação das fontes de corrente associadas a potenciais elétricos associados a processos redox, com aplicação direta a problemas de exploração mineral e corrosão de material metálico enterrado (Castermant et al., 2008).

O modelo de geobateria basicamente assume a existência de um campo primário de natureza redox, associado a variações de atividade eletrônica causada pela concentração de oxigênio molecular (ou atmosférico) nos poros de solos e rochas. O ambiente oxidante nas porções mais rasas do substrato cria um gradiente termodinâmico favorável ao fluxo ascendente de elétrons. Em terrenos com minerais condutivos (grafita ou sulfetos, principalmente) este gradiente gera um fluxo ascendente de elétrons ao longo do material condutor. A parte superior do corpo mineralizado hospeda reações catódicas nas quais o oxigênio molecular (ou outro agente oxidante) é reduzido. A parte inferior, abaixo do nível freático, hospeda reações anódicas, nas quais minerais em formas reduzidas (sulfetos, por exemplo) são oxidados. As fontes de corrente associadas a este processo tem polaridade negativa nos locais com reações catódicas e polaridade positiva nos locais com reações anódicas. Reações anódicas e catódicas são denominadas reações eletroquímicas de meia-célula. No modelo de geobateria estas reações são acopladas pela presença de um condutor eletrônico que transporta elétrons de uma meia-célula para outra. Não se pode conceber, portanto, um mecanismo de geobateria sem a existência de um material com propriedades de condução eletrônica. Como discutiremos em seguida, reside aqui o principal desafio em se transpor modelos abióticos de geobateria para modelos de biogeobateria que exploramos no presente trabalho.

Tal como concebido por Sato e Mooney (1960) as reações de meia-célula não seriam catalisadas por enzimas produzidas por microorganismos e o elemento com condução eletrônica seria um corpo mineral com continuidade entre zonas oxidantes e redutoras. Sendo assim, todos os elementos do modelo de geobateria clássica são de natureza físico-química, abióticos por excelência. Um modelo matemático para o modelo de geobateria foi desenvolvido por Bigalke e Grabner (1997) utilizando fundamentos estritamente físico-químicos, assumindo uma aproximação linear para a equação de Butler-Volmer, que descreve macroscopicamente a transferência de elétrons entre a superfície de um eletrodo e a solução eletrolítica que o circunda.

Embora não previstas por modelos de geobaterias, anomalias expressivas de PE, da ordem de centenas de milivolts em alguns casos, tem sido observadas em áreas contaminadas com resíduos orgânicos (Naudet et al., 2003; Minsley et al., 2007b; Arora et al., 2007) ou resíduos de hidrocarbonetos em áreas industriais (Doherty et al., 2010). Explicações para a origem destas anomalias tem motivado pesquisas na área de geofísica rasa ou de biogeofísica, tal como esta área de estudo tem sido denominada (Atekwana e Atekwana, 2010).

Tendo como base modelos de geobateria aplicados na prospecção mineral, modelos de biogeobateria (Revil et al., 2010) e de células de combustível (Doherty et al., 2010) foram propostos. Em princípio, um melhor entendimento sobre a geração do sinal de PE pode contribuir para a caracterização de áreas contaminadas (plumas de contaminação ou depósitos primários de resíduos sólidos) utilizando metodologias não-intrusivas (geofísicas, principalmente). Tal como proposto pelos modelos de biogeobateria ou de célula de combustível, a presença de uma anomalia de PE estaria associada a processos de oxidação dos resíduos orgânicos no substrato, fornecendo, assim, informações relevantes na avaliação de áreas contaminadas por resíduos orgânicos.

A possibilidade de existir biogeobaterias em áreas contaminadas com anomalias de PE ganhou fôlego com a descoberta de estruturas produzidas por microorganismos (bactérias), com propriedades de condução eletrônica (Reguera et al., 2005; Gorby et al., 2006). Tais estruturas, denominada *pillus*, tem diâmetro em escala nanométrica e são utilizadas pelos microorganismos para configurar uma imbricada rede de conexões que conecta espécimes entre si e espécimes com minerais com função de recepção de elétrons (óxidos de ferro, principalmente) em processos de respiração aeróbia. Recentemente foi verificado que tais

filamentos atuam efetivamente na transferência de elétrons (El-Naggar et al., 2010; Dubey e Ben-Yehuda, 2011). Na simulação de processos redox em sedimentos de fundo do mar, a transferência de elétrons por nanofios foi de 10 mm (Nielsen et al., 2010). Outros estudos, não com foco específico no mecanismo de transferência eletrônica, sugerem que esta transferência possa alcançar cerca de 1 m (Ntarlagiannis et al., 2007). Considerando a escala dos processos geofísicos, a transferência de elétrons, tal como se assume no modelo de biogeobateria (e, implicitamente, no modelo de célula de combustível) deveria ser de alguns metros.

Do ponto de vista geofísico, a possibilidade de estruturas com nanofios terem um papel ativo na transferência de elétrons constitui uma hipótese trabalho. Esta possibilidade mostra-se compatível com experimentos realizados em coluna de areia (Ntarlagiannis et al., 2007), mostrando que estas estruturas são capazes de construir uma rede de nanofios condutora (daí a denominação *nanowire* para tais estruturas). A transferência de elétrons através de uma camada de argila foi proposta para explicar uma anomalia de PE (800 mV) observada em uma área contaminada por derivados de hidrocarbonetos Doherty et al. (2010). Esta camada de argila é interpretada como barreira seletiva próton-permeável, outro elemento presente em células de combustível.

O que se tem denominado *modelo de biogeobateria* basicamente incorpora elementos dos modelos clássicos de geobateria, mas assume que o material com condução eletrônica seja constituído por estruturas orgânicas, provavelmente similares às redes tecidas com nanofios por microorganismos (Naudet e Revil, 2005; Revil et al., 2010). Comparativamente, vários aspectos do modelo de biogeobateria (Revil et al., 2010) são comuns com o modelo de célula microbiana de combustível (MFC: *Microbial Fuel Cell*) (Doherty et al., 2010). Basicamente, uma MFC é um sistema bioeletroquímico que gera eletricidade a partir da oxidação da matéria orgânica em reações catalisadas por microorganismos (Rabaey, 2009). As reações anódicas em uma MFC ocorrem em uma câmara com ausência de oxigênio (ou de outro agente oxidante) e levam à decomposição da matéria orgânica, com transferência de elétrons para um eletrodo (anodo da MFC). Este anodo é conectado por um fio a um eletrodo imerso em uma câmara suprida com oxigênio (exposta ao ar) que sustenta reações catódicas de meia-célula que levam à redução do oxigênio. O mecanismo de uma MFC faz com que um material com forte carga orgânica seja oxidado sem que um aporte direto de oxigênio seja necessário.

A semelhança conceitual dos modelos, biogeobateria e MFC, permite que configurações baseadas em MFCs sirvam como modelos análogos para experimentos com biogeobaterias. Neste contexto, a presente pesquisa de Doutorado teve como objetivo verificar se um sistema bioeletroquímico, incorporando elementos comuns de biogeobaterias e MFCs, pode se estabelecer no contexto de uma área contaminada representada por um aterro de resíduos. Os elementos de uma MFC podem ser configurados conectando eletrodos colocados em uma camada com resíduos orgânicos em uma região anóxica e em uma camada de cobertura simulando a zona insaturada de um aterro de resíduos. A verificação de que o sistema funciona como uma MFC (ou biogeobateria) pode ser realizada aplicando procedimentos utilizados nas pesquisas com MFCs.

Em termos geofísicos, caso o sistema se estabeleça, as implicações são relevantes, pois sugerem que uma biogeobateria pode se estabelecer em terrenos tais como o simulado, corroborando com o modelo. Outra questão de igual relevância consiste em verificar se a biogeobateria, uma vez instalada, é capaz de gerar sinais de PE tal como são observados em campo, o que permitiria identificar os fatores que condicionam a magnitude do sinal que é gerado. Para investigar estas questões, esta pesquisa de doutoramento apresenta um estudo de campo desenvolvido em uma pluma de contaminação originada por um aterro de resíduos (lixão, mais adequadamente), situada no município de Novo Horizonte - SP. O trabalho de campo buscou, inicialmente, definir um modelo conceitual (modelo hidrogeofísico), para interpretar a resposta do sinal de PE observado na área. Para auxiliar a interpretação dos dados de campo, um experimento em laboratório foi realizado para caracterizar a resposta geofísica que se esperaria de um modelo de biogeobateria. A utilização de um material bruto, tal como seria colocado no aterro, permitiu avaliar se o sistema de biogeobateria pode ser desenvolvido simplesmente conectando eletricamente zonas com gradiente redox.

Esta Tese de Doutorado está organizada em dois capítulos centrais, Capítulos 2 e 3, que apresentam os estudos desenvolvidos em campo e em laboratório. O Capítulo 1 apresenta os métodos empregados nos estudos desenvolvidos, tendo como destaque as metodologias geofísicas empregadas. O Capítulo 2 descreve o estudo de campo, desenvolvido no Aterro do Taquaral em Novo Horizonte - SP, envolvendo levantamentos geofísicos de eletrorresistividade (ER), eletromagnético indutivo (EMI) e de potencial espontâneo (PE). O estudo de campo busca compor um modelo conceitual, com base nos levantamentos geofísicos e de

poço para interpretar os dados de PE. O Capítulo 3 descreve o experimento em laboratório, o aparato experimental, equipamentos utilizados e procedimentos de medidas e de análise dos resultados. Um dos objetivos deste estudo é conectar resultados obtidos com o experimento em laboratório com a interpretação qualitativa da anomalia de PE observada no estudo de campo. Os resultados contidos neste capítulo resultaram em um manuscrito aceito para publicação (Anexo I). Trabalhos apresentados em congressos científicos são apresentados no Anexo II.

Capítulo 1

Métodos

A geofísica aplicada, também chamada de geofísica de investigação rasa quando utilizada em estudos ambientais, se caracteriza por investigar baixas profundidades (dezenas de metros) quando se comparadas com a prospecção mineral ou de petróleo (centenas ou milhares de metros). A utilização da geofísica como método de investigação é possível por causa dos contrastes de propriedades físicas entre os materiais geológicos que formam o substrato. Existindo contraste, e dependendo da profundidade e da dimensão dos alvos, métodos geofísicos podem ser adequadamente planejados para obter informações importantes na delimitação de plumas de contaminação ou resíduos contaminantes que podem degradar a qualidade das águas subterrâneas. Por suas características não-invasivas, os métodos geofísicos fornecem informações com rapidez, baixo custo e ampla cobertura espacial, se comparado com métodos de investigação direta que envolvem escavação (sondagens ou trincheiras). Este capítulo discute aspectos gerais relacionados aos problemas ambientais decorrentes da disposição de resíduos sólidos em aterros e lixões, com apresentação das metodologias geofísicas utilizadas nos estudos de campo, a saber: métodos do potencial espontâneo (PE), da eletrorresistividade (ER) e eletromagnético indutivo (EMI). Para cada metodologia, discutem-se aspectos teóricos, procedimentos de medidas em campo, processamento e interpretação dos dados. Ênfase é dada ao método do PE por sua importância no âmbito da presente pesquisa.

1.1 Contaminação por aterros de resíduos

As áreas para a disposição de resíduos sólidos urbanos e industriais no Brasil são definidas como aterro sanitários, aterro controlado e lixão (IPT, 1995). Lixões, ativos ou desativados, representam um dos maiores problemas relacionados à disposição de resíduos sólidos pois acondicionam de forma inadequada, diretamente sobre o solo, em cavas ou valas, resíduos de proveniência diversa, tais como: domiciliar, comercial e, em alguns casos, hospitalar e

industrial. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb), em seu Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2001) recomenda estágios para o estudo de uma área contaminada, envolvendo a identificação da fonte contaminante, caracterização hidrogeológica e análise química de solos e águas. Métodos geofísicos, geolétricos principalmente, são prescritos como metodologias de investigação por este manual.

Figura 1.1: Esquema de uma fonte primária de contaminação: a disposição inadequada de resíduos no solo e subsequente biodegradação gera uma pluma de contaminação, contrastante com o meio não contaminado. Uma pluma de contaminação pode ser detectada por métodos diretos (poços) e indiretos (métodos geofísicos) de investigação. Figura adaptada de de Arora et al. (2007).

Em um aterro de resíduos, a percolação das águas de chuva gera um lixiviado com alto conteúdo de carbono orgânico e sais em solução (Christensen et al., 2001) que, no Brasil, é denominado *chorume*. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 10.004 de 1987, o chorume é definido como sendo um líquido produzido pela decomposição de substâncias descartadas em aterros ou lixões, com alta concentração de carbono orgânico e, conseqüente, elevada de demanda de oxigênio. Nos países de língua inglesa, este lixiviado é denominado *leachate* (Fetter, 1992). Outros fatores que influenciam a composição e quantidade do lixiviado são: variação do nível da água, índice pluviométrico, espessura e composição da camada de resíduos (Farquhar, 1989). Durante a fase ácida da decomposição, o chorume apresenta valores altos de carbono orgânico total (COT), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (Tchobanoglous et al., 1993).

1.1.1 O potencial redox e ambientes redox

O potencial redox, E_h , é um parâmetro importante no entendimento dos processos biogeoquímicos nos ambientes aquáticos. Em ambientes anóxicos os processos biogeoquímicos têm sido estudados em lagos e sedimentos superficiais (Heron et al., 1994), aquíferos (Urban et al., 1997) e em sítios contaminados (Christensen et al., 2000). A medida do potencial redox utiliza um eletrodo de hidrogênio como referência. O eletrodo de hidrogênio é composto por um eletrodo de platina, imerso em solução aquosa com hidrogênio molecular (H_2) borbulhante. O eletrodo-padrão de hidrogênio considera uma solução de 1 mol/L de H^+ sob pressão de H_2 a 1 atm e temperatura de 25 °C. Na prática a medida do potencial E_h em águas naturais utiliza outros eletrodos, como por exemplo, o eletrodo de Ag/AgCl, pois seu potencial em relação ao eletrodo de hidrogênio é conhecido. A medida do potencial redox é expressa em volt (V) ou milivolt (mV).

A medição do potencial redox pressupõe que o equilíbrio eletroquímico esteja estabelecido entre o eletrodo e os agentes redox em solução. Esta condição raramente é observada em águas naturais, porque a maioria das reações redox desenvolve-se muito lentamente (cinética baixa), na ausência de catalisadores. Em muitas reações, formas microbianas atuam como catalisadores (Schuring et al., 1999).

Uma aplicação importante de medidas de potencial E_h consiste na caracterização de aquíferos contaminados, no que se denomina mapeamento do potencial redox em uma pluma de contaminação (Christensen et al., 2000). Um aquífero com fluxo subterrâneo preferencial possui diferentes *zonas redox*, também denominadas de *ambientes redox* ou *fases redox*. A identificação de zonas redox pode ser feita por meio da composição química da água subterrânea, composição mineralógica dos sedimentos e caracterização dos microorganismos presentes. A maioria das informações relacionadas às fases redox é fornecida pelo quimismo das águas subterrâneas (Barbosa e Otero, 1999). O primeiro trabalho a reconhecer fases redox em aquíferos foi Champ et al. (1979), que identificou três zonas em um aquífero: i) oxigênio-nitrato, ii) ferro-manganês e iii) sulfetos.

Figura 1.2: Zonas redox em uma pluma de contaminação: zona de metanogênese, redução do sulfato, redução do ferro, redução do manganês, redução do nitrato (desnitrificação) e redução do oxigênio (zona aeróbia). Adaptada de Christensen et al. (2001).

Por meio de medidas do potencial E_h em um aquífero, são identificados diferentes fases redox (Figura 1.2): metanogênica, redução de sulfato, redução de ferro, redução de manganês, redução de nitrato (desnitrificação) e redução do oxigênio (fase aeróbica) (Christensen et al., 2001).

A biodegradação aeróbica acontece na franja da pluma e na interface do nível freático (Christensen et al., 2001). A matéria orgânica nesta fase é consumida por microrganismos aeróbicos em regime de concentração de oxigênio superior a 0.5 mg L^{-1} produzindo CO_2 e H_2O .

A redução por parte de microorganismos anaeróbicos do NO_3^- para NO , N_2O e N_2 é conhecida como redução do nitrato, que ocorre na fase de desnitrificação. O nitrato serve como

receptor terminal de elétrons, produzindo nitrogênio molecular (N_2). Microorganismos dependentes de nitrato são encontrados em diversos ambientes anóxicos, incluindo solos, lagos, rios, oceanos e aquíferos. O processo de redução do nitrato ocorre quando a concentração de oxigênio está abaixo de $10\ \mu\text{mol}$ (Christensen et al., 2001).

Com a depleção do oxigênio e do nitrato, minerais contendo Fe_3^+ passam a ser utilizados como receptores de elétrons. Devido à sua abundância em solos e rochas, os óxidos férricos tendem a ser os receptores de elétrons mais comuns no ambiente subterrâneo (Lovely et al., 1994).

Minerais contendo sulfato (ou sulfato em solução) são utilizados como receptores de elétrons após a depleção dos receptores de elétrons previamente apontados. Este processo, chamado de redução de sulfato, resulta na precipitação de sulfetos.

A fase metanogênica se desenvolve após o consumo de receptores de elétrons com níveis mais elevados de energia. Nesta fase o substrato orgânico é transformado em metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

1.1.2 Potencial redox

O potencial redox, E_h , expressa a tendência de uma substância em receber ou doar elétrons em reações químicas que envolvem a transferência de elétrons, em relação a um eletrodo padrão de hidrogênio (Schuring et al., 1999). O potencial redox é expresso em função da atividade eletrônica da espécie química no meio (Stumm e Morgan, 1996), sendo representado por

$$p\varepsilon = -\log\{e^-\}. \quad (1.1)$$

Em ambientes redutores com tendência a doar elétrons, a atividade eletrônica é alta e $p\varepsilon$ consequentemente baixo. Em contraste, altos valores de $p\varepsilon$ indicam uma atividade eletrônica baixa e, assim, um ambiente oxidante.

Uma reação de redução de meia-célula pode ser escrita genericamente como

sendo a espécie oxidada, $\{Ox\}$, capaz de receber n elétrons para formar uma espécie reduzida,

$\{Red\}$. A Lei de Ação das Massas define a constante de equilíbrio, K^* , como

$$K^* = \frac{\{Red\}}{\{Ox\}\{e^-\}^n} \quad (1.3)$$

fazendo com que

$$p\varepsilon = \left(\frac{1}{n}\right) \log K^* + \left(\frac{1}{n}\right) \log \left[\frac{\{Ox\}}{\{Red\}} \right]. \quad (1.4)$$

O potencial E_h do hidrogênio é representado pela seguinte equação:

$$p\varepsilon = p\varepsilon^0 + \left(\frac{1}{n}\right) \log \left[\frac{\{Ox\}}{\{Red\}} \right] \quad (1.5)$$

sendo $p\varepsilon^0$ a atividade eletrônica. A Equação de Nernst relaciona a atividade eletrônica, $p\varepsilon$, e o potencial redox E_h segundo

$$p\varepsilon = \frac{E_h}{(2,3RTF^{-1})} \quad (1.6)$$

ou

$$E_h = E_h^0 + \left(\frac{2,3RT}{nF}\right) \log \left[\frac{\{Ox\}}{\{Red\}} \right] \quad (1.7)$$

sendo T a temperatura absoluta dada em Kelvin (K), R a constante dos gases e F a constante Faraday ($F = 96.485 \text{ C mol}^{-1}$). Para temperatura de 25°C obtêm-se $2,3RTF^{-1} = 0.059 \text{ V mol}^{-1}$. A energia livre de Gibbs é dada por

$$\Delta G = -nFE_h \quad (1.8)$$

sendo ΔG a energia associada à reação de meia-célula.

1.2 Método do Potencial Espontâneo (PE)

O método do PE consiste na medição de potenciais elétricos naturalmente existentes na superfície terrestre e no interior de poços (Corwin, 1990). Em áreas contaminadas, anomalias de PE podem ter origem eletrocinética (associada a um gradiente de pressão) ou eletroquímica (gradiente de concentração). Gradientes de concentração para compostos que participam em reações redox geram anomalias de PE em muitos terrenos contaminados (Naudet et al., 2003; Naudet et al., 2004; Naudet e Revil, 2005; Minsley et al., 2007a; Arora et al., 2007). Esta seção discute mecanismos que explicam a origem do sinal de PE associados a gradientes de potencial redox, apresentando o que se denomina *modelo de geobateria* e aspectos gerais

sobre o método do potencial espontâneo.

1.2.1 Modelo de geobateria

O modelo de geobateria, definido por (Sato e Mooney, 1960), aplica-se a corpos minerais condutores, que conectam locais com diferente potencial redox (Figura 1.3). Neste modelo, a parte superior de um corpo condutor funciona como o catodo de uma bateria; a parte inferior, situada abaixo do nível freático, funciona como anodo. Reações de oxidação (equação 1.9) na porção anódica geram elétrons que são conduzidos até parte superior do corpo condutor onde são consumidos por reações de redução (equação 1.10). Para corpos minerais, as reações de oxidação (1.9) normalmente consomem minerais de ferro em forma reduzida (sulfetos, por exemplo) e as reações de redução (1.10) consomem o oxigênio disponível nos poros de solos e rochas nos níveis superficiais.

A transferência de elétrons do anodo para o catodo se dá pelo corpo mineral, acoplado ao fluxo de íons que segue pelo meio eletrolítico (fluido de poro). Anomalias negativas de PE, da ordem de centenas de mV a dezenas de volts, são relacionadas a corpos minerais (Stoll et al., 1995; Lile, 1996; Bigalke e Grabner, 1997).

1.2.2 Modelo de biogeobateria

Modelos de biogeobaterias têm sido propostos para explicar anomalias de PE em plumas de contaminação (Naudet et al., 2003; Arora et al., 2007) ou resíduos de hidrocarbonetos (Doherty et al., 2010). Explicações para a origem dessas anomalias tem motivado pesquisas na área de *Biogeoquímica*, tal como se denomina esta área de estudo (Atekwana e Atekwana, 2010). Uma anomalia de cerca de -400 mV, por exemplo, é observada no aterro Entressen, na França (Naudet et al., 2003). Ao longo da pluma, anomalias de PE aparecem nos *front redox*, definidos pelo contato da frente contaminante com o aquífero não-contaminado. A análise conjunta dos dados de PE e de potencial redox mostra uma dependência linear entre ambos (Naudet et al., 2003), sugerindo que o potencial redox possa ser inferido a partir das

Figura 1.3: Modelo de geobateria: a) Anomalia negativa de potencial espontâneo associada a corpo mineral condutivo; b) a parte superior do corpo mineral funciona como catodo, a parte inferior como anodo.

anomalias de PE.

Para explicar as anomalias do aterro *Entressen*, Naudet e Revil (2005) realizaram um experimento em tanque no qual um substrato orgânico em processo de biodegradação (após inoculação de microorganismos) teve potencial elétrico monitorado por eletrodos. Neste experimento observou-se um potencial elétrico com amplitude de 30 mV, posteriormente interpretado por um modelo, então denominado *biogeobateria*. Tal como postulado por

Naudet e Revil (2005), a transferência de elétrons no modelo de biogeobateria se daria ao longo de uma estrutura biológica denominada *biofilme*, desenvolvida na interface da zona saturada com a insaturada dos materiais no tanque (Figura 1.4). A existência de uma biogeobateria em interfaces com gradiente redox explicaria processos de oxidação e redução tal como se espera na interface freática e nas bordas de uma pluma de contaminação. A biogeobateria por biofilmes seria, assim, um processo aeróbio no qual a recepção terminal de elétrons é feita pelo oxigênio.

Figura 1.4: Modelo de biogeobateria em biofilme desenvolvido na interface da zona saturada (com material orgânico dissolvido) com a zona saturada. A variação abrupta do potencial redox na interface favorece a deposição de minerais condutivos e, com isto, a transferência de elétrons. Adaptado de Naudet e Revil (2005).

Trabalhos na área de microbiologia identificaram estruturas eletricamente condutivas (Figura 1.5) denominadas *pillus* (Reguera et al., 2005; Gorby et al., 2006) sintetizadas naturalmente por microorganismos. Tais estruturas possuem diâmetro da ordem de 50 nm e se desenvolvem formando tramas interconectadas, surgindo assim a denominação de substrato *eletrificado* (ou *hardwired*) por *nanofios*. Em alguns casos, a disposição dos nanofios sugere sua participação ativa em reações redox que causam a dissolução de minerais receptores de elétrons, tal como na redução de minerais com Fe_3^+ pela bactéria *Geobacter sulfurreducens* (Reguera et al., 2006).

Figura 1.5: Imagem de microscopia eletrônica mostrando organização em trama de nanofios, produzidos por bactéria *Shewanella oneidensis*. Figura extraída de Revil et al. (2010).

Ntarlagiannis et al. (2007) realizaram um experimento para compreender a importância das malhas de nanofios na geração de anomalias de PE. Basicamente, o experimento consistiu em introduzir bactérias que produzem pilus e variações mutantes que não produzem pilus, em colunas similares (mesmas propriedades físicas e composição) e monitorar o potencial elétrico produzidos nos dois casos. Na coluna com a espécie que sintetiza pilus observou-se uma anomalia de PE da ordem de 600 mV, aumento na taxa de biodegradação e intensa eletrificação por nanofios. Na coluna com a variação mutante da bactéria (sem capacidade de sintetizar nanofios) não se observou anomalia mensurável de PE e a biodegradação do meio se desenvolveu lentamente. Este resultado sugere que o desenvolvimento de estruturas orgânicas condutoras e a geração do sinal de PE estão conectados. Revil et al. (2010) sugerem que interfaces com alto gradiente redox seriam lugares propícios para a eletrificação por nanofios, tal como observada no experimento em coluna. O modelo então proposto assume que a transferência de elétrons ocorreria ao longo de estruturas tecidas exclusivamente por nanofios ou por combinação de nanofios com minerais condutivos (Figura 1.6).

Figura 1.6: Condução de elétrons no esquema de biogeobateria: reações anódicas envolvendo a oxidação de substrato orgânico são acopladas com reações catódicas de redução do oxigênio ou nitrato. O modelo assume que a transferência de elétrons seria realizada a) por estruturas orgânicas condutivas (tipo pilus) em conexão com minerais metálicos ou b) apenas por estruturas orgânicas formando uma malha condutiva. Adaptado de Revil et al. (2010).

1.2.3 Aquisição de dados

A aquisição de dados no método do PE pode ser feita ao longo de linhas (perfis) ou em malha regular. O equipamento utilizado consiste em um voltímetro com alta impedância de entrada ($< 10 \text{ G}\Omega$) e um par de eletrodos não-polarizáveis enterrados no solo. Um voltímetro com tal impedância deve ser utilizado para não falsear as medidas de potencial por fuga de corrente. A leitura de PE é expressa em milivolt (mV). Em áreas contaminadas, anomalias de campo podem alcançar cerca de até -800 mV (Doherty et al., 2010).

Figura 1.7: Aquisição de dados de potencial espontâneo: a) Par de eletrodos não-polarizáveis enterrados no solo e conectados a um voltímetro de alta impedância. Um eletrodo faz a função de estação base, o outro, denominado *eletrodo itinerante*, mede o potencial ao longo do perfil; b) Erros de medida são estimados por meio do monitoramento do sinal por alguns minutos e determinando a média e desvio padrão das medidas. Na interpretação quantitativa, os dados são utilizados para determinar a distribuição de corrente que gera a anomalia; c) Esquema construtivo de um eletrodo não-polarizável: o contato com o solo é feito através de um meio poroso (cerâmica ou madeira), com elemento metálico em contato com solução eletrolítica do mesmo sal. Figura adaptada de Revil et al. (2010).

1.2.4 Eletrodos não-polarizáveis

A polarização de um eletrodo é definida como sendo o potencial elétrico, em relação a um eletrodo padrão, na ausência de campos elétricos externos (Corwin, 1990). Idealmente, um eletrodo deve ter polarização e variação temporal (deriva) nulas. Um desempenho que mais se aproxima do ideal é conseguido com eletrodos *não-polarizáveis*, denominados também *eletrodos porosos*. Eletrodos nesta categoria foram pioneiramente desenvolvidos por M.C. Matteucci, do Observatório Greenwich, no ano de 1865 (Revil et al., 2012).

Basicamente, um eletrodo não-polarizável é constituído por um corpo de material inerte (PVC, *nylon*, cerâmica esmaltada) que abriga uma haste metálica imersa em uma solução do mesmo sal do metal que forma a haste. O contato dos eletrodos com o solo se dá por material poroso (cerâmica ou madeira) que fica na porção basal do eletrodo (Petiau e Perrier, 1998). Potenciais espúrios ocorrem por efeitos galvânicos quando um metal fica em contato direto com o solo. Para eletrodos igualmente construídos, assume-se que o efeito galvânico é cancelado ao se medir uma diferença de potencial. Por esta razão, o que em geofísica se denomina eletrodo não-polarizável, mais propriamente deveria ser denominado *eletrodos igualmente polarizados*. O termo *não-polarizável*, no entanto, é bastante difundido e será utilizado neste trabalho.

Eletrodos não-polarizáveis mais utilizados em geofísica podem utilizar: prata-cloreto de prata: Ag/AgCl (Minsley et al., 2007a), cobre-sulfato de cobre: Cu/CuSO₄ e chumbo-cloreto de chumbo: (Pb/PbCl₂) (Petiau, 2000; Naudet et al., 2003). Eletrodos de Ag/AgCl são mais comuns em experimentos de laboratório (Minsley et al., 2007b; Minsley et al., 2007a).

Figura 1.8: Desenho esquemático de eletrodos não-polarizáveis: a) Eletrodo do tipo Cu/CuSO₄; b) Eletrodo do tipo Pb/PbCl₂, também conhecido como *Eletrodo Petiau* (Petiau, 2000).

Por sua facilidade de construção, eletrodos Cu/CuSO_4 são muito utilizados em levantamentos geoeletricos. O eletrodo Pb/PbCl_2 é denominado *Eletrodo Petiau*, em homenagem ao seu idealizador, Gilbert Petiau. A primeira geração de eletrodos Petiau (Petiau e Dupis, 1980) foi desenvolvida para levantamentos magnetotéluricos de longo período, que exigem baixa deriva nas medidas. Posteriormente estes eletrodos foram redimensionados para levantamentos de curto período, mais adequados aos levantamentos de PE (Petiau, 2000; Naudet et al., 2003; Naudet e Revil, 2005).

1.2.5 Fontes de ruído no sinal de PE

Genericamente define-se como ruído sinais indesejados não claramente associados a um fenômeno físico em estudo (Sheriff, 2002). Neste contexto, um potencial elétrico não associado a uma fonte de corrente no substrato pode ser considerada como ruído na interpretação destes dados. A qualidade dos dados de PE depende da configuração do arranjo de eletrodos e dos procedimentos de campo (Corwin, 1990). Descargas elétricas na atmosfera induzem correntes no substrato que provocam flutuações no sinal de PE (Corwin, 1990). Ruídos provenientes da rede elétrica podem ser removidos valendo-se de filtros passa-baixas ou com frequência de corte (60 Hz, no Brasil). Variações locais de temperatura geram potenciais espúrios que podem ser corrigidos a partir de curvas de calibração dos eletrodos (Corwin, 1990). Fontes de ruído de origem antrópica podem ser associadas a corpos metálicos enterrados, redes de alta tensão, linhas de aterramento, entre outros. Levantamentos geofísicos preliminares (magnetometria, eletromagnéticos) podem ser utilizados para identificar tais fontes de interferência e auxiliar a interpretação de dados de PE.

1.2.6 Modos de aquisição em campo

A aquisição de dados de potencial espontâneo pode ser feita nos modos da *base fixa* e do *gradiente*. O modo da base fixa consiste em determinar a diferença de potencial em todas as estações de medida, em relação a uma estação em comum (Corwin, 1990). O procedimento de campo consiste em definir a posição da estação base, geralmente no início do perfil ou em um ponto remoto, não afetado por potenciais interferentes. O eletrodo na estação base é denominado eletrodo *de referência* (ou *REF*). O polo negativo do voltímetro é conectado ao eletrodo REF; o polo positivo conectado ao eletrodo itinerante. A conexão permanente com

a base fixa exige cabos extensos que podem dificultar as operações de campo. A utilização de um conjunto de eletrodos em regime itinerante facilita a tomada de medidas.

No levantamento de PE no modo do gradiente mede-se a diferença de potencial, ΔV , entre pares adjacentes de eletrodos ao longo de um perfil ou malha. As diferenças de potencial são posteriormente somadas de forma a reconstituir o valor do potencial elétrico em relação a um referencial comum. Este modo de levantamento requer cabos curtos, que facilitam as operações de campo, mas é vulnerável a erros acumulativos, pois uma leitura espúria, em particular, afeta toda a base de dados.

Tanto nos modos da base fixa quanto do gradiente, a correção dos dados consiste em remover o efeito de polarização entre os eletrodos e corrigir os erros de nivelamento entre perfis. A correção da polarização de eletrodo consiste em colocar dois eletrodos em um mesmo local e medir a diferença de potencial entre eles. Este valor deve ser descontando das medidas feitas com este par de eletrodos. O nivelamento dos perfis baseia-se em um teste de consistência com o intuito de garantir que medidas realizadas em uma estação por diferentes perfis tenham valores parecidos (dentro da margem de erro). Esta correção exige a repetição de medidas em estações de controle durante o levantamento e distribuição das diferenças entre todas as medidas do perfil (Corwin, 1990).

1.2.7 Modelagem de dados de PE

Problema direto

O problema direto de dados de PE tem como objetivo calcular os valores de potencial elétrico que seriam medidos em resposta a uma distribuição de corrente no substrato. A resistividade do meio é representada por prismas justapostos com resistividade variável, sendo o potencial elétrico calculado nos vértices ou centro dos prismas, dependendo do esquema de diferenças finitas adotado na formulação do problema. Na formulação por diferenças finitas de Dey e Morrison (1979), na qual o potencial elétrico é avaliado nos vértices dos prismas, produz a equação matricial

$$\mathbf{A}\mathbf{u} = \mathbf{q} \quad (1.11)$$

sendo $\mathbf{A}$ uma matriz $n \times n$, $\mathbf{u}$ um vetor n -dimensional com os valores de potencial elétrico e $\mathbf{q}$ um vetor n -dimensional com as fontes das correntes. Na solução do problema direto, as

fontes de corrente devem ser conhecidas. Para N leituras de potencial, nas posições $k(i)$, $i=1, \dots, N$, os potenciais no vetor $\mathbf{u}_c$ são tais que

$$\mathbf{u}_c = \mathbf{Q}\mathbf{u} \quad (1.12)$$

sendo $\mathbf{Q}$ uma matriz $N \times n$ composta por deltas de Kronecker, $\delta_{j,i}^T$ (T denotando a operação de transposição). Por definição o j -ésimo elemento de $\delta_{j,i}$ é igual a 1 (um), os demais iguais a zero. Pelas equações 1.11 e 1.12, obtemos

$$\mathbf{u}_c = \mathbf{R}_\infty \mathbf{q} \quad (1.13)$$

sendo $\mathbf{R}_\infty = \mathbf{Q}\mathbf{A}^{-1}$. O termo ∞ expressa valores de potencial calculados tendo como referência uma posição no infinito. Os elementos nos vetores $\mathbf{u}_c$ e $\mathbf{q}$ são expressos em Volt (V) e Ampère (A), respectivamente; os elementos na matriz $\mathbf{R}_\infty$ são, portanto, expressos em Ohm (Ω). O sistema linear na equação 1.12 é considerado como sendo uma forma generalizada da Lei de Ohm para uma rede de resistores, com a matriz $\mathbf{R}_\infty$ funcionando como uma matriz de resistência.

Um valor específico de PE, u_k , na k -ésima estação de medida é tal que

$$u_k = \mathbf{r}_k^T \mathbf{q} \quad (1.14)$$

com $\mathbf{r}_k^T$ expressando a k -ésima linha da matriz $\mathbf{R}_\infty$. As equações 1.13 e 1.14 fornecem a formulação geral do problema direto para o método do PE. A matriz $\mathbf{R}_\infty$ incorpora o modelo de resistividade do substrato, cada linha contendo n valores de potencial elétrico correspondentes aos nós na malha

Problema inverso

A inversão de dados de PE busca determinar os termos de corrente que geram o potencial elétrico observado em superfície (Mendonça, 2008). Isto exige o conhecimento do modelo de resistividade para que se possa calcular a matriz $\mathbf{R}_\infty$. Para um número de nós $p < n$ a equação 1.13 torna-se

$$\mathbf{u}_c = \mathbf{R}_{N,p} \mathbf{q}_p \quad (1.15)$$

sendo $\mathbf{R}_{N,p}$ uma matriz $N \times p$ e $\mathbf{q}_p$ um vetor p -dimensional com os dados de PE. O vetor com os termos de corrente $\mathbf{q}_p$ sujeito a condição que $\sum q_i = 0$ e que minimiza a quantidade $\beta \mathbf{q}^T \mathbf{q}$ (vínculo de suavidade global) é dado (Mendonça, 2008) por

$$\check{\mathbf{q}}_p = \hat{\mathbf{q}}_p - \frac{\mathbf{b}^T \hat{\mathbf{q}}_p}{\mathbf{b}_T (\mathbf{R} \mathbf{R}^T)^{-1} \mathbf{b}} \quad (1.16)$$

sendo

$$\hat{\mathbf{q}}_p = (\mathbf{R}_{N,p}^T \mathbf{R}_{N,p} + \beta \mathbf{I}_N)^{-1} \mathbf{R}_{N,p} \mathbf{u}_0 \quad (1.17)$$

e β um número real positivo (parâmetro de suavidade) e $\mathbf{b}$ um vetor p -dimensional com elementos iguais a 1.

Significado das fontes de corrente

As fontes de corrente obtidas a partir da inversão de dados de PE assinalam as intensidades de corrente produzidas por reações terminais redox. Por cálculo estequiométrico, e baseando-se na Lei de Faraday para a Eletroquímica (Bockris e Reddy, 1998), o termo de corrente $\mathbf{q}_a$, é tal que

$$q_a = z_a F \frac{dC_a}{dt} S_a \quad (1.18)$$

sendo z_a o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday, C_a a concentração da substância sendo consumida (ou produzida) na reação terminal redox, no interior de um volume com área externa de S_a . Na formulação por diferenças finitas o termo S_a pode ser concebido com sendo a área da cela em que o foco de corrente foi estimado. A equação 1.18 mostra que os termos de corrente estimados na inversão de dados de PE podem ser utilizados para estimar taxas de consumo/produção das substâncias envolvidas em um processo redox.

1.3 Método da Eletrorresistividade (ER)

1.3.1 Princípios físicos

O método da ER consiste em injetar corrente elétrica no substrato, por meio de eletrodos conectados ao solo, e medir sua resposta em termos de uma diferença de potencial elétrico. Em um semi-espço homogêneo as equipotenciais do potencial elétrico são semi-esféricas e a

densidade de corrente (A m^{-2}), J , é tal que

$$J = \frac{I}{2\pi r^2} \quad (1.19)$$

sendo I a corrente injetada e r uma distância a partir do ponto de injeção.

Equipotenciais elétricas são definidas para valores específicos de r , distância a partir do ponto de injeção de corrente (Figura 1.9). A densidade de corrente J_r em um ponto determinado da subsuperfície, tem a mesma direção e sentido do campo elétrico E_r . O potencial elétrico, V , é obtido pela integração do campo elétrico E_r entre r e o infinito (∞) ou seja:

$$V = \int_r^\infty E_r dr = \frac{\rho I}{2\pi} \int_r^\infty \frac{dr}{r^2} = \frac{\rho I}{2\pi r}. \quad (1.20)$$

Figura 1.9: Fluxo de corrente elétrica a partir de um eletrodo de corrente A na superfície e o eletrodo de corrente B considerado no infinito. Adaptado de Telford et al. (1990).

Considerando dois eletrodos de corrente, um com polaridade positiva, outro com negativa, o potencial elétrico total é igual à soma dos potenciais V_A e V_B , associados aos pontos de injeção de corrente em A e B. Para arranjos com quatro eletrodos (Figura 1.10), eletrodos

A e B para a injeção de corrente e eletrodos M e N para a leitura de potencial, temos

$$V_M = \frac{\rho I}{2\pi} \left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right] \quad (1.21)$$

e

$$V_N = \frac{\rho I}{2\pi} \left[\frac{1}{r_3} - \frac{1}{r_4} \right] \quad (1.22)$$

sendo, r_1 a distância entre os eletrodos A e M, r_2 a distância entre N e B e M e B, r_3 a distância entre A e M e A e N e r_4 a distância entre os eletrodos N e B. Em termos das

Figura 1.10: Arranjo de quatro eletrodos para medida da diferença de potencial elétrico entre os eletrodos M e N, em resposta à injeção de corrente nos eletrodos A e B. Figura adaptada de Telford et al. (1990).

distâncias AM, MB, NA e NB a diferença de potencial, $\Delta V_{MN} = V_M - V_N$, entre M e N é dada por

$$\Delta V_{MN} = \frac{\rho I}{2\pi} \left[\frac{1}{AM} - \frac{1}{MB} - \frac{1}{AN} + \frac{1}{NB} \right]. \quad (1.23)$$

Para meios homogêneos, a resistividade ρ pode ser determinada segundo

$$\rho = K \frac{\Delta V_{MN}}{I} \quad (1.24)$$

sendo

$$K = 2\pi \left[\frac{1}{AM} - \frac{1}{MB} - \frac{1}{AN} + \frac{1}{NB} \right]^{-1} \quad (1.25)$$

o *fator geométrico*. Para meios heterogêneos o valor de resistividade determinado pela 1.24 é denominado de *resistividade aparente*, e representado por ρ_a . O valor de resistividade aparente expressa um valor intermediário da resistividade entre os diversos materiais presentes no substrato, não podendo assim ser interpretado como sendo a resistividade de uma unidade em particular.

1.3.2 Propriedades elétricas dos materiais geológicos

A determinação das propriedades elétricas de solos e rochas pode ser realizada em laboratório ou por medições em campo (perfilagem geofísica). A condutividade elétrica (S m^{-1}) expressa a facilidade com que um meio material conduz eletricidade. A resistividade elétrica (Ωm), numericamente igual ao inverso da condutividade elétrica, expressa a dificuldade em passar corrente por este meio. Representando a condutividade elétrica por σ e a resistividade por ρ , temos que $\rho = 1/\sigma$.

A resistividade elétrica dos materiais geológicos apresenta ampla faixa de variação, dependendo da composição mineral, porosidade, grau de saturação, resistividade do fluido de poro e aspectos texturais (tais como distribuição e conectividade dos poros). Considerando que a maioria dos minerais formadores de rochas pode ser considerada isolante, a resistividade elétrica dos materiais geológicos superficiais irá depender da porosidade, grau de saturação e resistividade do fluido de poro. Pela importância assumida pelo fluido de poro, pode-se dizer que o mecanismo de condução em meios geológicos superficiais é basicamente do tipo eletrolítico. Condução do tipo eletrônico fica restrita à classe de minerais condutores ou semi-condutores, tais como: grafita, pirita (e sulfetos de ferro e cobre), magnetita e elementos nativos (ferro e cobre).

Os fatores que controlam o fluxo de corrente pelo meio eletrolítico são concentração e composição iônica e temperatura. A resistividade elétrica de solos e rochas diminui com a saturação em água e também com a concentração de sais dissolvidos. A Lei de Archie relaciona a resistividade elétrica da rocha, ρ_o , em função de sua porosidade, ϕ , e resistividade do fluido de poro, ρ_f . Nesta formulação, a resistividade varia aproximadamente com o inverso do quadrado da porosidade ($\rho_o \approx \phi^{-2} \rho_f$).

1.3.3 Aquisição de dados

Medidas de resistividade elétrica em campo são realizadas com equipamento denominado *resistivímetro*, composto por um módulo gerador (que gera a corrente a ser injetada no solo) e um módulo receptor (que registra o potencial elétrico que se estabelece em resposta). Os eletrodos conectados ao solo são do tipo metálico (aço-inox, comumente), tanto para a injeção de corrente quanto para medidas de potencial. Eletrodos não-polarizáveis podem ser

utilizados na leitura de potencial, o que aumenta a qualidade das medidas. O isolamento elétrico dos equipamentos e acessórios é imprescindível para uma medida de qualidade. Fontes principais de erro em medidas de campo são: posicionamento errado dos eletrodos; falhas de conexão e isolamento dos cabos elétricos e ruídos ambientais (Zhou e Dahlin, 2003).

Técnicas de aquisição

Na aplicação do método da ER três técnicas principais de aquisição de dados, sondagem elétrica vertical (SEV), caminhamento elétrico (CE) e perfilagem elétrica, são utilizadas. A técnica do CE (Figura 1.11a) investiga a variação lateral de resistividade a uma profundidade constante, com o objetivo de identificar estruturas sub-verticais ao longo de um perfil. Nesta técnica os pares de eletrodos de corrente (A e B) e de potencial (M e N) são instalados ao longo de um perfil. Ao se injetar corrente no solo por meio dos eletrodos A e B, leituras de diferença de potencial ΔV são realizadas entre eletrodos M e N.

A técnica da SEV, ilustrada pela Figura 1.11b, é utilizada para determinar a variação vertical de resistividade elétrica do substrato, principalmente com o intuito de caracterizar estruturas sub-horizontais ou sucessão de camadas plano-paralelas. Medidas de resistividade aparentes são efetuadas para arranjos com comprimento crescente, de forma a se alcançar maiores profundidades de investigação.

Configuração de eletrodos

Em levantamentos de campo com o método da ER, os eletrodos em superfície podem ser dispostos segundo diferentes configurações. A cada tipo de configuração dá-se o nome de *arranjo*. Os arranjos mais utilizados em campo são: dipolo-dipolo, wenner e schlumberger (Figura 1.12). Na escolha e dimensionamento dos arranjos os seguintes fatores devem ser considerados: profundidade e forma do alvo, razão sinal/ruído, sensibilidade para heterogeneidades rasas, resolução de camadas, entre outros (Ward, 1990).

O arranjo dipolo-dipolo (Figura 1.12a) tem o mesmo espaçamento a entre os eletrodos de corrente A e B e os eletrodos de potencial M e N. A distância entre os dois pares é definida por um múltiplo, n , de a . No arranjo dipolo-dipolo, o maior afastamento entre os eletrodos de corrente e de potencial compromete a qualidade do sinal. O arranjo schlumberger (Figura

Figura 1.11: Técnicas de aquisição de dados de eletrorresistividade (ER) mostrando a relação da configuração dos eletrodos na superfície do terreno e níveis em profundidade na representação dos valores de resistividade aparente no formato de pseudo-seção: a) Técnica do caminhamento elétrico (CE), utilizada para investigar variações laterais de resistividade elétrica; b) Técnica da sondagem elétrica vertical (SEV), utilizada para investigar variações verticais de resistividade elétrica.

1.12b) é o mais utilizado em SEVs, devido sua facilidade de execução em campo. Uma característica desse arranjo é que a distância entre os eletrodos M e N deve ser pequena em relação aos eletrodos A e B, tal que $MN < AB/5$. No arranjo wenner a distância entre os eletrodos de potencial e de corrente é a mesma. O arranjo wenner-schlumberger, resultado da combinação entre os arranjos wenner e schlumberger, coloca o par de eletrodos M e N no centro do arranjo e os eletrodos A e B nas extremidades.

Figura 1.12: Tipos de arranjos de eletrodos e fatores geométricos, K , correspondentes. O espaçamento entre eletrodos é definido por a e n corresponde ao nível investigado em profundidade.

1.3.4 Apresentação e interpretação dos dados

Os valores de resistividade aparente obtidos em uma SEV são apresentados em função das distâncias $AB/2$, sendo AB a distância entre os eletrodos de corrente A e B . Uma vez plotada a curva dos dados de SEV a primeira etapa da interpretação é realizada de forma qualitativa, a partir da identificação de um número mínimo de camadas, a partir do número de inflexões na curva de resistividade aparente. Os valores de resistividade aparente no CE são normalmente apresentados na forma de *pseudo-seção* que representa graficamente os valores de resistividade aparente atribuindo-lhes uma profundidade. A profundidade para uma medida é, esquematicamente, atribuída ao ponto de intersecção entre duas retas projetadas a um ângulo de 45° , a partir do ponto médio entre os eletrodos de corrente e de potencial (Figura 1.13). O nível de investigação em profundidade é crescente com a abertura do arranjo.

A utilização da interpretação qualitativa por meio de pseudo-seções é imprecisa, pois esta distribuição não representa um modelo de resistividade consistente, no sentido de permitir o ajuste da base de dados que foi medida. Abordagens quantitativas por técnicas de

Figura 1.13: Modo de representação gráfica de uma pseudo-seção de resistividade elétrica aparente para o arranjo dipolo-dipolo.

inversão de dados buscam contornar este problema, pois geram uma distribuição de resistividade que é compatível com a base de dados medida. O modelo de resistividade obtido por inversão representa satisfatoriamente a geometria e os valores de resistividade no substrato, principalmente para feições rasas ou de maior volume.

1.3.5 Sistema multi-eletrodos

Resistivímetros denominados *multi-eletródicos* permitem a comutação de combinações ABMN de eletrodos (A e B eletrodos de corrente, M e N eletrodos de potencial) a partir de um conjunto de eletrodos previamente instalados no solo. Um conjunto de n eletrodos é ligados por um cabo com pelo menos n fios encapsulados e combinações específicas ABMN são acionadas a partir de uma caixa de comutação, feita com *relês*. A aquisição de dados é previamente programada pelo usuário e executada automaticamente pelo resistivímetro, gerenciado por circuitos por microprocessadores. A aquisição com resistivímetros com comutação automática de eletrodos tem como vantagem a rapidez e a praticidade na aquisição de campo.

Atualmente há equipamentos disponíveis comercialmente que permitem a expansão em

até 96 eletrodos ¹ conectados ao longo de um perfil, permitindo configurações diversas, como, por exemplo, a disposição de arranjos de eletrodos em poço ou em arranjos poço-e-superfície (Abreu, 2012). A Figura 1.14 ilustra esquematicamente uma aquisição de dados com um sistema multi-eletródico conectado a uma caixa de comutação.

Resistivímetros multi-eletródicos podem ser do tipo monocanal ou multicanal. Um equipamento monocanal mede, em uma operação de medida (correspondente à injeção de corrente em um par de eletrodos A e B), a diferença de potencial apenas entre dois eletrodos de potencial. Um equipamento multicanal, digamos com n canais, mede simultaneamente para cada operação de medida, a resposta do meio em n pares de eletrodos MN. A combinação de sistemas multi-canais e de comutação de eletrodos, permite a organização de grupos de medidas tais que cada operação de injeção seja acompanhada com a leitura de potencial em n pares de eletrodos. Resistivímetros multicanais mais utilizados possuem oito ² ou dez ³.

Figura 1.14: Levantamento de resistividade elétrica com equipamento multi-eletródico: disposição de eletrodos no solo e cabo de conexão com a caixa de comutação. A comutação dos pares de eletrodos (corrente e potencial) é previamente programada e executada automaticamente pelo resistivímetro.

¹Syscal PRO - <http://www.iris-instruments.com/Product/Brochure/syscal.html>

²Super Sting R8 <http://www.agiusa.com/supersting.shtml>

³Syscal PRO - <http://www.iris-instruments.com/Product/Brochure/syscal.html>

1.3.6 Seção de resistividade

A interpretação quantitativa dos dados de resistividade obtidos por resistivímetros com comutação automática de eletrodos (ou *multi-eletródicos*) vale-se de métodos da inversão, a partir dos quais se obtêm um modelo de resistividade que satisfatoriamente garante o ajuste aos dados medidos e incorpora atributos (vínculos) que lhe dá significado físico ou geológico. A distribuição de resistividade assim obtido pode ser considerado como uma representação plausível para a distribuição dos materiais em profundidade. O modelo de resistividade obtido na inversão de dados é denominado *modelo de resistividade*. Para dados medidos ao longo de uma linha, o modelo de resistividade define uma seção (ou corte) em profundidade, surgindo daí a denominação de *seção de resistividade*. Dados obtidos ao longo de uma linha produzem uma representação 2D do modelo de resistividade, assumindo implicitamente que a resistividade do meio é invariante na direção normal ao plano de corte (ou da seção). Por analogia com outras metodologias nas áreas médicas ou de engenharia, os produtos da inversão de dados de resistividade aparente tem recebido o nome de *imagem elétrica* ou *tomograma de resistividade*.

Problema direto

No método da ER as medidas de potencial elétrico são tomadas em resposta a uma injeção de corrente elétrica na subsuperfície. Este fenômeno é regido por meio da equação de Poisson,

$$\nabla(\sigma \nabla \phi) = -I(\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s^+) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s^-)) \quad (1.26)$$

sendo ϕ o potencial elétrico, I a corrente elétrica injetada, σ a condutividade elétrica do meio (S m^{-1}), r_s^+ e r_s^- as coordenadas dos pontos com fontes de corrente e $\delta(r - r_s^+)$ a função delta de Dirac, que descreve o caráter pontual de uma fonte de corrente. A formulação por diferenças finitas produz a relação matricial (Pidlisecky et al., 2006; Pidlisecky et al., 2007)

$$\mathbf{A}_\sigma \mathbf{u} = \mathbf{q}, \quad (1.27)$$

sendo

$$\mathbf{A}_\sigma = \mathbf{D} \mathbf{S}_\sigma \mathbf{G} \quad (1.28)$$

As matrizes D e G são expressões, em forma matricial, dos operadores divergente e gradiente, respectivamente. A matriz diagonal S_σ contém os valores de condutividade que definem o modelo. O vetor u contém os valores de potencial nos nós da malha, o vetor q os termos de corrente que geram o potencial e a matriz A_σ a distribuição de condutância associada ao problema. O potencial elétrico u é obtido resolvendo o sistema linear

$$\mathbf{u} = \mathbf{A}_\sigma^{-1} \mathbf{q}. \quad (1.29)$$

Problema inverso

Na inversão de dados de ER o objetivo é obter um modelo de resistividade para o substrato que garanta o ajuste aos dados medidos em campo e satisfaça aos vínculos que lhe dão significado físico ou geológico. Para isso, faz-se a minimização do funcional Φ , dado por

$$\Phi = \frac{1}{2} \|\mathbf{d}(\mathbf{m}) - \mathbf{d}_{obs}\|^2 + \frac{\beta}{2} \|\mathbf{W}(\mathbf{m} - \mathbf{m}_{ref})\|^2 \quad (1.30)$$

sendo d_{obs} o vetor de dados medidos, $d(m)$ o vetor contendo os valores calculados a partir de um modelo de condutividade $\mathbf{m}$. Este problema é não-linear e exige uma solução inicial m_{ref} para a aplicação de procedimento iterativo. O segundo termo da Equação 1.30 contém um funcional regularizador que introduz informação a priori sobre a solução procurada. O termo β é denominado parâmetro de regularização e W é uma matriz diagonal de pesos, que por ponderação seletiva na distribuição de resistividade incorpora atributos (suavidade, continuidade lateral, etc) à solução procurada. O funcional Φ é minimizado usando a linearização Gauss-Newton que envolve a atualização do modelo

$$\mathbf{m}_{i+1} = \mathbf{m}_i + \delta \mathbf{m} \cdot \mathbf{g} \quad (1.31)$$

sendo

$$\mathbf{g} = \mathbf{H} \delta \quad (1.32)$$

ou

$$\mathbf{H} = (\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \beta \mathbf{W}^T \mathbf{W}) \quad (1.33)$$

e

$$\mathbf{g} = -\mathbf{J}^T (\mathbf{Q} \mathbf{A}^{-1} \mathbf{q} - \mathbf{d}_{obs}) - \beta \mathbf{W}^T \mathbf{W} (\mathbf{m} - \mathbf{m}_{ref}). \quad (1.34)$$

A matriz Q é denominada de *matriz de amostragem*, g é uma aproximação do gradiente de Φ , J é a matriz jacobiana e H uma aproximação da matriz hessiana. O modelo de condutividade m_{ref} serve tanto como ponto de partida para o processo iterativo quanto para se estabelecer um modelo de referência na representação do substrato. Em muitos problemas m_{ref} representa um meio homogêneo, com valor de resistividade igual a uma média (aritmética ou geométrica) dos valores de resistividade aparente medidos.

Há diversos programas de modelagem direta e inversão 2D e 3D de resistividade elétrica, como por exemplo RES2DINV⁴, RESINVM3D (Pidlisecky et al., 2006) e AGI EarthImager 2D (AGI Advanced Geosciences Inc.)⁵. Neste trabalho, para a inversão de dados de resistividade (Capítulo 2), será utilizado o programa AGI EarthImager 2D. O programa utiliza vínculos de suavidade e de inversão robusta. Além disso, ele incorpora dados de elevação do terreno. Para auxiliar a análise dos resultados, o programa EarthImager 2D produz mapa de sensibilidade a partir da normalização de colunas da matriz jacobiana. Cada elemento i, j desta matriz contem a derivada do potencial elétrico medido na i -ésima configuração de eletrodos, com respeito à j -ésima célula de resistividade/condutividade do modelo. Quanto maior o valor desta derivada, maior a sensibilidade da célula em questão. O cálculo do elemento diagonal da matriz $J^T J$, normalizado pela norma da matriz, fornece uma medida das derivadas, em todos os arranjos disponíveis, com referência a uma célula de resistividade em particular. O mapa de sensibilidade mostra valores mais altos para áreas mais próximas dos eletrodos, e quanto mais alta a sensibilidade de uma área, maior é a resolução do modelo. O imageamento elétrico tende, assim, a ter melhor definição nas células com maior sensibilidade. Outro recurso disponível neste programa é a visualização de ajuste aos dados no modo *cross-plot*. Este procedimento permite avaliar a qualidade do ajuste em toda a base de dados e identificar medidas isoladas muito fora do ajuste.

⁴<http://www.geotomosoft.com/products.php>

⁵<http://www.agiusa.com/agi2dimg.shtml>

1.4 Método Eletromagnético Indutivo (EMI)

1.4.1 Princípios físicos

O método eletromagnético indutivo baseia-se na indução de campos eletromagnéticos em um substrato condutivo. Uma bobina transmissora Tx é energizada com uma corrente alternada e uma bobina receptora Rx, localizada a uma distância s da bobina transmissora, mede o campo magnético que se estabelece em resposta. A bobina Tx induz corrente no solo (Figura 1.15) que, por sua vez, induz um campo magnético secundário, H_s , que é detectado em sobreposição ao campo magnético primário, H_p , pela bobina Rx. Os campos H_s e H_p são diferentes em intensidade, fase e direção. Distorções neste campo revelam a presença de condutores isolados (McNeill, 1980a), o que permite a aplicação desses métodos na detecção de objetos metálicos rasos.

Figura 1.15: Fluxo de corrente induzido por uma bobina transmissora Tx e fluxo magnético captado por uma bobina receptora Rx.

A amplitude dos campos eletromagnéticos diminui com a profundidade. A profundidade em que a amplitude do campo é reduzida a $e^{-1} \approx 0.37$ do valor em superfície é denominada *skin depth*. O *skin depth*, δ , é tal que

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu_0\sigma}} \quad (1.35)$$

sendo f a frequência, σ a condutividade elétrica do meio e μ_0 sua permeabilidade magnética (assumida igual à do vácuo).

Para sistemas com duas bobinas (Tx e Rx), a razão entre o espaçamento, s , das bobinas pelo *skin depth* é denominado *número de indução*, B , sendo definido por

$$B = \frac{s}{\delta} \quad (1.36)$$

Para um semi-espaço homogêneo, a razão do campo magnético secundário, H_s , pelo campo primário, H_p , é dada por

$$\frac{H_s}{H_p} = \frac{2}{(\gamma s)^2} \{9 - [9 + 9\gamma s + 4(\gamma s)^2 + (\gamma s)^3] e^{-\gamma s}\} \quad (1.37)$$

para bobinas no modo dipolo magnético vertical (DMV), sendo $\gamma = \sqrt{i\omega\mu_0\sigma}$, $i = \sqrt{-1}$. Na condição em que $B \ll 1$, denominada *baixo número de indução*, a razão H_s/H_p , tende a

$$\left(\frac{H_s}{H_p}\right)_q = \frac{iB^2}{2} = \frac{i\omega\mu_0\sigma s^2}{4}. \quad (1.38)$$

Nesta condição, o campo magnético secundário tem magnitude proporcional à condutividade do semi-espaço e a fase do campo magnético secundário é deslocada em 90° em relação ao campo primário. Campos com diferença de fase de 90° são ditos em *quadratura*. Na condições de número baixo de indução há uma pequena componente *in-phase* do campo magnético secundário H_s , definido por

$$\left(\frac{H_s}{H_p}\right)_I = \frac{8B^3}{15} = \frac{2\sqrt{2}}{15} s^3 (\omega\mu_0\sigma)^{3/2}. \quad (1.39)$$

Na orientação de bobinas no modo DMH (dipolo magnético horizontal) a razão H_s/H_p é dada por

$$\frac{H_s}{H_p} = 2 \left\{ 1 - \frac{3}{\gamma s} + [3 + \gamma s + (\gamma s)^2] \frac{e^{\gamma s}}{(\gamma s)^2} \right\} \quad (1.40)$$

Para $\gamma_s^2 \gg 1$, a equação para a configuração DMV é simplificada para a equação 1.38.

1.4.2 Aquisição de dados

Os equipamentos mais utilizados em levantamentos geofísicos de campo com o método EMI são equipamentos fabricados pela empresa Geonics Limited, modelos EM-31, EM-34 e EM-38. O equipamento EM-34, mais utilizado em investigações de hidrogeologia (pela profundidade de investigação alcançada), emprega duas bobinas circulares conectadas por um cabo de referência. Cada bobina é ligada a um console, de geração (Tx) e de recepção (Rx). Nas medições de campo, a separação entre as bobinas é constante e o par de bobinas é movido ao longo de um perfil a ser investigado. O registro das medidas é realizado em intervalo igual à separação das bobinas, algumas vezes igual à metade deste valor. A condutividade elétrica aparente medida por este sistema é atribuída ao centro do arranjo (ponto médio entre as duas bobinas). As medidas podem ser realizadas com o plano das bobinas na posição vertical (arranjo VCP: *vertical coil position*) ou horizontal (*HCP: horizontal coil position*). A Figura 1.16 ilustra as configurações HCP e VCP utilizadas em campo. Um mesmo ponto de medida pode ser investigado nos dois arranjos. O cálculo da condutividade é efetuado por microprocessador incluído no equipamento e expresso em unidades de milisiemens por metro (mS m^{-1}).

Figura 1.16: Modo de aquisição de dados com sistemas eletromagnéticos indutivos (EMI): a) Modo de aquisição HCP, no qual as bobinas são posicionadas na horizontal; b) Modo de aquisição VCP, as bobinas são posicionadas na vertical. Figura adaptada de McNeill (1980a).

A profundidade de investigação em um levantamento EMI depende da configuração (HCP ou VCP) e separação das bobinas já que, para garantir a condição de número de indução baixo, a frequência depende da separação. A Tabela 1.1 mostra a dependência da profundidade de investigação em função da separação de bobinas e os valores de frequência

(para cada separação) que mantém válida a aproximação de número de indução baixo. A profundidade de investigação para os modos VCP e HCP é de aproximadamente 0,75 e 1,5 vezes o espaçamento entre as bobinas, respectivamente (McNeill, 1980a).

Tabela 1.1: Frequência e profundidade de investigação em levantamentos EMI (EM-34, Geonics Limited), com orientação de bobinas nos modos HCP e VCP.

Separação (m)	Frequência (kHz)	Prof. HCP (m)	Prof. VCP (m)
10	6.4	15	7.5
20	1.6	30	15
40	0.4	60	30

Os ensaios de campo geralmente são realizados por medições ao longo de perfis (caminhamentos), cada medida levando cerca de 1 ou 2 minutos. Durante o levantamento de campo deve-se conferir o alinhamento e a separação das bobinas para garantir a qualidade das leituras. Os dados medidos podem ser apresentados em perfis ou em mapa, com o intuito de delinear variações de condutividade no substrato ou detectar variações anômalas. Uma base de dados formada a partir da medição de condutividade aparente com separação variável (10, 20 e 40 m, por exemplo), nos arranjos HCP e VCP, pode ser utilizada para determinar um modelo de camadas (inversão linear). A inversão de dados pode ser feita com programa proprietário (EMIX-34 Plus, Interpex Limited) ou desenvolvidos em pesquisa (Santos, 2004).

A condutividade aparente medida em levantamentos EMI, especialmente em áreas com marcante variação topográfica, mostra correlação com a elevação do terreno. Os valores de condutividade elétrica aparente tendem a ser menores nas partes mais elevadas do terreno, pois a zona saturada (mais condutiva) fica em níveis mais profundos, quando se comparados com a profundidade de investigação alcançada pelo arranjo. Nas baixadas, a zona saturada é mais rasa, muitas vezes na faixa de profundidade coberta pelo arranjo. Gráficos de medidas de condutividade aparente em função da elevação do terreno permite identificar a correlação dos dados, definindo o que se denomina *variação regional da condutividade*, implicitamente assumida como dependente da profundidade do nível freático (Monier-Williams et al., 1990).

Capítulo 2

Estudos geofísicos no Aterro do Taquaral

O estudo de campo teve como objetivo averiguar se uma anomalia de PE pode ser associada a uma pluma de contaminação, mais especificamente a uma pluma de contaminação proveniente de um aterro de resíduos. A verificação da existência de um sinal de PE associado a uma pluma é relevante se considerarmos que estudos realizados em condições brasileiras investigam apenas locais com a fonte primária de resíduos, praticamente não se estendendo sobre a pluma de contaminação. O estudo de campo foi realizado em pluma de contaminação originada no Aterro do Taquaral, município de Novo Horizonte, São Paulo. Este local foi escolhido entre diversos locais anteriormente visitados. Pesou nesta escolha, a facilidade para a execução de trabalhos geofísicos (área de pastagem), permissão por parte dos responsáveis (proprietários e Prefeitura de Novo Horizonte) e trabalhos anteriormente realizados (Cleary e Cleary, 1988; IPT, 2007). Este Capítulo apresenta um breve histórico sobre o desenvolvimento da área do aterro, elaborado a partir de documentação acessível e comunicação oral por parte de moradores e funcionários da Prefeitura. Os resultados do estudo geofísico são apresentados em sequência segundo ordem de realização, apontando questões resolvidas ou em aberto em cada etapa de levantamento.

2.1 Aterro do Taquaral, Novo Horizonte-SP

A área de estudos localiza-se no município de Novo Horizonte, longitude 682 795.15 m E, latitude 7 623 879.61 m S, Zona 22K (Figura 2.1). Novo Horizonte situa-se noroeste do Estado de São Paulo, a 484 km da capital paulista. A área do aterro de resíduos perfaz 5.8 ha e situa-se na Estrada do Taquaral, na altura da Chácara Estiva. Entre os moradores, o local é conhecido como *Aterro do Taquaral*. A drenagem formada por uma nascente (olho d'água) a jusante é atualmente uma área de proteção ambiental, gerida pela Secretaria Municipal de Agricultura e Meio Ambiente de Novo Horizonte.

A disposição de resíduos neste aterro (de forma descontrolada, do tipo lixão) teve início no ano de 1978. Parte da área foi destinada para uma planta de compostagem de resíduos orgânicos e reciclagem de material, em convênio estabelecido pela Prefeitura de Novo Horizonte com a CETESB. Nesta etapa de funcionamento, os resíduos eram peneirados mecanicamente e a fração fina disposta diretamente sobre o solo para o processo de compostagem (Cleary e Cleary, 1988). O material retido era disposto ao longo de valas, também com fundo não impermeabilizado. Os resíduos nas valas eram então compactados pela passagem de um trator. O chorume produzido na área de peneiramento era drenado para um poço de coleta e depois para uma pequena lagoa de infiltração próxima das valas. As operações eram realizado a céu aberto, com transbordo de chorume em época de chuva (Cleary e Cleary, 1988). Por volta do ano de 1980, os proprietários da Chácara Estiva, situada a jusante do aterro, perceberam mudanças nas características da água subterrânea coletada em um poço do tipo cacimba, utilizada para abastecimento doméstico e criação animal. Os proprietários reportaram o problema à Prefeitura e, a partir de 1984, passaram a receber fornecimento gratuito por parte da rede pública como compensação pelo fechamento do poço (Cleary e Cleary, 1988).

Figura 2.1: Aterro do Taquaral (contorno em vermelho). Área coberta por levantamentos geofísicos (contorno amarelo). Área de preservação ambiental (branco). Nascente (estrela) e sede da Chácara Estiva (quadrado vermelho). Poços de monitoramento (IPT, 2007) PM-1, 2, 3 e 4 na área do aterro (círculos amarelos) e poço tubular profundo na sede do DAEE (círculo vermelho). Imagem (Google Earth) de 2011.

A composição de fotografias aéreas na Figura 2.2 mostra etapas na utilização da área do aterro, permitindo acompanhar seu crescimento ao longo dos anos bem como as atividades desenvolvidas no seu entorno. Informações foram obtidas analisando as fotos junto a moradores e funcionários da Prefeitura que trabalharam no local. No ano 1962, as atividades no entorno do futuro aterro eram exclusivamente do tipo rural. Ao longo da década 1980 houve expansão da malha urbana com a construção da rodovia SP-304. Tal como mostra a foto do ano 2000 a área do aterro é praticamente duplicada, se estendendo para o lado sul da área. Patamares para o empilhamento dos resíduos podem ser observados nas imagens de 2000 e 2006. A disposição de resíduos na área durante o ano de 2008 foi de 20 t diárias. As atividades no aterro foram encerradas em 2009, e tal como mostra a foto de 2011, recuperou parte da cobertura vegetal recebendo ainda resíduos produzidos pela poda de árvores.

A contaminação da água subterrânea nas vizinhanças na Chácara Estiva foi reportada por Cleary e Cleary (1988), em estudo envolvendo levantamentos geofísicos e poços de monitoramento. Como parte deste trabalho, levantamentos de eletrorresistividade foram realizados pelo professor Milton José Benetti (Instituto de Geociências - IGc/USP), em dezembro de 1985. Um perfil de caminhamento elétrico na chácara inferiu um contorno aproximado para pluma de contaminação. No ano de 1986, levantamentos eletromagnéticos (equipamentos EM-34 e EM-31) foram realizados por John Greenhouse e Mark Monier-Williams, então professores visitantes no IGc-USP. Os levantamentos mostraram altos valores de condutividade (maiores que 30 mS m^{-1}), inferindo uma contaminação das águas subterrâneas (Cleary e Cleary, 1988).

Em 2007, por solicitação da Prefeitura de Novo Horizonte, um estudo foi conduzido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), com o objetivo de avaliar a qualidade da água subterrânea na área sob influência do aterro (IPT, 2007). Neste estudo foram utilizadas metodologias geofísicas (potencial espontâneo, eletrorresistividade) e análise de amostras obtidas em poços de monitoramento. Estudos realizados em amostras coletadas em poço se concentraram basicamente no interior do aterro, com a perfuração de 4 poços de monitoramento (Figura 2.1).

Análises químicas em amostras de água subterrânea coletadas nos quatro poços instalados na área do aterro de resíduos mostraram parâmetros em desconformidade com as recomendações da Portaria N°518 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA),

Figura 2.2: Área do aterro do Taquaral (vermelho) em fotos aéreas de 1962, 1979, 1988, 2000, 2006 e 2011. Nota-se a expansão do município após a construção da SP-304 e crescimento da área do aterro de resíduos. Na área com levantamento geofísicos (amarelo) apenas atividades agrícolas são observadas nas fotos. Fotos da BASE Aerofotogrametria e Projetos S.A, exceto foto de 2011 obtida no Google Earth.

da Resolução N°357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas definidos pela da CETESB (Decisão da Diretoria N°195-2005-E). Testes de infiltração nos quatro poços mostraram valores de permeabilidade entre 10^{-4} a $10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, compatíveis com solos arenosos com textura fina siltosa e argilosa (ABGE, 1996). Tais valores de permeabilidade estão acima do limite mínimo recomendado ($10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$) para que um solo possa ser considerado impermeável e receber descarte direto de resíduos.

2.2 Geologia Local

O Aterro do Taquaral se estabeleceu sobre sedimentos da Formação Adamantina, Grupo Bauru, da Bacia Sedimentar do Paraná (IPT, 1981). No local, a Formação Adamantina é constituída por arenito muito fino a fino, marrom ora alaranjado, seleção boa, camadas tabulares de siltito maciço, cor amarelo a marrom, podendo ocorrer lentes de arenito conglomerático com intraclastos argilosos ou carbonáticos associados à ambiente deposicional do tipo fluvial. A Formação Adamantina assenta-se em contato discordante sobre os basaltos da Formação Serra Geral. Estes basaltos são descritos como pertencentes a uma suíte vulcânica de basaltos toleíticos, de coloração cinza a negra, textura afanítica a fanerítica fina, podendo apresentar zonas amigdaloidais ou vesiculares no topo dos derrames. Localmente ocorrem solos de matriz arenosa originados da alteração dos arenitos da Formação Adamantina. Um poço tubular profundo na sede do DAEE de Novo Horizonte (Figura 2.1) encontra o topo do basalto na altitude de 600 m, profundidade de 60 m. O perfil litológico deste poço (arquivo do DAEE) assinala: arenitos da Formação Adamantina de 0 a 60 m, basaltos da Formação Serra Geral entre 60 m e 420 m e arenitos da Formação Botucatu 420 m a partir de 600 m de profundidade.

2.3 Levantamentos geofísicos

Esta seção descreve as etapas da investigação geofísica desenvolvida no Aterro do Taquaral realizadas em 2009, 2010 e 2011. O levantamentos foram geo-referenciados utilizando marcos instalados no local e posicionamento por GPS (*Global Positioning System*) com correção diferencial pós-processada (GPS Pathfinder Office, Trimble), integrado com levantamento topográfico com teodolito a laser/infra-vermelho (estação total TPS-300, Leica). A utilização de um teodolito foi necessária para dar precisão às medidas de elevação (imprecisas com o equipamento GPS utilizado). O erro de posicionamento horizontal, após processamento diferencial, foi menor que 1 m na maioria dos pontos processados. A base topográfica para medidas de elevação totalizou 424 pontos, espalhados sobre a área de levantamento, pontos de medida com separação mínima de 5 m.

2.3.1 Mapeamento de condutividade elétrica (EMI)

O mapeamento de condutividade elétrica utilizando o método eletromagnético indutivo (EMI) teve como objetivo averiguar a existência de um terreno condutivo que pudesse, por relação de continuidade a partir do aterro ser associado a uma pluma de contaminação. Os dados de condutividade elétrica aparente, σ_a , foram coletados com equipamento EM-34 (Geonics Limited)¹, separação de bobinas de 20 m. Em cada estação foram feitas medições no arranjo HCP e VCP. As medidas foram tomadas a cada 10 m ao longo de perfis, o posicionamento do centro do arranjo realizado com sistema GPS com processamento diferencial.

Os dados de condutividade foram correlacionados com a variação topográfica para posicionar corretamente os horizontes geoelétricos em subsuperfície. Para analisar a dependência linear dos dados de condutividade e topografia do terreno, os dados foram submetidos a um processo, por meio de um programa elaborado em ambiente Matlab de ajuste da reta pelo método dos mínimos quadrados (`polyfit`) e o método da regressão robusta (`robustfit`). A Figura 2.3 mostra a dependência linear entre os dados de condutividade e a variação topográfica do terreno. O método dos mínimos quadrados (VCP: $a = -0.72$ e $b = 345$; HCP: $a = -0.97$ e $b = 468$) mostrou um melhor ajuste aos dados para as duas orientação de bobinas (VCP e HCP).

¹<http://www.geonics.com/html/em34-3.html>

Figura 2.3: Dependência dos dados de condutividade elétrica aparente (EM-34) com a altitude. a) Modo VCP (plano da bobina na vertical) e b): Modo HCP (plano na horizontal). Ajustes de retas (coeficientes a e b tais que $y = ax + b$) por mínimos quadrados (vermelho) e robusto (azul). Ajuste robusto ignora dados fora de uma tendência principal e fornece coeficientes mais representativos.

Após a análise dos dados de condutividade e variação topográfica, o ajuste obtido com o método dos mínimos quadrados foi utilizado para gerar os mapas residuais nos modos VCP e HCP. Os dados foram interpolados se utilizando do método de interpolação da krigagem (Surfer, Golden Software). Os resultados de σ_a nos modos HCP e VCP são ilustrados pelas figuras 2.4 e 2.5 respectivamente. Os mapas de σ_a nos modos HCP e VCP, mostram respectivamente uma tendência de valores entre 17 a 35 mS m⁻¹ e 10 a 22 mS m⁻¹. Observa-se que a anomalia de condutividade tem um aumento gradativo na direção SE. Os valores de condutividade são menores onde a topografia é mais elevada. Onde a o terreno tem uma menor variação topográfica, os valores de condutividade são maiores, se concentrando mais próximo da área de drenagem. Os resultados nos leva a interpretar que, entre 10 a 20 m de

profundidade, há uma camada mais condutiva, podendo estar relacionada a zona saturada. Interpreta-se que nas partes mais elevadas da área, os baixos valores de condutividade estão associados a ocorrência de um material mais arenoso, não saturado.

Figura 2.4: Mapa de condutividade elétrica aparente no modo HCP obtido a partir do ajuste da reta.

Figura 2.5: Mapa de condutividade elétrica residual aparente no modo VCP obtido a partir do ajuste da reta.

2.3.2 Sondagem Elétrica Vertical (SEV)

A realização de sondagens elétricas teve como objetivo identificar a sucessão dos horizontes elétricos em profundidade, informação que passa despercebida no mapeamento de condutividade com o EM-34. A coleta de dados foi realizada com um resistivímetro monocanal (SYSCAL R2, IRIS Instruments Inc.) ². O sistema é alimentado por uma bateria de 12 V, conectado a um conversor DC-DC de 250 W. A potência do aparelho limita a magnitude da corrente injetada e, com isto, a abertura máxima dos eletrodos de corrente que produz um potencial mensurável. A limitação da abertura dos eletrodos de corrente limita a profundidade de investigação. Os dados das sondagens elétricas foram modelados com a versão gratuita do programa IPI2win ³.

Os ensaios de SEV foram realizados em junho de 2009 em locais escolhidos de forma a propiciar uma abertura dos eletrodos da ordem de 400 m. Uma das sondagens (SEV-02, descrita na sequência) foi posicionada nas imediações dos poços de monitoramento realizados pelo IPT em 2007. O nível estático médio destes poços é de 7 m (IPT, 2007), tal como mostra a Tabela 2.1. A Figura 2.6 mostra a distribuição dos poços de monitoramento e a posição das SEVs realizadas neste trabalho.

Tabela 2.1: Dados técnicos dos poços de monitoramento instalados no entorno do aterro de resíduos.

Poço	Cota (metros)	Prof. (metros)	Prof. nível d'água (metros)
PM-1	475	13,5	11,22
PM-2	466	9,0	7,0
PM-3	466	9,0	7,77
PM-4	464	8,0	6,56

Fonte: IPT (2007)

²<http://www.iris-instruments.com>

³<http://geophys.geol.msu.ru/ipi2win.htm>

Figura 2.6: Localização das sondagens elétricas verticais (triângulo amarelo) juntamente com a posição dos poço de monitoramento (círculos amarelos) na área do aterro, o poço localizado no DAEE (círculo vermelho), nascente (estrela amarela) e a Chácara Estiva (quadrado vermelho).

A SEV-02, próxima aos poços PM-2, PM-3 e PM-4, teve AB/2 máximo de 200 m e foi interpretada utilizando um modelo com quatro camadas (Figura 2.7). A primeira camada, com resistividade elétrica de $1355 \Omega \text{ m}$ e espessura estimada de 7 m pode ser associada a uma camada de solo arenosa. A segunda, com resistividade de $123 \Omega \text{ m}$ foi interpretada como correspondente ao um aquífero suspenso, compatível com informações dos poços de monitoramento, na profundidade (topo) de 7 m. A terceira camada apresenta resistividade de $5 \Omega \text{ m}$ com topo na profundidade de 28 m, podendo estar relacionada a um aquífero confinado. O alto valor de resistividade elétrica modelado para a quarta camada, $7000 \Omega \text{ m}$, é associado ao basalto da Fm. Serra Geral, marcando seu topo na profundidade de 59.5 m. Perfil geológico de poço localizado no DAEE de Novo Horizonte, distante 650 m aproximadamente da SEV-02, posiciona o topo do basalto a 60 m.

Figura 2.7: Sondagem elétrica Vertical (SEV-2), nas proximidades do poço de monitoramento PM-4. Modelo de resistividade com 4 camadas (C) obtido pelo ajuste da curva modelada (vermelho) e pontos medidos em campo (curva em preto). Valores de resistividade (Rho, em $\Omega \text{ m}$), espessura da camada (E, em metros) e profundidade (P, em metros) na tabela.

A SEV-01 teve abertura máxima de $AB/2$ de 100 m e foi locada nas proximidades da nascente que alimenta a drenagem da área de preservação. Os dados de resistividade aparente foram modelados com três camadas (Figura 2.8). A primeira camada, até 9.25 m de profundidade e resistividade elétrica 569 Ω m, pode estar relacionada a uma camada arenosa não-saturada. A segunda camada com resistividade elétrica modelada de 7 Ω m entre 9.25 a 27 m pode ser associada ao aquífero saturado correspondente aos arenitos da Fm Adamantina. A resistividade elevada da terceira camada, 1000 Ω m, pode estar relacionada com o topo do basalto, marcado na profundidade de 27 m.

Figura 2.8: Sondagem elétrica Vertical (SEV-1), situada a jusante da área de aterro. Modelo de resistividade com 3 camadas (C) obtido pelo ajuste da curva modelada (vermelho) e pontos medidos em campo (curva em preto). Valores de resistividade (Rho, em Ω m), espessura da camada (E, metros) e profundidade (P, metros) na tabela.

A SEV-03 foi posicionada próximo a nascente, nos fundos da Chácara Estiva. A curva foi ajustada por um modelo de três camadas, conforme mostra a Figura 2.9. A primeira camada, com resistividade de $271 \Omega \text{ m}$, associa-se a uma camada de solo arenosa identificada na SEV-2. Esta camada se estende da superfície até a profundidade de 13.5 m. Entre 13.5 e 40 m de profundidade ocorre uma camada com $11 \Omega \text{ m}$ de resistividade que pode ser associada ao aquífero saturado em arenitos da Fm. Adamantina, tal como identificado nas sondagens anteriores. A camada basal com resistividade de $1465 \Omega \text{ m}$ e profundidade de 40 m pode ser associada à camada de basalto.

Figura 2.9: Sondagem elétrica Vertical (SEV-1), situada próximo a nascente, aos fundos da Chácara Estiva. Modelo de resistividade com 3 camadas (C) obtido pelo ajuste da curva modelada (vermelho) e pontos medidos em campo (curva em preto). Valores de resistividade (Rho, em $\Omega \text{ m}$), espessura da camada (E, em metros) e profundidade (P, em metros) na tabela.

2.3.3 Levantamento de potencial espontâneo (malha)

Os levantamentos de PE foram realizados em duas etapas, cada uma utilizando abordagens ligeiramente diferentes e com o objetivo de responder pontos específicos. Na primeira etapa do levantamento, toda a área a jusante do aterro foi coberta com perfis equi-espaçados referenciados a uma base comum (modo da base fixa). Nesta etapa, a pesquisa tinha como objetivo averiguar a existência de um sinal de PE, com distribuição regular sobre a pluma de contaminação. Como distribuição regular entende-se valores de potencial não associados a pontos específicos de medidas mas, ao contrário, com tendência inferida por um conjunto de dados. A segunda etapa envolveu a medição de um perfil de PE coincidente a uma linha com seção de resistividade (Linha P). Neste caso buscou-se caracterizar qualitativamente a distribuição da anomalia de PE com feições geoeletricas e hidrogeofísicas inferidas com a interpretação da seção de resistividade da Linha P. Os levantamentos em malha e em perfil utilizam procedimentos semelhantes em muitos aspectos, ficando sub-entendido (quando não especificados na descrição das atividades de campo) que eles são os mesmos. Diferenças nos procedimentos de cada etapa serão devidamente apontadas.

Para mapear a distribuição espacial do sinal de PE a jusante do Aterro do Taquaral duas etapas de campo em 2009 foram necessárias: de 4 a 15 de agosto (18 perfis) e de 11 a 25 de novembro, cada uma medindo 18 perfis (Figura 2.10). Para a realização das medidas foram utilizados um conjunto de eletrodos não-polarizáveis do tipo Pb/PbCl₂ (Figura A.3, descrito em maior detalhes no Apêndice A). A medida de potencial em cada estação foi realizada com um multímetro digital (U1252A, Agilent Technologies) conectado a um computador portátil por porta USB. Este multímetro tem 4.5 dígitos de precisão, faixa de operação de até 1500 mV em modo de corrente contínua (DC), alta impedância de entrada de 10 GΩ, erro de medida de até 0.025%, resolução de até 1 μV e taxa de amostragem de até 40 amostras por segundo. O registro das medidas é realizada pelo programa U1252A-*Agilent Data Logger Software* que também controla remotamente o equipamento.

Figura 2.10: Imagem aérea da área de estudos ilustrando a disposição dos 36 perfis (círculos vermelhos) e a posição do eletrodo de REF (círculo amarelo). A imagem ilustra também a posição do perfil P (círculos brancos) e a posição do eletrodo REF para a (quadrado amarelo).

Cada perfil teve comprimento cerca de 140 m, espaçamento entre estações de 10 m e o espaçamento entre perfis de aproximadamente 30 m. A instalação dos eletrodos requer a perfuração do solo (trado manual) até 20 cm, preenchimento dos furos com uma lama bentonítica (para diminuir a resistência de contato) e imersão do eletrodo na lama. Para evitar deriva por aquecimento, recomenda-se que os eletrodos fiquem enterrados. Esta lama é composta por água, argila do tipo bentonita e sal de cloreto de potássio (KCl). A estação base, denominado aqui como eletrodo REF (Figura 2.10) foi instalada em local sem fontes perceptíveis de ruído (linhas de tensão, instalações metálicas enterradas).

O eletrodo REF é conectado no polo negativo do multímetro (modo mV), o eletrodo itinerante no polo positivo. Na tomada de leitura, o potencial em cada par de eletrodos foi monitorado por 5 min, com um registro a cada 5 ms. A alta taxa de amostragem foi uma tentativa de aplicar procedimentos de filtragem para remoção de ruído de alta frequência, o que se mostrou desnecessário. Para cada perfil, a diferença de potencial entre o primeiro eletrodo e o eletrodo REF foi monitorada por 10 min. Em seguida, o primeiro eletrodo foi utilizado como base na medição das diferenças de potencial em cada um das 13 estações do perfil. Cada linha foi medida duas vezes para efeito de teste de repetibilidade. Ao final, a medição em relação à base fixa também foi novamente realizada. O procedimento de medida em campo para cada perfil demandou cerca de duas horas e meia, incluindo instalação do eletrodos e repetição das medidas. Coordenadas inicial e final de cada perfil foram tomadas com GPS e corrigidas por processamento diferencial. Apesar do tempo demasiado, a escolha por esta minuciosa rotina de aquisição de dados foi verificar se há consistência e repetibilidade do sinal. Após a aquisição e registro das medidas, um programa desenvolvido em Matlab organizou cada série temporal. Por um procedimento (Figura 2.11) de seleção dos intervalos dos patamares (potencias medidos para cada estação de medida), foi possível obter a média, o desvio padrão e o erro em cada estação de medida. Os resultados foram plotados em um gráfico em função da distância ao longo do perfil.

Figura 2.11: Procedimento de processamento das medidas tomadas: a) Faz-se a primeira corrida de medidas ao longo do perfil. b) Procedimento de repetição das medidas no perfil; c) Seleção dos intervalos nos patamares correspondentes a cada par de eletrodos para o cálculo da média, erro e desvio padrão; d) Plotagem da primeira corrida e sua repetição; e) Correção dos dados referente ao eletrodo REF.

Os dados medidos em perfil foram interpolados utilizando o método da krigagem (Surfer, Golden Software) produzindo um mapa de anomalias apresentado na Figura 2.12. O mapa mostra duas regiões distintas, uma região com valores negativos e outra com valores positivos de potencial. A distribuição do potencial identifica uma parte do terreno mais próxima do aterro com valores negativos de -70 mV. Este local situa-se próximo aos poços de monitoramento onde foram detectadas desconformidades nos resultados de análises químicas das águas subterrâneas. Quanto mais distante da área do aterro (direção SE), observa-se que o sinal de PE tende a ficar positivo.

Figura 2.12: Mapa de distribuição do sinal de PE na área da Chácara Estiva. Próximo a área do Aterro do Taquaral, o sinal de PE observado é estritamente negativo (pico máximo de -70 mV). O sinal de PE tende a ficar positivo ao se distanciar da área do aterro.

2.3.4 Tomografia elétrica 2D

Duas linhas de resistividade (Figura 2.13), denominadas de Linha Q e Linha P, foram realizadas na área de estudo. A Linha P de 275 m se estende longitudinalmente à pluma de contaminação. Os 56 eletrodos do sistema foram separados em 5 m e utilizados para medições nos arranjos wenner (458 dados) e schlumberger (663 dados). Apesar de operar no modo de comutação automática de eletrodos, o resistivímetro Sting R1/IP possui apenas um canal, fazendo com que as medições em cada arranjo dure cerca de 1 h e 15 min. A Linha Q orienta-se transversalmente à pluma, tem também extensão 275 m, separação de eletrodos de 5 m e foi adquirida com arranjo schlumberger (663 dados).

Figura 2.13: Disposição das linhas P (círculos em azul) e Q (círculos em roxo) de resistividade 2D adquiridas na área da Chácara Estiva. A Linha P foi adquirida com os arranjos wenner e schlumberger (1121) pontos) e teve 275 m de comprimento, espaçamento entre eletrodos de 5 m. A Linha Q foi levantada com o arranjo schlumberger, 275 m de comprimento, espaçamento entre eletrodos de 5 m, com um total de 663 pontos investigados.

Os perfis de resistividade elétrica 2D foram adquiridos com um resistivímetro multi-eletrodo Super R1/IP ⁴ (AGI Advanced Geosciences Inc.). O equipamento (Figura 2.14) consiste em um módulo de controle ligado a um sistema de comutação (*switch box*) com saída para 56 eletrodos agrupados em 4 estágios, com 14 saídas (*take out*) cada. A separação entre as saídas é de 5 m, permitindo perfis com extensão máxima de 275 m. O sistema é alimentado por duas baterias de 12 V em paralelo, alcançando potência máxima de 200 W. Os dados de resistividade elétrica foram interpretados com o programa de inversão 2D AGI EarthImager 2D (AGI Advanced Geosciences Inc.).

Figura 2.14: Resistivímetro Super Sting R1/IP (a): I) módulo de controle; II) módulo de comutação de eletrodos (*switch box*) e III) cabos que conectam o resistivímetro com o módulo de comutação e os eletrodos metálicos ao longo do perfil. Conexão do eletrodo metálico com o cabo ao longo do perfil (b).

A seção de resistividade correspondente à Linha P é apresentada na Figura 2.15 juntamente com resultados (gráfico *cross-plot* e seções de resistividade) que auxiliam a análise dos resultados. Na inversão da Linha P as duas bases de dados (wenner e schlumberger) foram concatenadas e assim invertidas em conjunto. A qualidade do ajuste dos dados calculados aos dados medidos pode ser observada no gráfico *cross-plot*, pelo agrupamento de pontos ao longo de uma reta com coeficiente angular igual a 1. O mapa de sensibilidade mostra a diminuição da sensibilidade com a profundidade. A seção de resistividade da Linha P mostra uma camada superficial resistiva, também identificada na SEV-02, que corresponde ao solo

⁴<http://www.agiusa.com/supersting-r1.shtml>

seco. Abaixo desta camada aparece uma camada fina com resistividade baixa, correspondente a terceira camada da SEV-2. Esta camada tem topo coincidente com o nível freático observado nos poços de monitoramento (7 m) e mantém continuidade com o aquífero livre (AL) que, devido ao declive do terreno, forma a nascente situada na posição de 160 m do perfil (Figura 2.15).

Estudos anteriores (Cleary e Cleary, 1988; IPT, 2007) mostram que este aquífero está contaminado por chorume e estudos recentes mostram a contaminação da nascente (informação verbal). Este aquífero situa-se sobre uma camada resistiva que se estende por toda a seção (camada 4 da SEV-2) que, por sua vez, é interpretada como sendo um aquitarde (AQ). O aquífero confinado (AC) subjacente mostra valores menores que $10 \Omega \text{ m}$, considerados muito baixos quando comparados com valores médios regionais para aquíferos não-contaminados do Grupo Bauru. Infere-se, desta maneira, que as porções mais condutivas do aquífero confinado estejam afetadas por efluentes originados no aterro. A pluma de contaminação teria, então, duas frentes: uma se desenvolvendo ao longo do aquífero livre (confirmada por dados de poço); outra se desenvolvendo no aquífero confinado (inferida neste trabalho). Um modelo conceitual das trajetórias de percolação do material contaminante a partir do aterro é mostrado na Figura 2.15. Basicamente, um modelo conceitual busca uma representação consistente para o substrato, compatível com a base de dados disponível, incluindo-se aí dados de poço, informações geológicas e geofísicas.

A seção de resistividade correspondente à Linha Q é apresentada na Figura 2.16. Tal como na seção discutida anteriormente, a Linha Q mostra uma camada resistiva correspondente à zona vadosa, um horizonte condutivo correspondente ao aquífero livre contaminado, uma camada resistiva correspondente ao aquitarde e o horizonte condutivo correspondente ao aquífero confinado subjacente. O aquífero contaminado apresenta uma zona de menor resistividade, (menor que $10 \Omega \text{ m}$), que tem forma oval, compatível com a seção transversal de uma pluma. Observa-se também que a camada correspondente ao aquitarde é descontínua, sugerindo a conexão do aquífero livre com o confinado em locais com menor permeabilidade da camada confinante. Haveria, assim, uma movimentação vertical do fluxo contaminante, justificando os valores baixos de resistividade no aquífero confinado.

Figura 2.15: Seção de resistividade da Linha P: a) Ajuste aos dados medidos pelos valores calculados a partir do modelo de resistividade; b) modelo de sensibilidade; c) modelo de resistividade obtido com a inversão de dados; d) modelo interpretativo baseado na seção de resistividade e informações anteriores, identificando duas zonas condutivas tendo valores médios de $10 \Omega m$ (contornos em linhas tracejadas) situada no aquífero livre (AL) mais próximo a superfície, uma camada interpretada como aquitarde (AQ) que confina um segundo aquífero mais profundo (AC).

Figura 2.16: Seção de resistividade da Linha P: a) Ajuste aos dados medidos pelos valores calculados a partir do modelo de resistividade; b) modelo de sensibilidade; c) modelo de resistividade obtido com a inversão de dados; d) modelo interpretativo baseado na seção de resistividade e informações de poço, identificando um aquífero livre (AL) mais próximo a superfície e um aquífero confinado (AC) mais profundo.

2.3.5 Levantamento de potencial espontâneo (perfil)

O levantamento de dados de potencial espontâneo em perfil teve como objetivo identificar a variação do potencial elétrico ao longo de uma direção longitudinal à pluma, atravessando domínios distintos identificados nos levantamentos anteriores. Este perfil foi medido na mesma posição da Linha P, com seção de resistividade elétrica, utilizando os mesmos procedimentos descritos para o levantamento em malha. Ao longo do perfil foram instalados 48 eletrodos com separação de 5 m, totalizando 420 m de comprimento. As medições foram feitas no modo da base-fixa, com eletrodo de referência instalado no centro do perfil. Em cada estação, o potencial elétrico foi registrado por 3 min, uma medida a cada 2 s e o valor médio calculado. A medição de todas as estações do perfil demorou cerca de 4 horas e 30 minutos. Como teste de repetibilidade, 30 % das estações do perfil foram re-ocupadas e os erros de medida estimados.

Para averiguar dependência dos dados com a elevação do terreno, os dados de PE foram plotados em função da elevação e ajustes por retas foram realizados utilizando dois critérios: regressão por mínimos quadrados e regressão robusta em um programa desenvolvido em Matlab utilizando as funções `polyfit` e `robustfit`, respectivamente. Tal como mostra a Figura 2.17 a regressão robusta, por apresentar menor sensibilidade a valores muito fora da tendência geral, identifica melhor a dependência do sinal de PE com a elevação ($a = 3.2$ e $b = -1502$).

Considerando que a dependência linear com a elevação representa um efeito regional associado ao movimento da água subterrânea (Naudet e Revil, 2005), pode-se, assim, representar o efeito regional e assim estimar o componente residual, que tal como em (Naudet e Revil, 2005), seria indicativo do potencial de origem redox.

Na Figura 2.17 é possível notar três intervalos diferentes (I, II e III) para o sinal de PE ao longo do perfil. No intervalo I, entre as posições 0 a 190 m, nota-se que o sinal possui variações na ordem de dezenas de milivolts, indo do negativo ao positivo. Este intervalo é relacionado com uma maior variação topográfica no terreno, estando sobre o aquífero livre contaminado. O intervalo II, entre as posições 190 a 265 m, mostra um sinal de PE com variações suaves tendo uma amplitude de aproximadamente de -20 mV. No intervalo II, o terreno é úmido, e em alguns pontos de medida os eletrodos ficaram submersos na água.

No último trecho do perfil, intervalo III, a variação topográfica é suave, com uma única diferença, o terreno é seco. Observa-se uma variação do sinal de PE entre um ponto e seus vizinhos, apresenta um erro maior se comparado aos trechos anteriores. Esta anomalia pode estar associada ao aquífero confinado que ocorre em maiores profundidades, capeado por uma camada de arenito com lentes argilosas ou carbonáticas. Tal como mostra a Figura 2.17b a remoção do efeito regional aumenta, neste caso, a amplitude da anomalia de PE, evidenciando sua associação com a proximidade do aterro, mais especificamente com a parte do perfil com ocorrência do aquífero livre.

Figura 2.17: Resultado do sinal de PE sobre a Linha P: a) Ajuste dos dados de potencial espontâneo e elevação do terreno, em vermelho ilustra o ajuste obtido com regressão robusta mostrando um melhor ajuste se comparado com o mínimos quadrados (reta em azul); b) Perfil de PE realizado sobre a linha P de resistividade, marcando três intervalos (I, II e III) para o sinal de PE observado.

2.4 Análise dos resultados

O estudo geofísico realizado na Chácara Estiva fornece um modelo conceitual consistente com informações geológicas e geofísicas disponíveis. Basicamente este modelo identifica um aquífero livre contaminado, que aflora na posição de 160 m da Linha P. A camada confinante parece apresentar locais com menor permeabilidade, que permitem a conexão do aquífero livre com o aquífero contaminando, fazendo com que o fluxo contaminante se desenvolva na descendente. A contaminação no aquífero confinado é inferida nos locais com valores de resistividade menor que $10 \Omega \text{ m}$. Tal como discutido, valores nesta faixa são inferiores à média regional para aquíferos não contaminados em terrenos semelhantes, normalmente com valores superiores a $20 \Omega \text{ m}$. A camada confinante pode estar associada a arenitos com cimentação carbonática (identificados em poços da região), o que seria compatível com zonas mais permeáveis causadas por dissolução dos carbonatos.

O modelo conceitual basicamente foi definido com base nas informações geológicas de poço e seções de resistividade obtidas no imageamento elétrico. Este modelo ajuda, entretanto, a interpretação do mapa de condutividade elétrica obtida no levantamento EMI, com o equipamento EM-34. Antes da configuração deste modelo não se explicava com clareza por que os valores baixos de condutividade não guardavam relação de continuidade com sua potencial fonte de geração (área do aterro), tal como se esperaria. Entretanto, com base no modelo conceitual, pode-se considerar que a parte condutiva mapeada pelo EM-34 corresponde ao aquífero confinado, na faixa de profundidade investigada pelo equipamento na porção mais baixa do terreno.

Ainda com base no modelo conceitual, pode-se associar valores negativos na anomalia de potencial espontâneo, com amplitude máxima de -70 mV , na área de ocorrência do aquífero livre contaminado. Esta resposta é observada tanto no levantamento em malha quanto no levantamento em perfil. Especialmente no levantamento em perfil, não se observa variação expressiva na anomalia de PE nos locais em que o aquífero confinado apresenta sinais de contaminação, reforçando a associação do sinal de PE com locais nos quais o material contaminante tenha acesso aos horizontes oxidantes da zona vadosa. A interpretação da anomalia deste perfil (Linha P) será retomada na seção de Conclusões, ao se levar em conta os resultados da modelagem em tanque.

Capítulo 3

O potencial elétrico gerado por um sistema análogo de biogeobateria

3.1 Considerações gerais

Dois fatores motivaram a pesquisa com experimentos em tanque, simulando a geração de sinais de potencial espontâneo a partir de um sistema bioeletroquímico (BES: *Bioelectrochemical System*), do tipo célula microbiana de combustível (MFC: *Microbial Fuel Cell*). A analogia entre o que se denomina biogeobateria em geofísica e o que se conhece por MFC em pesquisas de biotecnologia (bioenergia, principalmente) foi reconhecida por diversos autores (Revil et al., 2010; Doherty et al., 2010), permitindo que uma série de procedimentos consolidados nas pesquisas com MFC (Logan et al., 2006) pudesse ser incorporada em experimentos com enfoque geofísico. Outro fator que motivou o experimento com biogeobateria, explorando sua analogia com o modelo de MFC, foi a experiência adquirida em práticas anteriores¹, envolvendo experimentos com um kit didático para estudos com MFC, nas quais instrumentação, procedimentos de medida e programas para a análise dos dados foram desenvolvidos. Neste trabalho utilizaremos o termo BES para se referir a um sistema bioeletroquímico e uma revisão resumida sobre esse sistema é incluída no Apêndice B.

A experiência anterior com o kit MFC nos motivou a experimentar uma configuração do dispositivo de MFC com catodo e anodo enterrados em sedimentos. O catodo situado em uma zona oxidante (solo insaturado, por exemplo) e o anodo em uma zona redutora (interior de resíduos ou sedimentos orgânicos, por exemplo). Esta configuração incorpora os principais elementos de uma biogeobateria, tal como este conceito tem sido trabalhado (Revil et al., 2010; Doherty et al., 2010). O experimento descrito neste Capítulo tem como objetivo responder as seguintes questões: i) um sistema bioeletroquímico representando uma

¹Iniciação Científica de Guilherme C. Novaes com kit educativos sobre MFC disponibilizado pela Penn State. http://www.engr.psu.edu/ce/enve/logan/bioenergy/mfc_make_cell.htm

biogeobateria se estabelece quando uma camada de resíduos orgânicos é capeada por solo saturado? ii) Um potencial elétrico se estabelece na superfície da camada capeadora, em analogia ao sinal de potencial espontâneo (PE) que se observa em áreas contaminadas? Este Capítulo descreve o experimento realizado para responder tais questões, mantendo linha de argumentação semelhante ao do artigo científico que descreve este estudo (Anexo I).

3.2 Aspectos construtivos do aparato

Para simular um aterro de resíduos em escala reduzida, montamos um tanque com duas camadas, uma superior representando a cobertura de solo, que normalmente se aplica a um aterro de resíduos quando desativado, e uma inferior composta por resíduos orgânicos representando um resíduo sólido quando aterrado.

O tanque foi construído com placas de acrílico, com dimensões de 80 cm de comprimento, 35 cm de altura e 4.75 cm de largura (Figura 3.1a). As placas foram cortadas e perfuradas na Seção de Ferramentaria do IAG-USP e conectadas nas bordas por meio de parafusos transpassantes. Em uma das paredes do tanque foram instaladas portas de amostragem para coleta de material e instalação de sensores. Visando diminuir erros de posicionamento nas leituras de potencial elétrico, um suporte em acrílico foi construído para a colocação de eletrodos na superfície do tanque. Para a simulação de um sistema bioeletroquímico, foram usados eletrodos cilíndricos de grafite, com área formal (sem considerar corrugação em escala microscópica) de 19 cm^2 (Figura 3.1b).

Na primeira etapa do experimento, a camada capeadora foi preparada com argila bentonítica (Mercato Cerâmico, São Paulo, SP), com composição (segundo informação fornecida pelo fabricante) de SiO_2 (54 %), Al_2O_3 (18 %), Fe_2O_3 (9.5 %) para os elementos analisados. Na preparação de camada capeadora de composição arenosa, empregada na segunda fase do experimento, foi utilizada areia para a indústria do vidro (Sand JL, Descalvado-SP), com 99.9 % de SiO_2 , distribuição granulométrica centrada em #150 (diâmetro do grão de $106 \mu\text{m}$). O resíduo orgânico foi coletado na Estação Elevatória da Pedreira, administrada pela EMAE², onde funcionava uma estação experimental de tratamento da água do Rio

²Empresa Metropolitana de Águas e Energia S.A.

Figura 3.1: Tanque para modelagem com biogeobateria: a) tanque de acrílico com portas de acesso para a instalação de sensores (painel frontal) e suporte para colocação de eletrodos em superfície para medidas de potencial; b) eletrodos de grafite (19 cm^2) e adaptadores para conexão na parede do tanque.

Pinheiros, por processos de flotação de particulado, captação e centrifugação da fase sobrenadante. O resíduo gerado, denominado *lodo de centrifugação*, tem cerca de 20% de sólidos, sendo destinado a um aterro sanitário, com base protegida por manta impermeável, situado nas imediações da estação. Para ser utilizado no experimento, o lodo de flotação foi diluído com água deionizada, homogeneizado mecanicamente e colocado no interior do tanque sem deixar espaços vazios (Figura 3.2).

O tanque foi instalado no dia 18/12/2009, deixando os eletrodos BC e AD conectados por 80 dias. No dia 80, observou-se que a curva de potência (descrita abaixo) nos eletrodos AD, foi cerca de 5 % superior à medida nos eletrodos BC. Para trabalhar com uma célula com maior geração de corrente, o par AD permaneceu ligado com resistor de $1\text{ k}\Omega$ e foi utilizado nos experimentos subsequentes. O par de eletrodos em BC foi desconectado e usado para medir a tensão de circuito aberto. Ao longo do experimento, o potencial de circuito aberto em AD foi de $230 \pm 40\text{ mV}$ e em BC de $650 \pm 100\text{ mV}$.

Figura 3.2: Modelo para testes com biogeobateria simulando um aterro de resíduos, capeada com solo: a) esquema ilustrativo; b) aparato após a montagem. Camada capeadora (CC) composta por argila (até o dia 98) e camada orgânica (CO) composta por lodo de estação de tratamento (EMAE-Pedreira). Eletrodos A e D conectados a década resistiva (I).

3.3 Análises do material no tanque

3.3.1 Medidas de pH e Eh

Medidas de potencial Eh (potencial redox) foram realizadas no topo da camada capeadora (sensor 1208, Instrutherm, três leituras por ponto) e ao longo de um perfil em profundidade,

por meio portas instaladas no tanque. Medidas de pH foram realizadas nos mesmos pontos com medidas de Eh (sensor 1225, Instrutherm, duas leituras por ponto).

A Figura 3.3 mostra as medidas de Eh e pH realizadas no dia 146 do experimento. O perfil de pH é uniforme com valores de 8.7 ± 0.3 , exceto na interface entre as duas camadas que apresenta valores de 7.2 ± 0.3 . Valores de pH por volta de 8 e 9 medidos na camada de lodo são atribuídos à adição de óxido de cálcio (CaO), utilizado para ressecamento dos resíduos antes da disposição no aterro. As medidas de Eh (Figuras 3.3a e c) mostram uma transição suave entre as camadas, partindo de uma condição oxidante na camada superior (Eh=105 mV) para um ambiente redutor no substrato orgânico (Eh=-240 mV).

3.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Com o objetivo de avaliar a demanda química de oxigênio no tanque, amostras de material (lodo) foram colhidas em duas portas de acesso, uma entre os eletrodos C e D e outra perto do eletrodo D. As amostras foram coletadas antes do encerramento do experimento, quando o lodo estava capeado pela camada de areia. O teste de DQO é baseado na quantidade de um agente oxidante que reage com o resíduo em condições controladas. No método de titulação, padrão (APHA, 2005), uma amostra é tratada com excesso de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) que é parcialmente consumido em reações que oxidam o material orgânico na amostra. Após a reação, o $K_2Cr_2O_7$ remanescente é titulado com sulfato de amônio ferroso para determinar a quantidade de dicromato de potássio restante. Esta quantidade é expressa em termos correspondente de mg de O_2 por volume (L) ou de massa (kg).

As amostras foram analisadas pelo laboratório Analítica Engenharia do Processo, credenciado pela CETESB³ e forneceram valores 61.7 g kg^{-1} para a amostra entre os eletrodos C e D, e 67.9 g kg^{-1} situada mais a direita ao eletrodo D.

³Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Figura 3.3: Medidas de Eh (a e c) e pH (b e d) na superfície do tanque e em profundidade. Medidas de Eh marcam uma transição suave. Os valores de pH se comportam de forma abrupta em profundidade, marcando a interface entre as camadas.

3.4 Curvas de polarização

Curvas de polarização para sistemas bioeletroquímicos (Logan et al., 2006) são obtidas a partir da medição da diferença de potencial, U_v , que se estabelece entre os terminais de um resistor variável R_v , que conecta os terminais anódicos e catódicos do sistema. Neste modo de medida, a corrente associada a cada resistor, I_v é dada por $I_v = U_v/R_v$. Pode-se

também medir diretamente a corrente I_v , conetando, em série, um amperímetro ao circuito. Denomina-se *curva de polarização* à plotagem da corrente produzida pelo sistema em função da resistência externa, R_v . A partir dos valores de I_v e R_v calcula-se a potência dissipada segundo $P_v = R_v I_v^2$ permitindo construir a *curva de potência* para o sistema. A curva de potência tem forma aproximadamente parabólica (equação $y = ax^2 + bx + c$, com $a < 0$) com valor máximo correspondente à resistência interna do sistema.

No experimento realizado as curvas de polarização foram obtidas medindo-se a diferença de potencial entre os terminais A e D instalados no tanque, quando conectados por um resistor com resistência variável (caixa de resistores). A faixa de variação de valores de resistência cobriu 4 ordens de grandeza (de 10 a $10^3 \Omega$, com 4 valores por década (16 valores no total). Para cada resistor, o potencial elétrico nos terminais foi monitorado por 3 min, uma leitura a cada 4 s. A série temporal assim adquirida (Figura 3.4) foi utilizada para calcular o valor médio do potencial para cada resistor, $\bar{U}_v$, para então calcular os valores médios de corrente ($\bar{I}_v$) e de potência ($\bar{P}_v$) que entram nas curvas de polarização e de potência. Tal como implementado, a faixa de variação de resistências iniciava e terminava com um resistor de $1 \text{ k}\Omega$ (Figura 3.4) para efeito de teste de repetibilidade nas medidas. No cálculo da densidade de corrente e da densidade de potência utilizou-se como elemento de normalização a área nominal do anodo (19 cm^2).

Figura 3.4: Série temporal do potencial elétrico para determinação da curvas polarização e de potência. Potencial para cada resistor monitorado por 3 min. Série de medidas iniciando e terminando com resistor de $1 \text{ k}\Omega$, para efeito de teste de repetibilidade.

Curvas de polarização nos terminais A e D foram repetidas nos dias 80, 87 89, 94, 96, 98, 103, 117, 119, 126, 131, 146, 284, 286, 328, 340 após a início do experimento (Figura 3.5). Nesta figura, as curvas são agrupadas segundo condições específicas para o experimento. A partir do dia 98, a área do catodo foi dobrada por inserção de um bastão adicional de grafite. A partir do dia 146 a camada capeadora, antes com argila, foi substituída por areia. Analisando as curvas correspondentes, observa-se a dependência da intensidade de corrente com a área do catodo, praticamente dobrando-a quando sua área foi dobrada. Os valores máximos 2 mW m^{-2} e 0.8 mW m^{-2} para catodos com área de 38 cm^2 e 19 cm^2 mostra a importância da área do catodo.

A intensidade de corrente, entretanto, permanece na mesma ordem de magnitude quando a camada de argila foi substituída pela camada de areia, sugerindo que a composição da camada de cobertura não afeta substancialmente a intensidade de corrente. A corrente produzida pelo sistema permanece estável, ao longo de meses, quando a camada capeadora é argilosa. Os valores tornam-se variáveis com a camada de areia pois condições de saturação e ressecamento variam mais acentuadamente.

Figura 3.5: Curvas de polarização (a) e de densidade potência (b) para sistema bioeletroquímico estabelecido entre os terminais A e D do tanque. Valores de densidade normalizados pela área formal do anodo (19 cm^2). Catodo com área de 19 cm^2 até o dia 96 e de 38 cm^2 após esta data. Após o dia 146, a camada capeadora de argila substituída por uma camada de areia.

3.5 Potencial elétrico gerado por uma biogeobateria

As medidas do potencial elétrico foram tomadas com eletrodos não-polarizáveis do tipo Pb/PbCl_2 (Fachin et al., 2010). Foram construídos um conjunto de 30 eletrodos miniaturizados para se adequar a escala do experimento em tanque. A construção desses eletrodos seguiu procedimentos semelhantes aos descritos no Apêndice A, quando da construção dos eletrodos de campo. Na superfície do tanque foram instalados 16 eletrodos e, em profundidade, 7 eletrodos. Os eletrodos em profundidade foram colocados na posição $x=25 \text{ cm}$

do perfil, profundidades de $z=6$ cm a $z=30$ cm, com espaçamento de 4 cm. O eletrodo em superfície, na posição $x=4$ cm), serviu como base-fixa (ou eletrodo de referência) em todas as leituras de potencial. As leituras foram realizadas com um voltímetro de alta impedância interna (U1252A, Agilent Technologies), operando no modo mV, conectado a um computador portátil. Segundo esquema de aquisição por base-fixa, o polo negativo do voltímetro ficou conectado ao eletrodo de referência e o polo positivo a um eletrodo ao longo do perfil. Para cada ponto de medida, o potencial elétrico foi monitorado por 120 s, um registro a cada 2 s. Os valores médios para cada estação foram então calculados a partir das séries temporais registradas (pós-processamento).

O seguinte procedimento foi desenvolvido para identificar o potencial elétrico causado pela biogeobateria (no caso o dispositivo BES em AD). A primeira etapa consistiu na medição da curva de polarização, para averiguar se a resposta típica de um sistema tipo BES seria observada, deixando o sistema em aberto por algumas horas após a conclusão das medidas. A etapa de repouso em circuito aberto teve como objetivo determinar o potencial elétrico de fundo, P_f , quando o dispositivo BES encontrava-se desativado. Perfis de potencial elétrico nos eletrodos de superfície e poço foram então medidos para resistores em AD de 1 k Ω , 10 Ω , 100 Ω , 1 k Ω , 10 k Ω e 1 k Ω . Os perfis de potencial elétrico medidos nestas condições foram denominados P_{1k} , P_{10} , P_{100} , P_{1k} , P_{10k} e P_{1k} , respectivamente. Neste esquema, o perfil P_{1k} foi medido 4 vezes ao longo do procedimento, aproximadamente em intervalos de 15 min.

Perfis P_{1k} com erros de repetição maiores que 5 % da amplitude máxima do sinal foram descartados, o que levou ao descarte de algumas medidas em superfície e praticamente todas as leituras nos eletrodos em profundidade. A deriva dos eletrodos em profundidade pode ser atribuída a efeitos galvânicos em consequência do contato direto com a camada de resíduos. Para os perfis que passaram pelo teste de repetibilidade, o potencial elétrico causado pelo dispositivo BES pode ser individualizado subtraindo o potencial de fundo P_f , de forma a produzir potenciais residuais $P_{10} - P_f$, $P_{100} - P_f$, $P_{1k} - P_f$ e $P_{10k} - P_f$. Os potenciais residuais, assim obtidos, podem ser considerados como resultantes do regime de operação do dispositivo BES. Cada regime de operação é definido pelo resistor (10 Ω , 100 Ω , 1 k Ω e 10 k Ω) que conecta os terminais anódicos e catódicos do sistema.

A Figura 3.6 mostra os perfis residuais de potencial elétrico para camada capeadora de argila (dia 126) e areia (dia 328). Apesar de nenhuma mudança substancial na intensidade

da corrente nos dois casos, $114.3\mu\text{A}$ no dia 126 e $90.6\mu\text{A}$ no dia 328, a amplitude do potencial elétrico observado no segundo caso é praticamente 5 vezes maior (-2 mV para o dia 126 e -13 mV para o dia 328, respectivamente). Este resultado sugere que a resistividade da camada capeadora é um parâmetro importante para a magnitude do potencial elétrico causado por uma biogeobateria. De um modo mais geral, sugere que a resistividade do meio pode condicionar a magnitude do potencial elétrico que se estabelece em resposta a uma fonte de corrente.

Figura 3.6: Anomalias de potencial elétrico para resistores de 10Ω , 100Ω , $1\text{ k}\Omega$ e $10\text{ k}\Omega$ na biogeobateria desenvolvida nos terminais A e D. Valores para camada capeadora constituída por argila (cuvas em preto, dia 126 do experimento) e por camada de areia (vermelho, dia 328).

3.6 Correntes primária e secundária

Com o objetivo de reconstituir o potencial observado, foi injetado uma corrente de $90.6\ \mu\text{A}$ em A e D (polo negativo em A, positivo em D) usando uma fonte de corrente externa. Este valor de corrente é igual ao valor medido em A e D no dia 328, quando o dispositivo encontrava-se operando como um sistema bioeletroquímico (ou seja: gerando esta corrente) e gerou o perfil de potencial elétrico mostrado na Figura 3.6. Para reproduzir a amplitude deste potencial, injetando corrente externa em A e D, foi necessário um valor de $181.2\ \mu\text{A}$, o dobro da corrente gerada pelo sistema. A Figura 3.7 compara a magnitude dos potenciais elétricos correspondentes à injeção de correntes de $90.6\ \mu\text{A}$ e $181.2\ \mu\text{A}$ utilizando uma fonte externa.

Figura 3.7: Potencial elétrico de maior amplitude ($10\ \Omega$ em AD). Curva em vermelho tendo areia como camada capeadora (dia 328) e uma corrente observada de $90.6\ \mu\text{A}$ (azul sólido) e $181.2\ \mu\text{A}$ para o perfil de PE reproduzida com o dobro de corrente (curva em azul tracejada).

Considerando que o potencial elétrico medido em superfície é produzido pelo fluxo de cátions, infere-se a existência de um fluxo adicional de cátions duas vezes maior que aquele correspondente à corrente de $90.6\ \mu\text{A}$ medida entre os terminais A e D do dispositivo BES. Existiria, assim, uma correspondência de dois cátions, saindo de D para A pelo meio eletrolítico, para cada elétron também saindo de D para A mas seguindo pelo condutor metálico que conecta os dois eletrodos. O sistema responde, assim, como se cargas adicionais (prótons ou cátions em geral) estivessem contribuindo para a geração do potencial elétrico produzido pelo sistema bioeletroquímico. Uma explicação para este fenômeno seria a existência de reações redox secundárias, acopladas com processos oxidativos primários na superfície do anodo (eletrodo D).

Estes resultados sugerem que a amplitude da anomalia do potencial elétrico gerado por uma biogeobateria é condicionada por mecanismos capazes de manter um fluxo complementar de cátions em direção à superfície do solo para fechar o circuito elétrico. O impedimento do fluxo de prótons, na parte inferior da camada de argila explica o baixo valor de pH (7.2) nesta região do tanque, quando comparado com o valor de pH=8.7 em média.

3.7 Modelagem numérica

O objetivo da modelagem numérica foi identificar a dependência da amplitude do potencial elétrico com a resistividade dos materiais colocados no tanque. A observação experimental que o potencial elétrico aumentou para 12 mV quando a camada de cobertura foi substituída por areia sugere que a resistividade do meio é um parâmetro que condiciona a magnitude da resposta. Verificamos ser inviável explorar esta dependência utilizando uma abordagem estritamente experimental, pois implicaria em repetir o experimento para diferentes materiais no tanque, o que seria impraticável considerando a duração do experimento.

A análise deste problema por modelagem numérica baseia-se no fato que, dado um modelo de resistividade e uma fonte de corrente, pode-se calcular o potencial elétrico no meio resolvendo a equação de Poisson para o problema DC (corrente contínua) em elektorresistividade. A primeira etapa neste processo consiste na determinação do modelo de resistividade, o que no estudo considerado, foi obtido aplicando procedimentos de tomografia elétrica. O estudo de tomografia elétrica foi realizado na Dissertação de Mestrado de Eduardo L. Abreu

(Abreu, 2012), sendo apresentado de forma resumida no Apêndice C. No âmbito da presente pesquisa de Doutorado, o estudo de tomografia elétrica do tanque incluiu a aquisição de dados de resistividade (resistência de transferência, tal como discutido no Apêndice C) .

Tal como mostra a Figura C.3 (Apêndice C) a obtenção do modelo de resistividade envolveu a obtenção de um modelo inicial de duas camadas, atribuindo uma resistividade de $217\,\Omega\text{ m}$ para a camada capeadora e uma resistividade de $72\,\Omega\text{ m}$ para a camada de resíduos orgânicos. A inversão de dados produziu o modelo de resistividade mostrado na Figura C.4 (Apêndice C).

Para determinar a dependência da potencial elétrico com a resistividade do meio três modelos foram gerados a partir do modelo de resistividade obtido pela tomografia, utilizando uma fonte de corrente de $181.2\,\mu\text{A}$. No *Modelo 1* a resistividade da camada capeadora foi acrescida em $10\,\Omega\text{ m}$ e, no *Modelo 2*, acrescida em $20\,\Omega\text{ m}$. No *Modelo 3*, todo o modelo de resistividade foi acrescido em $20\,\Omega\text{ m}$. As variações de resistividade são inferiores a 10 % dos valores da resistividade de fundo. Como mostra a Figura 3.8, a amplitude do potencial elétrico aumenta à medida que a resistividade da camada de cobertura aumenta, alcançando 40 mV para o *Modelo 3*. Por estes resultados, infere-se que a resistividade da camada de cobertura afeta mais diretamente a amplitude do potencial pois a variação de amplitude entre os modelos 2 e 3 é pequena.

Outro aspecto analisado na modelagem numérica foi a dependência da amplitude do sinal com a separação anodo-catodo. No *Modelo 4*, a posição do eletrodo D foi fixada em 28.3 cm e A foi mantido em sua posição original (6.5 cm). No *Modelo 5*, a posição do eletrodo D foi mantido em 28.3 cm e o eletrodo A colocado na profundidade de 3.5 cm . Para o *Modelo 5* a amplitude do potencial atinge cerca de -120 mV , próxima de valores observados em campo (Revil et al., 2010). Em resumo, os resultados da modelagem numérica mostram que a combinação de um catodo mais raso em uma camada capeadora mais resistiva amplia significativamente a amplitude do potencial elétrico esperado de uma biogeobateria.

Figura 3.8: Perfis de potencial elétrico calculados assumindo altos valores de resistividade (Modelo 1 e 2) para uma corrente em AD de $181.2 \mu\text{A}$. Separação entre os eletrodos (Modelos 3 e 4). No Modelo 1 a resistividade da camada selante foi ajustada com valor de $20 \Omega \text{ m}$ e no Modelo 2 foi maior que $20 \Omega \text{ m}$. A separação entre os eletrodos AD aumentou no Modelo 4 (mais próximo a superfície do tanque) e no 3 manteve a configuração de 6.5 cm e 21.8 cm. O modelo 5 manteve a distância fixa para o eletrodo D e posicionou mais próximo a superfície o catodo (eletrodo A).

3.8 Análise dos resultados

O experimento realizado mostra que um potencial elétrico, análogo aos sinais de PE observados em campo, pode ser gerado por uma biogeobateria, no caso, representada por sistema bioeletroquímico que acopla a oxidação de um substrato orgânico em profundidade com a redução de oxigênio na zona insaturada. A existência de um sistema bioeletroquímico é verificada por curvas de polarização e de potência, que mostram resultados similares aos obtidos em estudos de células de combustível microbiana. O procedimento desenvolvido para medir o potencial elétrico residual produzido pela biogeobateria mostra que sinais análogos ao sinal de PE podem ser gerados por este sistema. Baseado nos dados experimentais e de modelagem numérica, os fatores que controlam a amplitude do potencial elétrico incluem a

área do catodo, a resistência interna da biogeobateria, a geração de um fluxo adicional de prótons/cátions, a separação anodo/catodo e resistividade elétrica do substrato.

A amplitude do sinal gerado é condicionada pela área do catodo e resistência interna da biogeobateria. Em termos práticos, no sentido de explicar dados geofísicos de campo, estes resultados sugerem que anomalias de PE podem ser geradas em terrenos propícios ao estabelecimento de reações catódicas, tais como locais mais permeáveis, com aporte continuado de oxigênio. A resistência interna do sistema expressa a capacidade do meio em transferir elétrons das reações anódicas para as catódicas. O sinal de PE deve aparecer apenas quando existir um meio material que permita tal transferência. Embora não provando que em condições naturais a transferência de elétrons seria realizada por nanofios eletrificados (Revil et al., 2010), o experimento mostra que, se existente, este sistema seria capaz de gerar sinais tais como observados em levantamentos geofísicos com o método do potencial espontâneo.

Capítulo 4

Conclusão

Estudos em campo e em escala de tanque foram realizados para identificar fatores que condicionam a geração de uma anomalia de potencial espontâneo em áreas contaminadas por resíduos orgânicos. Levantamentos de campo, realizados na Chácara Estiva, nas imediações do Aterro do Taquaral em Novo Horizonte - SP, definiram um modelo conceitual (hidrogeofísico) que representa a distribuição, em profundidade, de uma pluma de contaminação originada no depósito de resíduos. Embora a caracterização hidrogeofísica, com base em dados geológicos e geofísicos, tenha sido possível no estudo de campo, a resposta do potencial espontâneo, pôde ser entendida apenas quando experimentos de laboratório, utilizando um modelo análogo de biogeobateria, foram realizados. Este Capítulo sintetiza inicialmente os resultados do experimento com biogeobateria, tais como apresentados no Capítulo 3, para em seguida utilizar estes resultados para interpretar a anomalia de potencial espontâneo apresentada no Capítulo 2, cuja interpretação ficou então pendente.

O experimento em laboratório consistiu em monitorar por mais de 1 ano um dispositivo de biogeobateria desenvolvido em um modelo em tanque, representando um aterro de resíduos, para identificar os fatores que condicionam magnitude do potencial elétrico que se observa em superfície. A amplitude do potencial produzido pela biogeobateria depende dos seguintes fatores (apontados não em ordem de importância, mas segundo sua identificação ao longo do procedimento experimental): área da superfície do catodo, resistência interna da biogeobateria; geração de um fluxo adicional de cátions (prótons, provavelmente); resistividade elétrica do substrato e separação entre o anodo-catodo. Tal como mostrado por modelagem numérica, a combinação desses fatores prediz anomalias da ordem de centenas de mV, tais como descritas na literatura mas sem comprovação experimental até a realização do presente estudo. Em termos práticos, no sentido de explicar dados geofísicos observados em campo, os resultados deste experimento mostram que anomalias de potencial espontâneo

podem ser geradas em locais com biodegradação de resíduos orgânicos cobertos por camadas permeáveis (arenosas, principalmente), tanto por favorecerem o desenvolvimento de reações catódicas (por aporte preferencial de oxigênio) quanto por permitirem um fluxo excedente de prótons-cátions e aumentar a resistividade elétrica do meio. Em contrapartida, observa-se um sinal praticamente desprezível (no limite dos erros de medida) quando a camada de cobertura é argilosa. Neste caso, a biogeobateria mesmo se encontrando ativa, pois se observa a passagem de uma corrente elétrica entre o anodo e o catodo do dispositivo, não produz um potencial elétrico mensurável. Este fato limita a aplicabilidade do método do potencial espontâneo como indicador de áreas contaminadas experimentando processos de biodegradação já que anomalias seriam perceptíveis apenas quando os resíduos orgânicos forem capeados por camadas permeáveis. Nestes casos, a existência de um sinal de potencial espontâneo pode ser associada a um processo de biodegradação, de importância nos processos de atenuação natural considerados no manejo de áreas contaminadas.

O estudo de campo (Capítulo 2) desenvolvido no Aterro do Taquaral produziu um modelo conceitual (ou interpretativo) compatível com a totalidade de informações disponíveis, geológicas (de superfície e poço) e geofísicas (Método da Eletrorresistividade e Eletromagnético Indutivo). Basicamente, o modelo conceitual identifica dois aquíferos no substrato, ambos afetados pela contaminação originada no depósito de resíduos. O aquífero mais superficial, do tipo livre, tem nível estático a cerca de 7 m de profundidade e aparece contaminado por efluentes tanto em poços de monitoramento quanto em uma nascente (olho d'água). O segundo aquífero, em condições de confinamento parcial, ocorre em uma camada de arenito da Formação Adamantina, com topo a 16 m de profundidade, espessura de aproximadamente 30 m, que jaz sobre basaltos da Formação Serra Geral (profundidade entre 55 e 60 m descrito no poço localizado no DAEE). A contaminação do aquífero confinado é apenas inferida, pois no local não há poços de monitoramento que amostram este aquífero. Sua contaminação é sugerida neste trabalho considerando-se seus valores de resistividade (menores que $10 \Omega \text{ m}$), abaixo dos valores médios para aquífero não contaminados da região. Outro fator que sugere a contaminação deste aquífero é a forma oval da feição com resistividade inferior que $10 \Omega \text{ m}$ na seção que corta transversalmente a direção da pluma. Esta seção sugere que a camada confinante deve ter heterogeneidades de permeabilidade que permite a conexão do aquífero livre contaminado com o aquífero confinado (daí o termo “parcialmente” confinado, utilizado

na descrição deste aquífero).

O mapa de anomalias de potencial espontâneo marca duas regiões distintas: uma com anomalias negativas nas proximidades do aterro; outra ligeiramente positiva nas porções distantes ao aterro. Valores negativos na anomalia de potencial espontâneo de até -70 mV são observados sobre o aquífero livre contaminado, tanto no levantamento em malha quanto no de perfil. Não se observa variação expressiva do sinal nos locais de ocorrência do aquífero confinado, apesar dos indícios de contaminação (baixos valores de resistividade) previamente apontados. Isto reforça a associação do sinal de potencial espontâneo com locais em que o contaminante orgânico é coberto por uma camada permeável (aporte de oxigênio) e resistiva (aumento do potencial). As condições de aquífero livre seriam representadas pelo experimento de laboratório em que a camada de cobertura foi constituída por areia, o aquífero confinado representado pela camada de argila. Observa-se assim uma associação estreita entre os resultados obtidos em campo e em laboratório. Os resultados de campo, entretanto, não poderiam ser assim interpretados sem a base experimental da modelagem em tanque ou na ausência de um modelo conceitual para a geologia complexa da região. Além de dar significado à origem da anomalia de potencial espontâneo nas condições consideradas, o presente trabalho apresenta uma representação esquemática para a contaminação dos aquífero afetados pelo Aterro do Taquaral, certamente de importância em estudos futuros de âmbito acadêmico ou pela Municipalidade.

Um resultado complementar do estudo de laboratório foi que um dispositivo de biogeobateria (ou bioeletroquímico) pode ser configurado em áreas de aterro para induzir a biodegradação do material orgânico soterrado. Esta possibilidade é inferida a partir das medições de demanda química de oxigênio efetuadas no tanque, indicando que o meio tornou cerca de 10 % mais oxidado pela biogeobateria. Este resultado merece estudos complementares no sentido de verificar a aplicação do conceito de biogeobateria na construção de dispositivos do tipo barreira reativa, para induzir oxidação de contaminantes orgânicos em resíduos primários ou plumas de contaminação. Tal como no experimento em tanque, o imageamento elétrico serviria para determinar a área de influência da biogeobateria e dar representatividade a análises químicas decorrentes de amostragem pontual.

Apêndice A

Construção de eletrodos não-polarizáveis (Eletrodo Petiau)

Para a realização do levantamento de PE em campo, foram construídos um conjunto de 55 eletrodos de Pb/PbCl₂ (Eletrodos Petiau). A utilização destes eletrodos se justifica ao se considerar sua durabilidade e estabilidade, descritos no trabalho de (Petiau e Perrier, 1998; Petiau, 2000). A experiência adquirida na construção e utilização destes eletrodos é relatada em Fachin et al. (2010).

A construção de eletrodos do tipo Petiau utiliza materiais de fácil acesso, disponíveis em casas de materiais de construção (hidráulica e elétrica) e de suprimento para laboratórios (compostos químicos). Para a construção do corpo do eletrodo, a opção mais barata e de boa qualidade é o material hidráulico utilizado na construção civil, por isso foram utilizados tubos, tampas e luvas de PVC para instalações hidráulicas de água fria. O elemento estrangulador, usinado e com um furo passante de 2 mm de diâmetro, foi feito de material PVC. Este furo é importante, pois retarda o ressecamento do eletrodo (Figura A.1). O fio de chumbo possui comprimento de 10 cm e aproximadamente 1.5 mm de diâmetro. A base porosa foi feita de madeira e foi torneada com dimensões de 6 cm de espessura e 6 cm. O corpo principal do eletrodo tem 20 cm de comprimento e 2.5 cm de diâmetro interno, que corresponde a um tubo de PVC com diâmetro de 1 polegada. Os serviços de usinagem e montagem foram realizados na Seção de Ferramentaria/Mecânica do IAG-USP e no Laboratório de Instrumentação Geofísica do IAG-USP.

Figura A.1: Desenho esquemático do eletrodo do tipo Pb/PbCl_2 contendo as dimensões e as partes que compõem o eletrodo. Adaptado de Petiau (2000).

Para o preparo da solução eletrolítica do Eletrodo Petiau foram utilizados água deionizada, argila caolinita, sais de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de chumbo (PbCl_2). A utilização de NaCl em lugar do KCl compromete a estabilidade do eletrodo (Petiau, 2000). As proporções são de 40 g de PbCl_2 , 680 g de KCl, 1.65 kg de caolinita para 1 L de água (Petiau, 2000). Os sais de KCl e PbCl_2 foram moídos até ficarem com aspecto de pó. Para esse procedimento foi construído um moinho de bolas em escala reduzida (veja Figura A.2), como o utilizado em plantas de mineração. O moinho de bolas foi construído utilizando um tubo de PVC (4 polegadas de diâmetro e 45 cm de comprimento), um motor com velocidade ajustável e esferas de vidro. Esferas de ferro ou aço podem deixar fragmentos durante o processo de moagem os quais, por oxidação, podem comprometer a estabilidade do eletrodo. Por efetuar a moagem em recipiente fechado, o moinho de bolas evitou a exposição o operador com PbCl_2 , de alta toxicidade. Após moagem, os sais foram secados em um forno (mufla) por um período de 24 h.

Figura A.2: Moinho de bolas construído para cominuir os sais de KCl e PbCl_2 . A estrutura do moinho é composto por um tubo de PVC, esferas de vidro, motor com ajuste de velocidade controlado. Aparato construído com o apoio da Seção de Ferramentaria/Mecânica do IAG-USP e o Laboratório de Instrumentação Geofísica do IAG-USP.

Na construção dos 55 eletrodos 7 L da massa mineral foi preparada. Os sais de KCl

e PbCl_2 (então moídos e secos) foram dissolvidos em água deionizada. Após a dissolução dos sais, adiciona-se a proporção de material argiloso, neste caso argila do tipo caolinita. Ao final da homogeneização, a solução deve assumir aspecto gelatinoso, tal como aspecto de “massa de bolo” (Petiau e Perrier, 1998). A massa é então colocada em repouso ao longo de dias, com monitoramento do pH, que deve ficar próximo de 4. Adiciona-se ácido clorídrico (HCl), concentração 33 %, para diminuir o pH ou hidróxido de potássio (KOH) para aumentar (Petiau, 2000). Os eletrodos devem ser montados após verificar a estabilidade do pH próximo a 4.

Na montagem do eletrodo, o fio de chumbo foi previamente limpo com acetona e soldado a um borne metálico que atravessa a tampa. A solda, feita com estanho, foi isolada com resina plástica para não ter contato elétrico com a massa. O fio de chumbo deve ser enrolado em espiral (aumento em área) e manter uma distância mínima de 60 mm do duto do estrangulador (Petiau, 2000). No preenchimento dos eletrodos com a massa, bolhas de ar não podem ficar aprisionadas pois causam problemas principalmente perto do fio de chumbo. Após o preenchimento os eletrodos foram fechados e acondicionados em caixa plástica com uma espuma sintética embebida em água e sal de KCl para evitar o ressecamento. A Figura A.3b mostra o eletrodo montado.

Figura A.3: Eletrodos do tipo Pb/PbCl_2 construídos para o levantamento de campo: a) Peças que compõem o corpo do eletrodo: I) madeira torneada (base porosa); II) estrangulador e seu duto central com 1.5 mm de diâmetro; III) tampa do eletrodo onde há o borne metálico soldado junto ao fio de chumbo; IV) suporte que recebe a base de madeira e o elemento estrangulador; V) corpo principal do eletrodo em material PVC. b) Eletrodo após a montagem.

Apêndice B

Sistemas bioeletroquímicos

B.1 Aspectos gerais

O conceito de sistema bioeletroquímico (BES: *Bioelectrochemical System*) incorpora elementos do que se denomina célula microbiana de combustível (MFC: *Microbial Fuel Cell*) utiliza de micro-organismos para converter um substrato orgânico em energia. Um dispositivo de MFC consiste de um anodo inserido em um compartimento contendo um substrato orgânico (glicose, lactose, acetato, águas residuárias, por exemplo) e um cátodo em um compartimento em com aporte de oxigênio. Os dois compartimentos são separados por uma membrana permeável a prótons. Um circuito externo, composto por uma resistência em série, conecta o anodo com o catodo. No compartimento com o anodo, o substrato orgânico é oxidado. Microorganismos aderidos na interface do eletrodos servem como catalisadores na oxidação do substrato orgânico. As reações de oxidação no anodo geram elétrons, prótons e CO_2 . Os prótons são transferidos para o compartimento com o catodo. A membrana próton permeável bloqueia o fluxo de cátions rumo ao catodo, não impedindo o fluxo de prótons. Os elétrons são transferidos pelo circuito externo que conecta o anodo com o catodo. No catodo o oxigênio molecular, O_2 , é reduzido em reação que consome os elétrons e prótons gerados nas reações anódicas. O fluxo de elétrons ao longo do eletrodo cria uma corrente elétrica que é mensurável. Sua intensidade depende da taxa de oxidação do substrato orgânico. Tomando como exemplo um dispositivo de MFC com substrato orgânico (Figura B.2) constituído por glicose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, temos como reação anódica

e como reação catódica a redução do oxigênio

Uma MFC pode, potencialmente para 100% de eficiência durante a fermentação, gerar 3 kWh para cada kg de matéria orgânica (resíduo seco) oxidada. Este processo abre a possibilidade de utilizar materiais orgânicos renováveis, incluindo resíduos, como matéria prima na geração de energia elétrica.

A diferença entre um dispositivo de MFC e um dispositivo BES está no objetivo de cada um. Uma MFC é concebida para gerar energia elétrica a partir da oxidação de um substrato orgânico. Um sistema BES não tem como objetivo principal gerar energia elétrica mas, em vez disso, visa oxidar resíduos orgânicos resultantes de processos industriais, tratamento de esgoto, entre outros. Alguns dispositivos do tipo BES são reformulados para gerar hidrogênio, o que pode ser feito bloqueando o acesso do catodo ao oxigênio e fornecendo elétrons por um circuito externo (o que consome energia).

Figura B.1: Desenho esquemático (sem escala) do funcionamento de uma MFC: um substrato (glicose) é oxidado no compartimento anódico em reações catalisadas por micro-organismos (bactérias). Esse processo gera, no anodo, elétrons (e^-), prótons (H^+) e gás carbônico (CO_2). Os elétrons são transferidos para o anodo através de “mediadores” (estruturas orgânicas celulares), representados pelos círculos vermelhos. Os prótons migram para o compartimento catódico e atravessam uma membrana permeável a prótons. O fluxo de elétrons, do anodo para o catodo, se dá por um circuito elétrico externo em série com um resistor. No catodo, elétrons e prótons reagem com o oxigênio formando água. Figura adaptada de Logan et al. (2006).

Os dispositivos de MFC possuem diversas vantagens operacionais e funcionais sobre as tecnologias atualmente existentes para gerar energia a partir de um substrato orgânico (Rabaey e Verstraete, 2005): 1) a conversão direta do substrato em eletricidade permite uma conversão de alta eficiência; 2) MFCs operam de forma eficiente à temperatura ambiente, podendo atuar em baixas temperaturas; 3) uma MFC não necessita de tratamento de gás porque os gases produzidos são enriquecidos em dióxido de carbono (CO_2) sem conteúdo energético; 4) MFCs não precisam suprimento de oxigênio se o catodo tiver acesso eficiente à atmosfera; 5) MFCs têm um potencial para aplicação em áreas remotas e criar alternativas de energia. Os dispositivos de MFC estão sendo construídos utilizando de uma variedade de materiais e configurações (Figura B.2) (Logan et al., 2006).

B.2 Elementos de uma MFC

Um dispositivo MFC contém os seguintes elementos: Membrana de troca catiônica (PEM: *Proton Exchange Membrane*), anodo, catodo, substrato orgânico e mediadores. O emprego de uma membrana de troca catiônica não é obrigatório. Alguns materiais utilizados como membrana de troca catiônica são Nafion¹ e Ultrex² (Rabaey e Verstraete, 2005). O Nafion tem a vantagem de ser mais seletivo para a troca catiônica, no entanto apresenta menor estabilidade (Rabaey et al., 2005). O substrato orgânico, vários tipos já foram testados em MFCs, como amido, glicose, sedimentos de fundo de lago e até águas residuárias (esgoto doméstico).

O anodo deve ser composto de materiais biocompatíveis e quimicamente estáveis (Logan et al., 2006). Um exemplo é o anodo metálico composto por malha de aço inoxidável. Cobre e ligas de cobre (bronze, latão) não são utilizados por maior toxicidade aos microorganismos (Logan et al., 2006). O material mais versátil para a construção do anodo é o grafite (placas de grafite, bastões, grânulos), material fibroso (feltro, pano, papel, tecidos) e carbono vítreo. Algumas configurações para o anodo são usadas, como uma simples placa (ou bastão) de grafite, feltro de grafite ou grafite granular (Rabaey et al., 2005).

¹DupontTM- <http://www.dupont.com>

²Membranes InternationalTM- <http://www.membranesinternational.com>

Figura B.2: Configurações de dispositivos tipo MFC: A) dispositivo convencional com dois compartimentos, baseado no processo eletroquímico de ponte salina; B) sistema com dois compartimentos separados por uma membrana de troca catiônica; C) outra perspectiva do sistema visto em B, mostrando sistema de fluxo contínuo (matriz de grafite granular) realizando a função do anodo; D) esquema de MFC foto-heterotrófica que utilizam a luz solar como fonte de elétrons; E) MFC com um compartimento simples, onde o catodo (forma de tubo), é exposto ao oxigênio; F) Dispositivo de MFC composto por duas câmaras no formato de H, onde nesta configuração ambas as câmaras são de injeção de gás: uma com nitrogênio para manter condições anaeróbicas na câmara onde as bactérias crescem (anodo), e a outra câmara com ar para fornecer oxigênio ao catodo (Figura adaptada de Logan et al. (2006)).

Geralmente o oxigênio é o receptor de elétrons mais adequado para uma MFC devido ao seu alto potencial de oxidação e disponibilidade. Outras espécies químicas, como os íons Fe_3^+ fazem a função de receptores de elétrons. Ocorrem três reações no catodo

e, por final

Os microorganismos (bactérias) podem transferir os elétrons para o anodo pela transferência direta de enzimas respiratórias (citocromos) e mediadores artificiais de transferência (químicos), por exemplo, neutral red, dissulfato-antraquinona, tionina, ferricianeto de potássio, violeta de metila. O uso destes mediadores requer a reposição constante no dispositivo para manter as reações curso. Uma das problemáticas da sua utilização é a geração de resíduos tóxicos.

Trabalhos recentes na área de Microbiologia descreve uma transferência eletrônica a partir de estruturas orgânicas, *pillus*, produzidas por bactérias (Reguera et al., 2005; Gorby et al., 2006). *Geobacter sulfurreducens* e *Shewanella oneidensis* são exemplos de bactérias que possuem tal estrutura condutiva. Estes microorganismos se desenvolvem em colônia, uma trama sobre a superfície do anodo, denominado de *biofilme*.

Várias espécies de bactérias são utilizadas para se obter um maior rendimento deste tipo de dispositivo. Tais microorganismos são selecionados com base na reação ou em sua propriedade metabólica (Fermentativo ou Oxidativo), como mostra a Tabela B.1. A escolha do tipo organismo é feita de tal maneira que não interfira com as reações finais através da produção de substâncias tóxicas.

Tabela B.1: Exemplos de bactérias comumente utilizadas em MFCs em relação ao seu metabolismo.

Metabolismo	Tipo de transferência	Microorganismos
Oxidativo	<i>pillus</i>	<i>Rhodospirillum rubrum</i>
	<i>pillus</i>	<i>Geobacter sulfurreducens</i>
	Mediador	<i>Shewanella putrefaciens</i>
Fermentativo	<i>pillus</i>	<i>Clostridium butyricum</i>
	Mediador	<i>Enterococcus faecium</i>

B.3 Curvas de polarização

Curvas de polarização servem como procedimento análise e caracterização de uma MFC. Uma curva de polarização representa a tensão medida entre os terminais do resistor do circuito externo em função da densidade de corrente. Para se obter uma curva de polarização, comumente se faz o uso de um potenciostato (Logan et al., 2006). O potenciostato, ou galvanostato, é um equipamento eletrônico que controla a diferença de potencial elétrico entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência atuante em uma célula eletroquímica. Outro equipamento que pode ser utilizado é a década resistiva variável (*Resistor Box*), pois possui resistores reguláveis, de $10\text{ M}\Omega$ a $0.1\ \Omega$. Uma curva de polarização deve ser registrada tomando um procedimento de uma diminuição (ou aumento) da resistência externa (Logan et al., 2006). Ao se utilizar resistores para se obter curvas de polarização, as medidas de corrente e de potencial precisam ser tomadas somente depois de um estado de “estabilização” que pode levar de minutos a algumas horas, dependendo da dinâmica dos processos envolvidos (Logan et al., 2006).

Figura B.3: a) Curva de polarização; b) curva de potência de uma MFC. As curvas (linhas sólidas) são dados observados, as curvas tracejadas representam um conjunto de dados calculados que o efeito de um aumento da resistência ôhmica. O aumento da resistência ôhmica resultou em uma curva de polarização linear (linha pontilhada).

Apêndice C

Modelo de resistividade para o tanque

A obtenção de um modelo de resistividade para o tanque envolveu a aquisição e inversão de dados de resistência de transferência medidos no tanque. A parte de inversão foi desenvolvida na pesquisa de Mestrado de Eduardo Lima de Abreu (Abreu, 2012) sendo aqui incluída para efeito de documentação. O procedimento de aquisição de dados de resistência de transferência em experimentos de tanque foi desenvolvido no presente estudo de Doutorado.

C.1 Aquisição de dados

A base de dados de resistência de transferência é constituída por razões V/I , sendo V a diferença de potencial medida em resposta à injeção de uma corrente elétrica I no meio. A utilização de valores de resistência de transferência, em lugar de resistividade aparente, é apropriada para experimentos em escala de tanque, pois não exige a normalização do potencial por um modelo de semi-espaco homogêneo. Para construir a base de dados, os eletrodos não-polarizáveis de Pb/PbCl₂ em miniatura foram utilizados para medir potenciais elétricos em resposta a correntes injetadas nos pares de eletrodos de grafite em AD e BC. Como nem sempre uma base de dados é composta por um valor constante de corrente, a normalização em termos da resistência de transferência facilita a integração dos dados, pois, numericamente, o valor da resistência de transferência corresponde ao potencial que seria medido caso a corrente injetada fosse unitária (1 A).

O procedimento de medidas de potencial foi realizada com uma fonte de corrente com ajuste regulável, alimentada por tendo como alimentação de energia uma bateria de 9 V. Esta fonte de corrente possui um reversor por relê, para alternar a polaridade da corrente em estágios de ligado-desligado-reverso-desligado, com duração de 2 s em cada estágio. Para

leituras de corrente e de potencial, foram utilizados dois multímetros (U1252A, Agilent Technologies) conectados a um computador foram utilizados.

A sequência de conexões (Figura C.1) para a aquisição dos sinais foi a seguinte: o polo negativo da fonte de corrente é conectado no anodo (eletrodo D), o polo positivo é conectado no polo positivo do multímetro (em μA). No catodo, eletrodo D, conecta-se o polo positivo do terminal do multímetro (modo μA). As medidas de potencial foram realizadas com um segundo multímetro (em mV), onde o polo negativo ligado ao eletrodo de referência (REF) e o polo positivo conectado a um eletrodo em superfície (eletrodo de Pb/PbCl_2) ou em profundidade. Em cada medida, pelo menos quatro níveis de corrente foram utilizados, de forma a medir potenciais entre 10 e 1500 mV (fundo de escala na faixa de medida).

Figura C.1: Esquema de conexão para medidas de resistência de transferência (base de dados para a tomografia elétrica). Corrente elétrica injetada em A (polo negativo) e D (polo positivo) e leitura de potencial nos eletrodos Pb/PbCl_2 (superfície e poço). A corrente injetada em A e D é medida por um multímetro (modo de amperímetro, μA) em série. Voltímetros de potencial e corrente) conectados a um computador portátil. Fonte de corrente com ciclo ligado-desligado-reverso-desligado de 2 s e amplitude variável até 10 V.

A aquisição de dados resultou em um arranjo do tipo poço-superfície, totalizando 46 medidas de resistência de transferência, 23 para pontos de injeção em AD, 23 para injeção em BC. O registro das medidas de corrente e de potencial elétrico (séries temporais) em uma estação em particular é ilustrado na Figura C.2. Os patamares das séries temporais fornecem um gráfico de corrente e potencial para cada estação de medida. Um programa, desenvolvido em Matlab, seleciona um intervalo do registro de medidas por meio de “clique” do *mouse*. Ao selecionar um intervalo, os dados de corrente e de potencial são extraídos dos arquivos e utilizados para cálculo da média e desvio padrão para as medidas de corrente e de potencial. Repetindo o procedimento de seleção dos intervalos para os demais patamares, o conjunto dos dados de corrente e potencial são obtidos e submetidos a um processo de regressão linear, por ajuste de reta pelo critério dos mínimos quadrados. O coeficiente angular desta reta (Figura C.2c) fornece a resistência de transferência para uma configuração de eletrodos considerada. O procedimento ilustrado nesta figura foi aplicado para se obter cada uma das 46 medidas que compõe a base de dados.

Figura C.2: Series temporais de corrente (a) e potencial (b) para determinação da resistência de transferência em uma estação de medida (no caso ST01). Dados de corrente e potencial em uma mesma janela de tempo são selecionados e apresentados no gráfico em c). A resistência de transferência é calculada por ajuste por mínimos quadrados, fornecendo, para a ST01, um valor de $R = 0.7 \pm 0.09 \Omega \text{ m}$.

C.2 Inversão 1D

A obtenção de um modelo 1D (ou de camadas) para o tanque consistiu em determinar dois valores de resistividade (um para a camada superior e outro para a camada inferior) de modo que os valores de resistência, calculado a partir deste modelo, ajustasse a base de dados medida. Considerando a transparência do tanque de acrílico, as espessuras das camadas foram mantidas como parâmetros conhecidos no processo de ajuste. A modelagem de dados foi realizada usando a formulação por diferenças finitas proposta por Mufti (1976), que incorpora a condição de fluxo nulo como condição de fronteira, adequada à modelagem em tanque. A modelagem feita, apresentada em Abreu (2012), obtêm um modelo no qual a camada superior tem resistividade de $217\,\Omega\text{m}$ e a camada inferior de $72\,\Omega\text{m}$ e pode ser visto na Figura C.3. O ajuste aos dados utilizando o modelo de duas camadas (Figura C.3a) mostra que o melhor ajuste é imperfeito, mostrando que um modelo de camadas não representa a distribuição de resistividade do tanque. Este modelo, entretanto, foi utilizado como condição inicial na modelagem iterativa por inversão 2D.

Figura C.3: Modelo 1D do tanque: a) modelo de resistividade obtido com o mapeamento da função objeto pra um modelo de duas camadas; b) Ajuste dos dados (*cross-plot*) dos dados medidos e calculados a partir do modelo. Resultado obtido na pesquisa de Mestrado de Eduardo L. Abreu (Abreu, 2012).

C.3 Inversão 2D

Para a modelagem do tanque foi utilizado o programa *open source* de inversão 3D de resistividade RESINVM3D. A modelagem utilizando este programa exige a transformação da escala do modelo, tal como discutido por Abreu (2012). Para a modelagem em tanque, o programa de inversão 3D foi adaptado para inversão 2D, impondo invariância na distribuição de resistividade ao longo da direção y (largura do tanque). Como modelo inicial utilizou-se um modelo de duas camadas, a camada superior até 15 cm de profundidade e resistividade de $217\ \Omega\text{ m}$, a camada inferior com espessura entre 15 a 35 cm de profundidade e resistividade de $72\ \Omega\text{ m}$. Um vínculo de ponderação inversa com a profundidade foi usado com o objetivo de realçar as variações de resistividade em profundidade. Os dados convergiram após 5 iterações. A inversão 2D teve como entrada a base de dados com 46 medidas de resistência de transferência, tendo como resultado final o modelo de resistividade ilustrado pela Figura C.4a. O gráfico *cross-plot* mostra um bom ajuste para todos as estações de medida da base de dados (Figura C.4b).

Figura C.4: Modelo de resistividade obtido por inversão dos dados de resistência de transferência. a) Ajustes dos dados referente aos eletrodos de potencial em superfície e corrente injetada pelo par de eletrodos AD e BC; b) modelo de resistividade elétrica para o tanque. Resultado obtido na pesquisa de Mestrado de Eduardo L. Abreu (Abreu, 2012).

C.4 Análise dos Resultados

O modelo de resistividade para o tanque (Figura C.4a) mostra uma diminuição de resistividade na camada orgânica (em relação ao valor de fundo de $72 \Omega \text{ m}$), na vizinhança dos eletrodos AD e BC, que funcionaram como pares anodo-catodo da biogeobateria. Os valores de resistividade nesta vizinhança fica entre 7 e $10 \Omega \text{ m}$. A diminuição da resistividade concentrada na região dos eletrodos é resultante da oxidação do material (lodo), visto que os eletrodos estiveram conectados por uma resistência elétrica de $1 \text{ k}\Omega$, o par AD ao longo de todo o experimento (até o dia 340) e BC até o dia 98. Esta observação sugere que alteração nos valores de resistividade aconteceu já no início da experimento, antes do dia 80, quando ambos os pares de eletrodos estavam ligados. Um resultado confirmatório sobre a oxidação do material orgânico foi obtido com análises demanda química de oxigênio (DQO). Na região da anomalia de resistividade, a DQO é de 61.7 g kg^{-1} e a amostra coletada na região com valores de resistividade de $72 \Omega \text{ m}$, onde esta apresentou valores mais altos (67.9 g kg^{-1}). Isto indica a biogeobateria induziu a oxidação do material em cerca de 10 %. A oxidação na vizinhança dos eletrodos corrobora a hipótese que os processos oxidativos desencadeados pela biogeobateria seriam responsáveis por reações secundárias estendendo-se distante dos eletrodos (dezenas de centímetros) a partir da superfície dos eletrodos.

Anexo I

Artigo científico - GEOPHYSICS

Self-potential signals from an analog biogeobattery model

Sergio J. S. Fachin¹, Eduardo L. Abreu¹, Carlos A. Mendonça¹, André Revil²,
Guilherme C. Novaes¹, and Suzan S. Vasconcelos¹

ABSTRACT

1 A tank experiment was conducted to check if self-potential (SP) signals can be generated when buried organic matter is wire-connected to a near-surface, oxygen-rich, sediment layer. This experiment demonstrated that once wired, there was a flux of electrons (hence an electric current) between the lower and upper layers of the sandbox with the system responding as a large-scale microbial fuel cell (a type of bioelectrochemical system). An electric current was generated by this process in the wire and the SP method was used to monitor the associated electrical potential distribution at the top of the tank. The electric field was controlled by the flux of electrons through the wire, the oxidation of the organic matter, the reduction of oxygen used as a terminal electron acceptor, and the

distribution of the DC resistivity in the tank. The current density through the wire was limited by the availability of oxygen and not by the oxidation of the organic matter. This laboratory experiment incorporated key elements of the biogeobattery observed in some organic-rich contaminant plumes. This analogy includes the generation of SP signals associated with a flux of electrons, the capacity of buried organic matter in sustaining anodic reactions, network resistance connecting terminal redox reactions spatially separated in space, and the existence of anodic secondary coupled reactions. A resistivity tomogram of the tank, after almost a year in operation, suggests that oxidative processes triggered by this geobattery can be imaged with this method to determine the radius of influence of the bioelectrochemical system.

INTRODUCTION

Strong self-potential (SP) signals (hundreds of millivolts) have been observed at contaminated sites (e.g., from downstream landfills or associated with oil spills) in the presence of organic contaminants and redox potential changes in the groundwater, especially through the capillary fringe of unconfined aquifers (Naudet and Revil, 2005; Arora et al., 2007; Revil et al., 2010). The occurrence of these strong SP anomalies is, however, not always observed (see discussion in Hubbard et al., 2011), and therefore, the bioelectrochemical conditions enabling such anomalies need to be understood. The understanding of these SP signals is a challenging topic in near-surface geophysics with the possibility of obtaining a better characterization of contaminant plumes through this type of nonintrusive measurements (Atekwana and Atekwana, 2010; Revil et al., 2010) and using in situ bioelectro-

chemical systems (BES) to perform remediation of oil spills or contaminated sites.

We present a tank experiment addressing two important questions in studying SP signals from a BES: (1) Can a BES be established if buried organic matter is wire-connected to overlying oxygen-rich layers? And if it is established, (2) what model parameters control the amplitude of the SP signals? The first question inquires if the analog biogeobattery model can be configured if an electronic conductor is available to convey electrons upward. This assumption is tested with a representative model of common soil-covered landfills, with materials resulting from treatment plants. To verify if a BES entered in operation, we analyze current-potential relationships for a variable external load, looking for well-defined signatures of such a system (see Williams et al., 2010a, for a similar field work). To identify associated SP signals, background response **2**

Manuscript received by the Editor 21 September 2011; revised manuscript received 7 January 2012.

¹University of São Paulo, Department of Geophysics, São Paulo, Brazil. E-mail: fachin@iag.usp.br; edulimaabreu@gmail.com; mendonca@iag.usp.br; guilherme.novaes@gmail.com; suzanvasconcelos@gmail.com.

²Colorado School of Mines, Department of Geophysics, Golden, Colorado, USA; Université de Savoie, Institut des Sciences de la Terre, Centre National de la Recherche Scientifique, Bourget du Lac, France. E-mail: arevil@mines.edu.
© 2012 Society of Exploration Geophysicists. All rights reserved.

for the BES in a turned-off state was initially measured and then subtracted from signals as the BES gradually entered in operation.

PROBLEM SETUP

3 The concept of biogeobattery was coined by Revil and coworkers (Naudet et al., 2003, 2004; Linde and Revil, 2007; Revil et al., 2010) by which biofilms are involved in the process of the transfer of electrons in the environment. The concept of geobattery itself is well established in mineral exploration especially in which a mineral deposit is straddling the water table (Sato and Mooney, 1960; Bigalke and Grabner, 1997; Castermant et al., 2008). Indeed, an ore body crossing an area experiencing a gradient in the redox potential, such as the water table, is the setting of a flux of electrons resulting from electron donors (both from the oxidation of the ore body and the availability of additional electron donors below the water table) and the reduction of oxygen, which is generally used as a terminal electron acceptor in this electrochemical process. That said, such geobattery models cannot be applied directly to understand the SP anomalies observed over contaminated sites (e.g., land-fill plumes). Indeed, a key element in geobatteries, an electronic abiotic conductor for electron transfer (graphite or sulfide minerals), is not observed as in ore body concentrations. Weak SP signals (up to 50 mV) are expected in the absence of such an electronic (biotic or abiotic) conductor, even under strong (up to 1.5 Volt) redox gradients (Revil et al., 2009, 2010). In this case, the electrical field is due to the gradient of the chemical potential of the ionic species existing in the pore space and is similar in nature to the diffusion/membrane SP measured in boreholes and due to the difference

in chemical potential between the drilling mud and the formation waters (Woodruff et al., 2010).

In the case of the biogeobattery, electron transfer across the capillary fringe has been proposed as a way to explain laboratory and field data (Naudet and Revil, 2005; Revil et al., 2010). This is because the capillary is an area of a high gradient of redox potential, especially in coarse materials for which the capillary fringe is thin (e.g., Wadey et al., 2001 and Ashworth and Shaw, 2006) and also because a good fraction of the biomass of bacteria grows there (e.g., Dunn et al., 2005; Winter and Gallert, 2010). The discovery of conductive nanowires secreted by metal-reducing bacteria (Reguera et al., 2005; Gorby et al., 2006; Veazey et al., 2011) ignited ideas that pilus-like or nanotubes structures (called nanowires) could be serving as carriers in extracellular electron transfer (Veazey et al., 2011). This assumption has been supported by column experiments showing that pilus-secreting bacteria can build a nanowire network as population grows toward anoxic portions of the column, meanwhile still sustaining oxygen reduction in its air-exposed end-face (Ntarlagiannis et al., 2007).

In simulating redox processes in seafloor sediments, electron transfers up to 10 mm by nanowires were inferred from tracking time response in H_2S consumption as oxygen concentration in overlying waters changed (Nielsen et al., 2010). Electroanalysis on biofilm bridging gold electrodes revealed nanowire conductivity of about $0.5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ and charge transport over a centimeter distance (Malvankar et al., 2011); therefore, thousands of times the size of a bacterium itself (Figure 1). The conductivity of the nanowires of *Geobacter*, for instance, has recently been associated with the existence of an intrinsic electronic structure for the pilus shaft, which was revealed by scanning tunneling microscopy (see Veazey et al., 2011), rather than associated with a contribution of cytochrome heme groups as previously proposed in the literature. The existence of nanotubes (possibly nanowires) that connect different species including gram-positive and gram-negative bacteria is demonstrated by Dubey and Ben-Yehuda (2011) (see Figure 1c). This is a very important finding showing that different types of bacteria (possibly aerobic and anaerobic bacteria) can be connected through the capillary fringe as suggested by Revil et al. (2010).

Figure 1. Electron transfer mechanisms in a biofilm. (a) Model with conductive mineral combined with bacteria. (b) Model with only bacteria populations. In both cases, the transference of electrons is assumed as through conductive pili. (c) *Shewanella oneidensis* with conductive pili. Note the complexity of the organization of pili (images were provided by Y. Gorby and acquired in association with the study by Ntarlagiannis et al. (2007) using a field emission electron microscope). Modified from Revil et al. (2010).

Though not yet proved, long-range extracellular electron transfer has been regarded as feasible (Nielsen et al., 2010). The transition from abiotic geobattery to biogeobattery is based on the assumption that disseminated conductive minerals bridged by a network of nanowires, or even nanowires alone, are able to convey electrons across redox boundaries and sustain terminal redox reactions as “battery poles” (Revil et al., 2010). This assumption is supported by a biogeobattery linear model that is able to explain the magnitude of SP signals observed in contaminated sites and laboratory experiments (Revil et al., 2010). This observation of a linear voltage/current relationship in the biogeobattery contrasts with the nonlinear current/voltage relationship (based on the Butler-Volmer equation)

for ore bodies. The reason for this linear model is related to the ability of bacteria to act as efficient catalysts between electron donors and terminal electron acceptors (Revil et al., 2010). At the opposite, in ore bodies, there are generally potential losses to transfer electrons through potential barriers between the electron donors and the electronic conductive body and then between this body and electron acceptors. These potential barriers are generally associated with the occurrence of the electrical double layer that coats the surface of the ore body. If heterotrophic bacteria or abiotic catalysts are involved in the electron transfer mechanism at the surface of an ore body, the geobattery model configures a linear relationship between the current density and the redox potential (see discussion in Revil et al., 2010).

In many aspects, the biogeobattery model can be regarded as a field-scale microbial fuel cell (Doherty et al., 2010; Revil et al., 2010). A microbial fuel cell is an electrochemical device specifically designed to generate electricity from the oxidation of the organic matter in catalytic reactions mediated by microorganisms (see Rabaey and Keller, 2008; Rabaey, 2009). A major conceptual difference between a biogeobattery and a microbial fuel cell relies on the nature of the electron transport structure, presumably a mineral-nanowire network in a biogeobattery and a true metallic wire in a microbial fuel cell. In this sense, much of what is known from research on microbial fuel cells can be taken into account when configuring a biogeobattery analogue model able to access nonlinear relationships between electrochemically driven forces and current production.

7 To encompass a variety of newborn biotechnologies, devices based on microbial fuel cell principles but not designed for power generation have been termed bioelectrochemical systems (BES) (Rabaey, 2009). Applications of BESs (to cite a few) include wastewater treatment (Fornero et al., 2010), production of energy-rich (H_2 and CH_4) compounds (Wagner et al., 2009), environmental biosensing (Di Lorenzo et al., 2009), time-lapse monitoring in hazardous site remediation (Williams et al., 2010); and oxidation of dissolved organic matter and metals using electrodes as electron acceptors (Cheng et al., 2007; Clauwaert et al., 2007). They have been recently applied in the remediation of uranium contaminated sites (Williams et al., 2010a, b). Because a biogeobattery is not designed to produce electricity, it can better be regarded as a field-scale BES in which anodic and cathodic terminations are developed in the ground subsurface. There are, indeed, field-scale BESs (sediment-based microbial fuel cells, for example) in which anodes are buried in river, lake, or seafloor sediments with cathodes kept floating at or below the surface water bed (Nielsen et al., 2007; Mohan et al., 2009; Lovley, 2011). A BES serving as an analogue model for a nonlinear biogeobattery must present the anode and cathode buried in the sediment, a configuration explored in BES research (Williams et al., 2010a, b) but never remotely monitored through time-lapse geophysics.

MATERIALS AND METHODS

Description of the sandbox

To simulate a soil-covered landfill, a walled Plexiglas tank (80-cm long, 35-cm high, 4.75-cm wide) was filled two-thirds with a rich organic waste taken from a water-treatment plant of the São Paulo Municipality at the banks of the Pinheiros waterway (Brazil). The waste material was first mixed with deionized water until achieving a moldable consistency and then stirred until

homogenization in a rotator barrel. The resulting material was put as a layer in the bottom of the sandbox. This layer was covered with a bentonite mud until experiment day 146. Then, the bentonite was replaced by a quartz sand to simulate the electrochemical response change associated with a change in the overburden condition. As shown in Figure 2, two pairs of cylindrical, polished graphite electrodes (AD and BC) were installed at a depth of 6.5 cm (in the cap layer) and at a depth of 21.8 cm (in the organic layer). The initial surface area (not accounting for microscopic roughness) of these electrodes was 19 cm^2 . Pairs AD and BC were connected with 1-k Ω resistors as the tank was left to rest until day 80.

The oxidation-reduction (redox) potential E_h (in V) measured at potential-electrode locations (sensor 1225, instrutherm, two readings per point) show a smooth transition with depth between capping ($E_h = 105\text{ mV}$) and buried ($E_h = -240\text{ mV}$) layers (Figure 3). A uniform pH of 8.7 ± 0.3 (sensor 1208, instrutherm, three readings per point) was observed along depth, except close to the layer's interface, where a lowering of the pH to 7.2 ± 0.3 was observed (Figures 3 and 4). The high pH value of the waste was caused by amendment with burnt lime to enhance drying before disposal.

Polarization curves

Polarization curves for BES (Figure 5) are obtained by measuring the current intensity for variable external loads (see Logan et al., 2006). These polarization curves were obtained using the electrode pairs AD and BC applying a variable external load (in the range 10 Ω –10 k Ω) with a precision resistor box (RS-201W, IET-Labs). Electric potential drop for each resistor was recorded for about 180 s (with steps of 5 s) with a PC-connected voltmeter (U1252A, Agilent). These time series were postprocessed to determine the current and power density, both normalized with respect to the anode area.

Figure 2. Tank simulation of a landfill site in which some buried organic matter (gray lower layer) is covered by a clay or sand layer (white upper layer). The graphite rods are used as cathode-anode pairs in BC (until day 80) and AD (all along the experiment). The current intensity is measured for a set of resistors between electrodes A and D while SP measurements were taken at nonpolarizable Pb/PbCl₂ electrodes at the covering layer. The leftmost surface electrode is used as a reference (REF) from which the differential potential is measured with a high-input impedance voltmeter.

Chemical oxygen demand

The chemical oxygen demand (COD) test provides a measure of organic compounds in natural water or aqueous effluents. The test is based on the amount of a specified oxidant that reacts with the waste under controlled conditions. In the standard titration method (APHA, 2005), a sample is refluxed in acidic solution with an excess of potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) as oxidant. After digestion, the remaining potassium dichromate is titrated with ferrous ammonium sulfate to determine the amount of potassium dichromate consumed. This quantity is expressed in terms of oxygen equivalence as mg of O_2 per volume (L) or mass (kg). In our experiment, samples were collected from tank ports and analyzed in laboratories accredited for standard COD testing by the São Paulo Environmental Agency (CETESB).

Figure 3. The pH and redox potential distribution in the tank along a vertical profile. Note the transition from oxic to anoxic condition with depth in the tank (day 146).

Figure 4. The pH and redox potential distribution in the tank along an horizontal profile at the surface of the covering layer (day 146).

Self-potential and resistivity measurements

Measurements of the electrical (self-)potential were done with miniature (half-scaled), nonpolarizable Pb/PbCl₂ electrodes (Petiau, 2000). We used 16 electrodes located at the surface of the capping layer (4-cm spaced), and seven electrodes located inside the tank from ports installed on the side of the tank (from $z = 6$ cm to $z = 30$ cm, at $x = 25$ cm, see Figure 2). The leftmost electrode located at the surface of the tank was used as a reference (zero voltage over time). Electric potential differences for nonpolarizable electrode pairs were measured for about 120 s (with steps of 2 s) using a high-impedance voltmeter (U1252A, Agilent, 10 G Ω in the mV scale) and time averaged (using an arithmetic mean) over the sampling window.

Resistivity measurements were carried out using as current electrodes the pairs of graphite electrodes in AD and BC, and as potential electrodes, the nonpolarizable electrodes previously used to measure the SP signals. As in the SP layout, the leftmost electrode at the surface of the tank was used as a reference. With this electrode configuration, a set of 46 transfer resistance values were measured. To prevent electrode polarization, the measurements were performed by applying a square current waveform with steps of on-off-reverse-off of 2 s. Time-series for potential and current were recorded with two similar voltmeters (U1252A, Agilent) and then picked to common intervals to compute the transfer resistances (voltage to current ratio).

OBSERVATIONS AND MODELING

Power curve

Polarization curves shown in Figure 5 display the current and power densities measured for a set of 16 resistors as external loads spanning three decades in range. In day 80, the power density from the electrode pair AD was slightly higher (5%) than that for the pair BC. To work with a more efficient cell, pair BC was disconnected and afterward used to measure open-circuit voltage; pair AD was kept connected with a 1-k Ω resistor. Open-circuit potentials of 230 ± 40 mV in AD and 650 ± 100 mV in BC were observed all along the experiment. After day 98, the formal area of electrode in A was doubled to 38 cm² by inserting an additional graphite rod above the former one, practically doubling power and therefore current densities.

In general, polarization curves shown in Figure 5 are characteristic responses from microbial fuel cells and BES (Logan et al., 2006; Williams et al., 2010a). In the context of the present research, this observation suggests that a BES started to work right after the two layers in the tank were wired. A maximum power output of 2.0 mWm⁻² and 0.8 mWm⁻² for cathode formal areas of 38 cm² and 19 cm² suggests that the cathode area is a key factor conditioning the total amperage the system can supply, as suggested by Rabaey and Keller (2008). No change in current density was observed when the anode area was doubled or when the clay layer was replaced by sand, except that current stability in the second case was not preserved due to variations in its water content by evaporation.

Self-potential signals

The following procedure was developed to identify the electrical field produced as the BES was turned on and to recognize

deviations from electrode drift. An initial SP profile for a 1-k Ω resistor placed between electrode pair A and D (mode of permanent BES operation) was measured. The polarization curve was measured and, after completion, electrodes in A and D were left open for a couple of hours to determine the open-circuit voltage of the BES. Then, a set of SP profiles was measured changing the AD resistance to 1 k Ω , 10 Ω , 100 Ω , 1 k Ω , 10 k Ω , and again 1 k Ω , respectively. With this approach, the SP profile for 1 k Ω was repeated four times, a couple of hours apart. The SP data that were not measured within 5% of the signal amplitude in repeated readings were discarded due to electrode drift or interferences not directly associated with load changes in the electrode pair AD. This criterion discarded data from some electrodes at the surface of the tank and all readings from electrodes at depth, probably due to localized galvanic effects because most of them were in direct contact with the waste layer. To isolate electric potential changes from load variations in AD, the SP profile with a 10-k Ω load was assumed as being the background response because it is similar (within error level) to the SP profile measured in the open circuit condition.

Figure 6 shows the SP profiles using the following external loads, 10 Ω , 100 Ω , and 1 k Ω . The SP changes over time as the BES gradually was set in operation. Despite no substantial change in the current intensity (114.3 μ A for clay, 90.6 μ A for sand), the amplitude of the SP signal reached 2 mV at the clay layer but had grown to about 13 mV at the sand layer. It is worth mentioning that when 90.6 μ A was injected in electrodes A and D by using an external current source (negative pole in A, positive in D), the electric potential at the sand layer (blue, solid line in Figure 6) did not show the same amplitude as when the same current was driven solely by the BES. To reproduce the SP amplitude with an external source, a twofold current (181.2 μ A) was required. Under BES operation, the system responded as if an additional proton or cation flux was active from D to A. We hypothesize that such supplementary positive-charged flux is generated by secondary oxidation reactions coupled to primary oxidative processes undertaken at the anode surface. A blockage of the flux of protons at the bottom of the clay layer may explain the low pH value (7.2) in this portion of the tank with respect to pH = 8.7 in average (Figures 3 and 4). These results suggest that the amplitude of the SP anomaly from a BES is conditioned by mechanisms able to maintain a supplementary flux of protons or cations toward the ground surface to close the electrical circuit.

Resistivity

We turn now our attention to the resistivity distribution, which is required to evaluate the physical parameters affecting the magnitude of the SP response, in particular, its dependence on the resistivity, the depth of the cathode, and the distance between the anode and the cathode. The initial resistivity distribution at the beginning of the experiment is known. Initially, the tank was filled with two layers, the waste (72 Ω m) and the bentonite (typically 1 Ω m because of the high cation exchange capacity of the smectite), which was then replaced by sand (resistivity 217 Ω m). These values of the resistivities were obtained as follows. Because tank materials were initially homogenized and the layers' width and thickness were known from direct inspection through the transparent tank panels, modeling efforts initially were driven to fit data using a two-layer model. Modeling was done using a finite-difference formulation (Mufti, 1976), taking into account the tank width and height and assigning

Figure 5. (a) Current and (b) power densities for variable resistors between electrodes A and D. The density values are normalized with respect to the surface area of the anode (19 cm²). The surface area of the cathode is 19 cm² from the beginning of the experiment to day 96 and then it is equal to 38 cm². The bentonite mud is used as a capping layer until day 146. Then, it is replaced by a saturated sand (99.2% of SiO₂).

Figure 6. Residual SP profiles for external loads of 10 Ω , 100 Ω , 1 k Ω , and 10 k Ω . SP signals measured with the bentonite as the upper layer (curves in black) and the sand (in red) covering layers at days 126 and 328, respectively. The electric potentials are measured by applying external currents of 90.6 μ A (solid blue) and 181.2 μ A (dashed blue) curves.

a no-current-flow boundary condition (insulating boundary condition) at all boundaries of the tank, including at the top surface of the tank. With this parametrization, we have only two model parameters corresponding to the resistivity values for the upper and bottom layers (assuming their thicknesses are perfectly known). Figure 7 shows the residual Euclidean norm in fitting data with two-layer models for a range of resistivity values. A couple of parameter

Figure 7. Residual Euclidean norm in fitting resistance transfer data with a two-layer model with unknown resistivity values for the upper and the lower layers. The solution minimizing the data misfit function is materialized by the white-filled circle. This best-fit solution identifies a model with an upper-layer resistivity of 217 Ωm and a lower-layer resistivity of 72 Ωm .

Figure 8. (a) Two layers resistivity model and (b) corresponding data fitting. This two-layer resistivity model can be considered as the initial resistivity model. (c) Resistivity model and (d) data fitting assuming a perturbation with respect to the previous model taken as an initial model.

best-fitting data assigns an upper layer with resistivity of 217 Ωm and a lower one with 72 Ωm .

This (initial) resistivity distribution (two layers with 72 Ωm for the bottom layer and 217 Ωm for the upper layer) is expected to change over time in the area of the electrodes, and this change can be used to investigate the area of influence of the oxidative processes around the working electrodes. The transfer resistance data were then inverted using the program RESINVM3D (Pidlisecky et al., 2007; software at <http://software.seg.org/2007/0001/index.html>). Because this program handles real 3D resistivity distributions, minor variations along the tank width was allowed by imposing smoothness along this direction. The new resistivity model comprised 2880 cells ($40 \times 4 \times 18$) and was inverted, enforcing low sensitivity to cells close to current and potential electrodes, and zero-order smoothness (minimum Euclidean norm) for the inverted resistivity distribution. The two-layer model of Figure 8a was entered as an initial model and perturbed to get the best model minimizing the data misfit function. Convergence was reached after five iterations. The resistivity model shown in Figure 8c honors the entire data set (see crossplot in Figure 8d) and provides normalized data fit smaller than 5% (compare with Figure 8b).

As shown in Figure 8c, the resistivity value of the organic-rich layer dropped from a background of 72 Ωm to about 7–10 Ωm near electrodes A, B, C, and D formerly used to configure the geobattery cell. The decrease of the resistivity around pair BC (kept connected only until day 98) was not substantially different from the drop in the resistivity around the electrode pair AD (connected until day 340). This observation suggests that most of the changes in the values of the resistivity were achieved early in the experiment, before day 80, when both electrode pairs were kept connected. Chemical oxygen demand dropped from an original 67.9 g kg^{-1} to 61.7 g kg^{-1} at middle-depth electrodes A and D, indicating that the activity of the BES induced the oxidation of the medium of about 10%. Bulk oxidation in the vicinity of the electrodes corroborates our previous assumption that the oxidative processes triggered by the BES were responsible for secondary reactions extending far away (tens of centimeters) from the surface of the electrodes themselves. The supplementary current source discussed above was likely generated by these reactions. Therefore time-lapse resistivity tomography could be used to determine a zone of influence of the electrodes in terms of their use in remediation strategies (see also Williams et al., 2010a, and Zhang et al., 2010).

Self-potential signals

Once the final resistivity tomogram has been obtained through the inversion of the apparent resistivity data (see Figure 8c), this tomogram can be used to determine the dependence of the SP signal amplitude on medium resistivity, source current density, and electrode distribution. A test was done by using a fixed current intensity; the negative pole located at position A, and the positive pole located at position D. As shown in Figure 9, the observed potential profile is

well-reproduced using the inverted resistivity model and measured current value of 181.2 μA .

From the previous results, we can predict what should be the SP signal response in more resistive background material. The SP profiles were therefore evaluated by increasing the resistivity of capping and bottom layers using the resistivity model of Figure 8c as a background model for the resistivity disturbances with respect to the initial model. Three models were tested: in model 1, we increased the capping layer resistivity (portion down to 15 cm depth) by 10 Ωm , in model 2, we increased capping layer resistivity by 20 Ωm , and finally, in model 3, we increased the resistivity of the entire tank by 20 Ωm . Despite the fact that these resistivity perturbations are below 10% of the tank average resistivity value ($\sim 90 \text{ m}$), their use implies an increase of the SP amplitude to about 40 mV (see models 1, 2, and 3 in Figure 9). To further explore how high the SP signal magnitude might be, the higher resistive model of 20 Ωm was fixed and the position of current poles A and D was changed. In model 4, pole D was lowered from 21.8 cm to 28.3 cm, and in model 5, pole D was kept at 28.3 cm and pole A was moved from 6.5 cm to 3.5 cm. The results are shown in Figure 9. They show that a combination of a shallower cathode and large pole separation significantly magnifies the SP response to about 120 mV. It is an order of magnitude magnification but still below more than the 500 mV SP anomalies observed in field conditions (Arora et al., 2007; Doherty et al., 2010). Considering that microbial fuel cells can be made scalable by arrangements in series or in parallel, one can realize that total amperage in a system can be increased by configurations in parallel of similar cells (see Aelterman et al., 2006 for microbial fuel cells). Due to current-potential linearity, a threefold rising in total amperage, by assuming three similar cells in parallel, can elevate SP amplitude to such half a volt anomaly. Because electrode reactions are rated as current

densities, a configuration in parallel also can be thought of as equivalent to a single large cell with large electrodes. Numerical simulations can therefore explain some large SP signals observed in contaminated sites.

DISCUSSION

We have presented a tank experiment generating SP signals from a nonlinear biogeobattery model, experimentally conceived as a BES. In this system, the anode and the cathode are buried in sediments. Based on experimental and numerical modeling responses, the factors controlling the amplitude of the SP anomaly include (1) the cathode surface area, (2) the internal resistance of the battery, (3) additional proton-cation flux generation, (4) cathode-anode separation, and (5) the resistivity of the background geologic porous material.

For natural biogeobatteries, cathodic reactions require permeable formations favoring oxygen replenishment to deeper levels, a condition represented by the sand covering layer. This may explain why SP anomalies can be localized over contaminated plumes, probably exploiting conditions in the vadoze zone or water table, able to sustain cathodic reactions with the reduction of oxygen as terminal electron acceptor. Lower signals are expected over more impermeable grounds, such as clay-rich materials and soils, by preventing an upward proton/cation flux. The open-circuit condition of the analog model represents the absence of a well-developed electron transfer structure, a situation in which no significant SP signals are generated and the oxidation of buried organic matter occurs at a lower rate than in the previous case. The existence of a strong SP anomaly can be interpreted as the response of an active biogeobattery, its low internal resistance suggesting a well-developed conducting structure connecting places working as battery poles, with biodegradation occurring at a steady state. Despite not addressing the possibility of microbial nanowires as electronic conductors (as assumed in the biogeobattery models discussed in Revil et al., 2010), our experiment outlines how such a system responds, making clear that measurable geophysical signals can be expected if a biogeobattery is naturally developed in a contaminated site. As a complementary result, our experiment suggests that a BES can be engineered in layered raw materials, such as those found in many landfill sites and oil spills, by burying electrodes in oxic and anoxic levels of the subsurface and connecting them with an external load. This fact deserves further attention as a possibility to apply field-scale BES to induce biodegradation of buried organic matter in field conditions (see Williams et al., 2010a, b; Lovley, 2011) and to use geophysical methods (time-lapse SP and complex resistivity) to monitor the evolution of the oxidation of the contaminants over time around the cathode and the anode.

CONCLUSIONS

We have developed a laboratory experiment in which the postulated electron conductor of a biogeobattery is replaced by a wire/resistor crossing a redox gradient established in association with some organic wastewater from a waste treatment plant. This bioelectrochemical system was monitored over a year. This experiment is used to assess some of the likely characteristics of the biogeobattery that has been postulated to exist at field sites with high concentrations of organic matter contamination. The following conclusions have been reached:

Figure 9. Electric potential profiles obtained by assuming higher resistivity values for tank materials (models 1–3) and variable electrode configurations for current poles A and D (models 4 and 5). In model 1, we increase the upper layer resistivity of 10 and 20 Ωm in model 2. In model 3, the upper and lower layers have a resistivity 20 Ωm higher than the initial resistivity model shown in Figure 5c. In models 4 and 5, the position of poles A and D is changed from their nominal depths of 6.5 and 21.8 Ωm to the positions shown in parentheses. The measured potential distribution (filled circle) agrees with the modeled electrical potentials (solid line) determined by applying the measured source current of 181.2 μA between poles A and D and using the inverted resistivity model (Figure 8c).

- 1) The measurements of the polarization curve (i.e., the analysis of current flow when the resistance of the electronic conductor is varied) show that responses as expected from microbial fuel cells can be expected when buried organic matter is kept wire-connected to overlying oxygen-rich layers.
- 2) The experiment yields some important insights into the controlling parameters of a biogeobattery, essentially (a) the capacity of anodic and cathodic reactions being maintained, (b) the resistance of the electron conducting network, and (c) the separation of anode and cathode and resistivity of the background geologic material. For natural biogeobatteries, cathodic reactions require permeable formations favoring oxygen replenishment to deeper levels, a condition represented by the sand covering layer in our experiment.
- 3) Self-potential and DC resistivity are efficient methods to monitor the current generated in the system and the radius of the influence of the oxidative processes in the vicinity of the cathode. The DC resistivity tomography of the tank, after almost a year in operation, suggests that chemical reactions triggered by the bioelectrochemical system modified the properties of buried organic matter inducing its oxidation and changed the conductivity of the waste material.
- 4) The type of bioelectrochemical system presented here could be used to monitor oxidation of some specific contaminants, including hydrocarbons in oil spills.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Iran Godoi, Nilton Silva, and Francisco Hiodo for fruitful discussions and their help with the construction of the sandbox and EMAE (São Paulo Energy and Water Company) for hosting this year-long experiment and Gemma Reguera for pointing out some interesting references. This work was supported by FAPESP 2007/05829-2 (SJSF PhD-scholarship), FAPESP 2009/16948-8, and CNPq 301746/2010-9. André Revil thanks DOE for funding (BER contracts DE-FG02-08ER646559 and DE-SC0007118) and Chevron. We thank Lee Slater, Ken Williams, and an anonymous referee for their constructive reviews of our manuscript.

REFERENCES

- Aelterman, P., K. Rabaey, H. The Pham, N. Boon, and W. Verstraete, 2006, Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells: *Environmental Science & Technology*, **40**, 3388–3394, doi: [10.1021/es0525511](https://doi.org/10.1021/es0525511).
- APHA, 2005, Standard methods for examination of water and wastewater: American Public Health Association ISBN-10: 0875530478.
- Arora, T., N. Linde, A. Revil, and J. Castermant, 2007, Non-intrusive characterization of the redox potential of landfill leachate plumes from self-potential data: *Journal of Contaminant Hydrology*, **92**, 274–292, doi: [10.1016/j.jconhyd.2007.01.018](https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.01.018).
- Ashworth, D. J., and G. Shaw, 2006, A comparison of the soil migration and plan uptake of radioactive chlorine and iodine from contaminated groundwater: *Journal of Environmental Radioactivity*, **89**, no. 1, 61–80, doi: [10.1016/j.jenvrad.2006.03.006](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2006.03.006).
- Atekwana, E., and E. Atekwana, 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](https://doi.org/10.1007/s10712-009-9089-8).
- Bigalke, J., and E. Grabner, 1997, The geobattery model: A contribution to large scale electrochemistry: *Electrochimica Acta*, **42**, 3443–3452, doi: [10.1016/S0013-4686\(97\)00053-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00053-4).
- Castermant, J., C. Mendonça, A. Revil, F. Trolard, G. Bourrié, and N. Linde, 2008, Redox potential distribution inferred from self-potential measurements associated with the corrosion of a burden metallic body: *Geophysical Prospecting*, **56**, 269–282, doi: [10.1111/gpr.2008.56.issue-2](https://doi.org/10.1111/gpr.2008.56.issue-2).
- Cheng, S., B. Dempsey, and B. Logan, 2007, Electricity generation from synthetic acid-mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies: *Environmental Science & Technology*, **41**, 8149–8153, doi: [10.1021/es0712221](https://doi.org/10.1021/es0712221).
- Clauwaert, P., K. Rabaey, P. Aelterman, L. De Schampheleire, P. Boeckx, N. Boon, and W. Verstraete, 2007, Biological denitrification in microbial fuel cells: *Environmental Science & Technology*, **41**, 3354–3360, doi: [10.1021/es062580r](https://doi.org/10.1021/es062580r).
- Di Lorenzo, M., T. Curtis, I. Head, and K. Scott, 2009, A single-chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewaters: *Water Research*, **43**, 3145–3154, doi: [10.1016/j.watres.2009.01.005](https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.005).
- Doherty, R., B. Kulesa, A. S. Ferguson, M. J. Larkin, L. Kulakov, and R. Kalin, 2010, A microbial fuel cell in contaminated ground delineated by electrical selfpotential and normalized induced polarization data: *Journal of Geophysical Research*, **115**, G00–G08, doi: [10.1029/2009JG001131](https://doi.org/10.1029/2009JG001131).
- Dubey, G. P., and S. Ben-Yehuda, 2011, Intercellular nanotubes mediate bacterial communication: *Cell*, **144**, 590–600, doi: [10.1016/j.cell.2011.01.015](https://doi.org/10.1016/j.cell.2011.01.015).
- Dunn, A. M., S. E. Silliman, S. Dhamwichukorn, and C. F. Kulpa, 2005, Demonstration of microbial transport into the capillary fringe via advection from below the water table: *Journal of Hydrology*, **306**, 50–58, doi: [10.1016/j.jhydrol.2004.08.035](https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.08.035).
- Fornero, J., M. Rosenbaum, and L. Angenent, 2010, Electric power generation from municipal, food, and animal wastewaters using microbial fuel cells: *Electroanalysis*, **22**, 832–843, doi: [10.1002/elan.200980011](https://doi.org/10.1002/elan.200980011).
- Gorby, Y., S. Yanina, J. McLean, K. Rosso, D. Moyles, A. Dohnalkova, T. Beveridge, I. Chang, B. Kim, and K. Kimet al., 2006, Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **103**, 11358–11363.
- Hubbard, C. G., L. J. West, K. Morris, B. Kulesa, D. Brookshaw, J. R. Lloyd, and S. Shaw, 2011, In search of experimental evidence for the biogeobattery: *Journal of Geophysical Research*, **116**, G04018, doi: [10.1029/2011JG001713](https://doi.org/10.1029/2011JG001713).
- Linde, N., and A. Revil, 2007, Inverting self-potential data for redox potentials of contaminant plumes: *Geophysical Research Letters*, **34**, L14302, doi: [10.1029/2007GL030084](https://doi.org/10.1029/2007GL030084).
- Logan, B., B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, and K. Rabaey, 2006, Microbial fuel cells: Methodology and technology: *Environmental Science & Technology*, **40**, 5181–5192, doi: [10.1021/es0605016](https://doi.org/10.1021/es0605016).
- Lovley, D., 2011, Live wires: Direct extracellular electron exchange for bioenergy and the bioremediation of energy-related contamination: *Energy Environmental Science*, **4**, 4896–4906, doi: [10.1039/C1EE02229F](https://doi.org/10.1039/C1EE02229F).
- Malvankar, N. S., M. Vargas, K. P. Nevin, A. E. Franks, C. Leang, B. C. Kim, K. Inoue, T. Mester, S. F. Covalla, J. P. Johnson, V. M. Rotello, M. T. Tuominen, and D. R. Lovley, 2011, Tunable metallic-like conductivity in microbial nanowire networks: *Nature Nanotechnology*, **6**, 573–579, doi: [10.1038/nnano.2011.119](https://doi.org/10.1038/nnano.2011.119).
- Mohan, S. V., S. Srikanth, S. Veer Raghuvulu, G. Mohanakrishna, A. Kiran Kumar, and P. Sarma, 2009, Evaluation of the potential of various aquatic ecosystems in harnessing bioelectricity through benthic fuel cell: Effect of electrode assembly and water characteristics: *Bioresource Technology*, **100**, 2240–2246.
- Mufti, I. R., 1976, Finite-difference resistivity modeling for arbitrarily shaped two-dimensional structures: *Geophysics*, **41**, 62–78, doi: [10.1190/1.1440608](https://doi.org/10.1190/1.1440608).
- Naudet, V., and A. Revil, 2005, A sandbox experiment to investigate bacteria-mediated redox processes on self-potential signals: *Geophysical Research Letters*, **32**, 1022–1029, doi: [10.1029/2005GL022735](https://doi.org/10.1029/2005GL022735).
- Naudet, V., A. Revil, J.-Y. Bottero, and P. Bégassat, 2003, Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater: *Geophysical Research Letters*, **30**, 2091, doi: [10.1029/2003GL018096](https://doi.org/10.1029/2003GL018096).
- Naudet, V., A. Revil, E. Rizzo, J.-Y. Bottero, and P. Bégassat, 2004, Groundwater redox conditions and conductivity in a contaminant plume from geoelectrical investigations: *Hydrology and Earth System Sciences*, **8**, no. 1, 8–22, doi: [10.5194/hess-8-8-2004](https://doi.org/10.5194/hess-8-8-2004).
- Nielsen, L., N. Risgaard-Petersen, H. Fossing, P. Christensen, and M. Sayama, 2010, Electric currents couple spatially separated biogeochemical processes in marine sediment: *Nature (London)*, **463**, 1071–1074, doi: [10.1038/nature08790](https://doi.org/10.1038/nature08790).
- Nielsen, M., C. Reimers, and H. Stecher III, 2007, Enhanced power from chambered benthic microbial fuel cells: *Environmental Science & Technology*, **41**, 7895–7900, doi: [10.1021/es071740b](https://doi.org/10.1021/es071740b).
- Ntarlagiannis, D., E. Atekwana, E. Hill, and Y. Gorby, 2007, Microbial nanowires: Is the subsurface 'hardwired'? *Geophysical Research Letters*, **34**, L17305, doi: [10.1029/2007GL030426](https://doi.org/10.1029/2007GL030426).

- Petiau, G., 2000, Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications: *Pure and Applied Geophysics*, **157**, 357–382, doi: [10.1007/s000240050004](https://doi.org/10.1007/s000240050004).
- Pidlisecky, A., E. Haber, and R. Knight, 2007, RESINVM3D: A 3D resistivity inversion package: *Geophysics*, **72**, no. 2, H1–H10, doi: [10.1190/1.2402499](https://doi.org/10.1190/1.2402499).
- Rabaey, K., 2009, Bioelectrochemical systems: From extracellular electron transfer to biotechnological application: IWA Publishing, Integrated environmental technology series.
- Rabaey, K., and J. Keller (2008), Microbial fuel cell cathodes: From bottleneck to prime opportunity?: *Water Science & Technology*, **57**, 655–659, doi: [10.2166/wst.2008.103](https://doi.org/10.2166/wst.2008.103).
- Reguera, G., K. McCarthy, T. Mehta, J. Nicoll, M. Tuominen, and D. Lovley, 2005, Extracellular electron transfer via microbial nanowires: *Nature (London)*, **435**, 1098–1101, doi: [10.1038/nature03661](https://doi.org/10.1038/nature03661).
- Revil, A., C. Mendonça, E. Atekwana, B. Kulesa, S. Hubbard, and K. Bohlen, 2010, Understanding biogeobatteries: Where geophysics meets microbiology: *Journal of Geophysical Research*, **115**, G00–G02, doi: [10.1029/2009JG001065](https://doi.org/10.1029/2009JG001065).
- Revil, A., F. Trolard, G. Bourrié, J. Castermant, A. Jardani, and C. A. Mendonça, 2009, Ionic contribution to the self-potential signals associated with a redox front: *Journal of Contaminant Hydrology*, **109**, 27–39, doi: [10.1016/j.jconhyd.2009.07.008](https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.07.008).
- Sato, M., and H. Mooney, 1960, The electrochemical mechanism of sulfide self-potentials: *Geophysics*, **25**, 226–249, doi: [10.1190/1.1438689](https://doi.org/10.1190/1.1438689).
- Veazey, J. P., G. Reguera, and S. H. Tessmer, 2011, Electronic properties of conductive pili of the metal-reducing bacterium *Geobacter sulfurreducens* probed by scanning tunneling microscopy: *Physical Review E*, **84**, no. 6, 060901, doi: [10.1103/PhysRevE.84.060901](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.060901).
- Wadey, P., G. Shaw, and J. N. B. Bell, 2001, Vadose zone processes and chemical transport: *Journal of Environmental Quality*, **30**, 1341–1353, doi: [10.2134/jeq2001.3041341x](https://doi.org/10.2134/jeq2001.3041341x).
- Wagner, R., J. Regan, S. Oh, Y. Zuo, and B. Logan, 2009, Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells: *Water Research*, **43**, 1480–1488, doi: [10.1016/j.watres.2008.12.037](https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.037).
- Williams, K., K. Nevin, A. Franks, A. Englert, P. Long, and D. Lovley, 2010a, Electrode-based approach for monitoring in situ microbial activity during subsurface bioremediation: *Environmental Science & Technology*, **44**, 47–54, doi: [10.1021/es9017464](https://doi.org/10.1021/es9017464).
- Williams, K. H., A. L. N'Guessan, J. Druhan, P. E. Long, S. S. Hubbard, D. R. Lovley, and J. F. Banfield, 2010b, Electrode voltages accompanying stimulated bioremediation of a uranium-contaminated aquifer: *Journal of Geophysical Research*, **115**, G00G05, doi: [10.1029/2009JG001142](https://doi.org/10.1029/2009JG001142).
- Winter, J. D., and C. Gallert, 2010, Distribution of aerobic motile and non-motile bacteria within the capillary fringe of silica sand: *Water Research*, **44**, 1279–1287, doi: [10.1016/j.watres.2010.01.001](https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.001).
- Woodruff, W. F., A. Revil, A. Jardani, D. Nummedal, and S. Cumella, 2010, Stochastic inverse modeling of self-potential data in boreholes: *Geophysical Journal International*, **183**, 748–764, doi: [10.1111/j.1365-246X.2010.04770.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2010.04770.x).
- Zhang, T., S. M. Gannon, K. P. Nevin, A. E. Franks, and D. R. Lovley, 2010, Stimulating the anaerobic degradation of aromatic hydrocarbons in contaminated sediments by providing an electrode as the electron acceptor: *Environmental Microbiology*, **12**, 1011–1020, doi: [10.1111/j.1462-2920.2009.02145.x](https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2009.02145.x).

Anexo II

Trabalhos publicados em congressos científicos

Eletrodos não-polarizáveis de $Pb/PbCl_2$: construção e o uso em levantamentos de potencial espontâneo (PE)

Sergio Jr. S. Fachin¹, Nilton Silva¹, Weliton R. Borges², Francisco Y. Hiodo¹, Carlos A. Mendonça¹

¹Departamento de Geofísica - IAG/USP, ²Departamento de Geofísica, IG/UnB

Copyright 2010, SBGf - Sociedade Brasileira de Geofísica Este texto foi preparado para a apresentação no IV Simpósio Brasileiro de Geofísica, Brasília, 14 a 17 de novembro de 2010. Seu conteúdo foi revisado pelo Comitê Técnico do IV SimBGf, mas não necessariamente representa a opinião da SBGf ou de seus associados. É proibida a reprodução total ou parcial deste material para propósitos comerciais sem prévia autorização da SBGf.

RESUMO

Eletrodos no contexto da Geofísica são utilizados para se medir um sinal elétrico associado a algum processo natural que ocorre na subsuperfície terrestre. Evitar efeitos de deriva e polarização do eletrodo com o solo é primar por uma medida de qualidade. O uso de eletrodos não-polarizáveis do tipo $Pb/PbCl_2$ em levantamentos de potencial espontâneo (PE) demonstram maior estabilidade do sinal elétrico medido e menor deriva ao longo do tempo. Neste trabalho mostramos a construção de eletrodos não-polarizáveis do tipo $Pb/PbCl_2$ para o uso em levantamentos de PE na escala de campo.

INTRODUÇÃO

Potenciais elétricos naturais, ou potenciais espontâneos (PE), ocorrem na subsuperfície terrestre sendo causados por atividade eletroquímica e eletrocinética. Esses potenciais elétricos estão associados a alteração de corpos de sulfetos, concentração e variação no conteúdo mineral das rochas, processos de oxidação-redução de materiais orgânicos ou metálicos, gradientes de temperatura e pressão. O faixa de ocorrência destes potenciais varia de alguns poucos milivolts (mV) até volts (V) em casos extremos. Um par de eletrodos fixados no solo e conectados por meio de cabos elétricos a um voltímetro é suficiente para se medir estes potenciais.

Primar pelos aparatos de medidas é de grande importância para se ter uma medida confiável, tanto dos cabos e conexões elétricas, equipamentos de medidas e eletrodos. Tendo tomado os devidos cuidados com o instrumental, cabos e conexões elétricas, a principal fonte de ruído instrumental fica por conta do eletrodo. Por muito tempo, no monitoramento destes potenciais se utilizavam eletrodos metálicos banhados por uma película de cobre, bronze ou chumbo no intuito de diminuir a resistência de contato do eletrodo com o solo (Petiau, 1998). Entretanto observou-se que a polarização produzida en-

tre o metal e o solo era muito elevada, estando na ordem de dezenas de mV, podendo chegar a V (Petiau, 1998). A polarização de um eletrodo é definida como o potencial medido entre um par de eletrodos em um dado instante na ausência de campos elétricos externos e a sua deriva como a variação do sinal de polarização no tempo (Corwin, 1990). O ideal é um eletrodo que tenha polarização e derivas nulas, independentemente do tempo, temperatura, ou quaisquer outras condições em que se encontre. A performance mais próxima disto pode ser atingido pelos eletrodos denominados de "não-polarizáveis" ou pouco polarizáveis. De todo aparato de medida para levantamentos de PE, os eletrodos não-polarizáveis não são acessíveis comercialmente, assim a sua construção é necessária. A principal contribuição deste trabalho é mostrar a construção de eletrodos não-polarizáveis do tipo $Pb/PbCl_2$ para a utilização em levantamentos de PE.

ELETRODOS EM LEVANTAMENTOS DE PE

A utilização de eletrodos não-polarizáveis, também conhecidos como "eletrodos porosos", em geofísica é de grande importância no intuito de se medir o sinal elétrico presente no solo com qualidade. Na década de 1920, o francês Conrad Schlumberger introduziu o conceito de eletrodo não-polarizável (Petiau, 1998) em um levantamento geofísico. Ele utilizou um pote cerâmico como eletrodo e solução de sulfato de cobre como solução.

Um eletrodo não-polarizável é constituído de um corpo de material inerte (plástico, cerâmica esmaltada, etc.) tendo em sua base uma superfície porosa, que pode ser constituída de material cerâmico ou madeira. Internamente ao eletrodo há uma haste metálica imersa numa solução que contenha um sal de mesma composição da haste metálica. O contato dos eletrodos com o solo se dá por material poroso (cerâmica ou madeira) que fica situado na porção basal, controlando a passagem da solução para o solo. A polarização se dá entre a solução contida no eletrodo e o solo, evitando assim a adição do potencial gerado caso o eletrodo fosse de material metálico.

Há vários tipos de eletrodos não-polarizáveis, citando como exemplo os eletrodos de cobre-sulfato de cobre ($Cu/CuSO_4$), cádmio-sulfato de cádmio ($Cd/CdSO_4$), prata-cloreto de prata ($Ag/AgCl$), cádmio-cloreto de cádmio

Eletrodos não-polarizáveis de Pb/PbCl₂: construção e o uso em levantamentos de potencial espontâneo (PE)

(Cd/CdCl₂) e chumbo-cloreto de chumbo (Pb/PbCl₂). Em levantamentos de PE é mais comum se utilizar eletrodos de Cu/CuSO₄ e eletrodos de Pb/PbCl₂.

O eletrodo do tipo Cu/CuSO₄ é classicamente mais utilizado em levantamentos de potencial espontâneo devido a praticidade na preparação e reposição da solução, composta por água e sal de sulfato de cobre (CuSO₄). O eletrodo de Pb/PbCl₂ é denominado de "Eletrodo Petiau", levando o nome do seu idealizador, Gilbert Petiau. A primeira geração do eletrodo de Pb/PbCl₂ (Petiau and Dupis, 1980) foi construído para uso em levantamentos de longo período, como monitoramento de deslizamento de encostas, atividade geotermal. Uma segunda geração de eletrodos do tipo Pb/PbCl₂ mais compactos foi desenvolvido para utilização em levantamentos de curto período, levantamentos magnetotélúricos, potencial espontâneo (Petiau, 2000). Esta nova adaptação de eletrodos é mais compacta se comparando com a primeira geração e se demonstrou mais estável (deriva estimada da ordem de mV/ano) com vida útil estimada em 14 anos (Petiau, 2000).

O uso do eletrodo de Pb/PbCl₂ é visto em duas situações, em levantamentos de PE em estudos de campo e em estudos de laboratório, demonstrando resultados expressivos. Em estudos de campo (Naudet et al., 2003), realizado numa área de um antigo aterro de resíduos (*Entresen Landfill*) situado no sul da França, observou-se uma anomalia de PE com amplitude de 400 mV, associada com a pluma de contaminação gerada pelo aterro.

Em estudos num tanque de areia (Naudet and Revil, 2005), 2 m de comprimento por 0.4 m de altura, simulou-se uma situação onde a matéria orgânica estava sendo consumida por microrganismos na subsuperfície. O sinal elétrico foi monitorado na superfície do tanque. Após 45 h de monitoramento, foi observado uma anomalia de PE com 40 mV de amplitude. Os autores associaram tal anomalia com a atividade microbiana decompondo a matéria orgânica na subsuperfície do tanque. Em ambos os estudos, foram utilizados eletrodos do tipo Pb/PbCl₂. Outras aplicações utilizando-se do eletrodo de Pb/PbCl₂ podem ser vistas com o objetivo de monitorar um potencial elétrico associado a atividades geotermiais (Legaz et al., 2009), fluxo de água subterrânea (Revil et al., 2005).

CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS

Os resultados expressivos recentemente publicados na literatura geofísica nos motivaram a construir eletrodos do tipo Pb/PbCl₂. Os materiais utilizados na construção do eletrodo Petiau são de fácil acesso. A mecânica pode ser executada com material plástico usinado sob medida (PVC, nylon, PP, etc.), contudo esta solução é bem mais cara quando se trata de poucas unidades. Assim, a opção mais barata e de boa qualidade é o material hidráulico plástico utilizado na construção civil. Por isso foram utilizados tubos, tampas e luvas de PVC para instalações hidráulicas de água fria. Apenas a base porosa foi feita em madeira usinada, assim como o estrangulador,

veja figura 1. Também o fio de chumbo não necessita ser de grande pureza (Petiau, 2000). Os sais utilizados são o cloreto de potássio (KCl) e o cloreto de chumbo (PbCl₂). O sal de PbCl₂ requer grande cuidado devido a sua toxicidade, mas seu custo não é demasiado alto e a quantidade utilizada é pequena. O KCl é muito comum e de baixo custo. Pode ser utilizado sal de cloreto de sódio (NaCl), mas a estabilidade final do eletrodo não é tão boa quanto o eletrodo construído com sal de KCl (Petiau, 2000).

Figura 1: Desenho ilustrativo do eletrodo do tipo Pb/PbCl₂: tubo e tampa de material PVC, fio de chumbo, "estrangulador" de material PVC, superfície porosa de madeira e conexões elétricas de saída.

Além dos sais, é necessário argila (do tipo caolinita) e água deionizada ou ionizada. Suas proporções são de 40 g de PbCl₂, 680 g de KCl, 1.65 kg de caolinita para 1 L de água (Petiau, 2000). Ao final da preparação o aspecto visual da solução precisa ser gelatinosa, como uma massa de bolo (Petiau, 1998). Após a preparação, o pH da solução deve ser monitorado ao longo de alguns dias (uma semana) e ser mantido, caso necessário, próximo a 4 com a adição de ácido clorídrico (HCl) para menos ou sal de hidróxido de potássio (KOH) para mais. Toda a massa deve ser homogeneizada de tempos em tempos.

Um dos segredos da estabilidade e tamanho reduzido destes eletrodos é o seu estrangulador, veja Figura 1. O duto central do estrangulador, com 1.6 mm de diâmetro e 10 mm de profundidade, reduz a dessaturação da solução interna e permite o uso de menores volumes dos sais e do preenchimento. Desta forma resultando num

Eletrodos não-polarizáveis de Pb/PbCl₂: construção e o uso em levantamentos de potencial espontâneo (PE)

eletrodo compacto com um alto tempo de vida útil, estimado em 14 anos. A peça de madeira, posicionada na base do eletrodo, faz a função de superfície porosa em contato com o solo. Também o espaçamento entre o tampa porosa e o estrangulador deve ser mantido em 2 mm.

A montagem requer alguns cuidados, o fio de chumbo deve ser previamente limpo com acetona e soldado a um borne metálico (material eletrônico comum) que atravessa a tampa, no caso de se optar por um eletrodo com um borne de conexão no topo. Ou o fio de chumbo deve ser soldado diretamente a um fio de cobre que sai do topo do eletrodo para a conexão externa ao voltímetro. Esta solda feita com estanho deve ser isolada com resina plástica, ou cola tipo epóxi. Não se deve deixar a solda de estanho, ou qualquer outra parte desta conexão exposta à massa. Apenas fio de chumbo de fazer este contato. Ainda, o fio de chumbo deve ser enrolado em espiral e manter uma distância mínima de 60 mm do duto do estrangulador por questões de estabilidade (Petiau, 2000).

Um cuidado final deve ser dado no preenchimento do eletrodo com a massa já estabilizada em pH 4. Ela não deve conter bolhas de ar que poderão migrar causando ruído no eletrodo, principalmente se estas se instalarem na superfície do fio de chumbo. Por fim, os eletrodos do tipo Pb/PbCl₂ necessitam ter suas bases porosas sempre umedecidas. Para tanto, se faz necessário que suas bases estejam em contato com uma solução de água e sal (KCl ou NaCl, dependendo do sal usado na preparação) para que não se ressequem, nem sofram dessaturação. Uma caixa plástica com uma esponja sintética no fundo embebida em água e sal é suficiente. Uma estrutura que os mantenha na vertical dentro desta caixa e seus contatos longe da solução salina também é uma boa solução. A figura 2 ilustra o eletrodo montado.

Como resultado final é esperado que os eletrodos dentro desta caixa apresentem entre si potencial elétrico menor que 0.1 mV, tomado com voltímetro de 10 MΩ de impedância de entrada ou maior. Qualquer eletrodo que apresente potencial acima deste valor deve ser descartado, ou refeito por esta muito fora do esperado (Petiau, 2000).

TESTES DE CAMPO

Após a construção, preparação da solução e por final a sua montagem, os eletrodos de Pb/PbCl₂ foram testados numa situação de campo. O teste foi realizado no Sítio Controlado de Geofísica Rasa do IAG/USP (SCGR do IAG/USP). O SCGR do IAG-USP possui as dimensões de 50 m de comprimento por 30 m de largura, com diversos alvos enterrados ao longo de linhas transversais ao sítio (Porsani et al., 2006). O sítio foi implantado em um terreno do Instituto de Física localizado em frente ao IAG, dentro do campus da USP "Armando Salles de Oliveira", em São Paulo-SP.

Este teste dos eletrodos de Pb/PbCl₂ foi realizado em uma linha sobre tambores metálicos de 200 L, enterra-

Figura 2: Imagem do eletrodo do tipo Pb/PbCl₂ após montagem.

dos em profundidades entre 0.5 e 2.0 m. Os tambores foram dispostos em posições horizontal e vertical, isoladamente e aos pares. Estes tambores foram pintados com tinta anti-ferrugem e enterrados vazios. Cortando a área central do SCGR, também há um tubo metálico enterrado com diâmetro de 3.8 cm, a 0.5 m de profundidade, que serve como um alvo de referência (Porsani et al., 2006).

Um conjunto de 13 eletrodos de Pb-PbCl₂, foram dispostos a cada 2.5 m nesta linha. O procedimento de instalação dos eletrodos no solo seguiu a sequência: **i)** perfuração do solo com um trado manual até 20 cm de profundidade; **ii)** preenchimento dos furos com uma lama composta por bentonita, água saturada com KCl; **iii)** instalação dos eletrodos e soterramento destes com solo natural; **iv)** conexão do primeiro par de eletrodos ao multímetro. É de grande importância o uso desta lama para diminuir a resistência de contato e, com isto, aumentar a razão sinal-ruído das medidas. Enterrar os eletrodos também é um procedimento importante pois a temperatura é um fator que pode influenciar na deriva do potencial elétrico.

Para a realização das medidas de PE, utilizou-se a técnica conhecida como "base fixa", onde todas as medidas ao longo do perfil são tomadas em relação a um eletrodo de referência. Para cada par de eletrodo monitorou-se a diferença de potencial por 5 min, registrando uma leitura a cada 25 ms. Esta taxa de amostragem foi utilizada para remover, se necessário, por filtragem, alguma interferência.

A medição ao longo do perfil foi repetida para verificar a repetibilidade das medidas. Para a medição e registro do potencial elétrico foram utilizados um multímetro digital Agilent U1252A de alta impedância (10 GΩ) e 4 e 1/2 dígitos conectado a um computador portátil. A figura 3 ilustra o levantamento de PE realizado no SCGR-IAG/USP.

RESULTADOS

O resultado obtido no SCGR do IAG-USP é mostrado na Figura 4. O teste mostrou-se satisfatório, pois foi observado a repetibilidade das medidas em uma área com diversas instalações elétricas nas proximidades. Uma anomalia negativa, com amplitude de -35 mV, foi observada no levantamento realizado sobre a linha de tambores metálicos. A anomalia pode estar espacialmente associada a um tubo metálico que atravessa o sítio em sua direção longitudinal. Não foram observadas anomalias da mesma magnitude sobre os tambores metálicos enterrados. Isso pode ser explicado pela pintura com tinta anti-ferrugem que os mesmos foram submetidos antes da instalação. A pintura tem evitado a corrosão dos tambores, ao contrário do tubo metálico que não foi pintado.

CONCLUSÕES

A utilização de eletrodos não-polarizáveis está cada vez mais difundido em levantamentos geofísicos. Na aquisição de dados de PE, o uso de eletrodos não-polarizáveis é de fato importante para se medir o sinal elétrico com o menor ruído instrumental associado. Nesse contexto, eletrodos do tipo Pb/PbCl₂, é mais estável e durabilidade maior se comparado aos demais eletrodos não-polarizáveis. Atenção na preparação da solução e na mecânica dos eletrodos são necessários devido aos detalhes técnicos e também na manipulação dos materiais químicos. Os testes realizados em campo se mostraram satisfatórios. Foi observado repetibilidade nas medidas e detecção de uma anomalia que pode estar associada a um tubo metálico em processo de oxidação. O conjunto de eletrodos construídos estão sendo utilizados para levantamentos de PE em escala de campo (FAPESP, 2007). Após a experiência obtida na construção de eletrodos para escala de campo, foram construídos eletrodos do tipo Pb/PbCl₂ numa escala reduzida, para estudos em laboratório. Estes eletrodos estão sendo utilizados em levantamentos de dados de PE em tanque (Fachin et al., 2010).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Departamento de Geofísica do IAG/USP, ao Laboratório de Instrumentação de Geofísica Aplicada (LIGA) do IAG/USP, a Mecânica do IAG/USP e a Fapesp (Projeto nº 2007/05829-2).

REFERÊNCIAS

- Corwin, R. F., 1990, The self-potential method for environmental and engineering applications in Ward, S. H., Ed., Geotechnical and environmental geophysics: Soc. of Expl. Geophys., 127–145.
- Fachin, S. J. S., Vasconcelos, S. V., and Mendonça, C. A., 2010, Self-potential signals produced by a subsurface bioelectrochemical system: A tank experiment: AGU Joint Assembly Abstracts - Foz do Iguaçu, Brazil, pages B23A–16.
- FAPESP, Projeto fapesp nº 2007/05829-2: Método do potencial espontâneo aplicado a investigações ambientais: estratégia de aquisição e inversão de dados. departamento de geofísica, iag/usp (não publicado)., 2007.
- Legaz, A., Revil, A., Roux, P., Vandemeulebrouck, J., Gouédard, P., Hurst, T., and Bolève, A., 2009, Self-potential and passive seismic monitoring of hydrothermal activity: A case study at iodine pool, waimangu geothermal valley, new zealand: Journal of Volcanology and Geothermal Research, **179**, no. 1-2, 11 – 18.
- Naudet, V., and Revil, A., 2005, A sandbox experiment to investigate bacteria-mediated redox processes on self-potential signals: Geophysical Research Letters, **32**, no. L11405, 1 – 4.
- Naudet, V., Revil, A., Bottero, J. Y., and Begassat, P., 2003, Relationship between self-potential (sp) signals and redox conditions in contaminated groundwater: Geophysical Research Letters, **30**, no. 21, 2091.
- Petiau, G., and Dupis, A., 1980, Noise, temperature, coefficient and long time stability of electrodes for telluric observations: Geophysical Prospecting, **28**, no. 5, 792–804.
- Petiau, G. & Perrier, F., The garchy 1995-1996 electrode experiment - chapter 2: Physics and chemistry of electrodes for geophysical applications: Technical report, 221 pages, April 1998.
- Petiau, G., 2000, Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications: Pure and Applied Geophysics, **157**, no. 3, 357–382.
- Porsani, J. L., Borges, W. R., Rodrigues, S. I., and Hiodo, F. Y., 2006, O sítio controlado de geofísica rasa do iag/usp: instalação e resultados gpr 2d-3d: Revista Brasileira de Geofísica, **24**, no. 1, 49 – 61.
- Revil, A., Cary, L., Fan, Q., Finizola, A., and Trolard, F., 2005, Self-potential signals associated with preferential ground water flow pathways in a buried paleo-channel: Geophysical Research Letters, **32**, L07401.

Eletrodos não-polarizáveis de Pb/PbCl₂: construção e o uso em levantamentos de potencial espontâneo (PE)

Figura 3: Levantamento de PE realizado sobre a linha de tambores metálicos do SCGR-IAG/USP.

Figura 4: Perfil de PE obtido sobre a linha de tambores metálicos do SCGR-IAG/USP: anomalia negativa, com amplitude de -35 mV, associada a um tubo metálico que atravessa o sítio em sua direção longitudinal.

Your query was:
fachin

HR: 0800h

AN: NS31B-1403 Poster

TI: [A tank experiment with self-potential signals produced by a subsurface bioelectrochemical system](#)

AU: *Fachin, S D

EM: fachinjr@gmail.com

AF: Departamento de Geofísica – IAG/USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

AU: Vasconcelos, S

EM: suzan@iag.ups.br

AF: Departamento de Geofísica – IAG/USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

AU: Mendonça, C

EM: mendonca@iag.usp.br

AF: Departamento de Geofísica – IAG/USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

AB: Self-potential (SP) anomalies are observed in contaminated sites. Geobattery models valid for conductive mineral orebodies cannot be applied to contaminated sites where massive concentrations of conductive minerals are not expected. The possibility of active bioelectrical processes working as large-scale “biogeobatteries” was recently proposed to explain SP signals observed in field and in laboratory conditions. In many aspects the biogeobattery model share properties with has been termed as bioelectrochemical system (BES), well studied in environmental technology. In a BES microbial communities assume active roles either in catalyzing redox reactions leading to biodegradation and pollutant removal as well as structure makers (or substance producers) in charge transfer reactions. Polarization curves describing current yielding for a variable external load usually are used to characterize a BES. In our experiment it was used as a criterion to recognize a system working as a BES. We present preliminary results from a tank experiment in which a BES was established in a tank and self-potential anomalies were simultaneously observed at the top surface. To do this, a narrow (4 cm wide) rectangular (80 x 35 cm) plexiglass tank was partially filled with organic waste matter from a treatment plant. To simulate a capped landfill the organic material was covered by a 12 cm thick layer of bentonite mud. A graphite plug (area of 19 cm²) was inserted in the middle depth of the organic layer and a similar one buried 2 cm below the top surface. The system was left to rest for 80 days when polarization curves for the graphite electrodes revealed a response compatible with a BES. Variations in the BES external load produced a consistent response in the self-potential anomaly measured by a set of 19 non-polarizable (Pb/PbCl₂) electrodes at the top surface. Our results suggest that natural BES's are able to generate measurable SP signals at the ground surface, which makes possible to apply SP data to achieve useful information upon naturally established BES in field conditions and recognize active places in contaminated sites.

DE: [0416] BIOGEOSCIENCES / Biogeophysics

SC: Near Surface Geophysics (NS)

MN: 2010 Fall Meeting

[New Search](#)

Your query was:
fachin

HR: 1400h

AN: B23A-16 Poster

TI: [Self-potential signals produced by a subsurface bioelectrochemical system: A tank experiment](#)

AU: *da Silva Fachin, S

EM: fachin@iag.usp.br

AF: Departamento de Geofísica – IAG/USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

AU: S. Vasconcelos, S

EM: suzan@iag.usp.br

AF: Departamento de Geofísica – IAG/USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

AU: Mendonça, C A

EM: mendonca@iag.usp.br

AF: Departamento de Geofísica – IAG/USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

AB: Self-potential (SP) anomalies are commonly observed in many contaminated sites by means of strong (up to a volt) negative values, when measured with respect to a remote reference station. Geobattery models well suited to mineral exploration cannot be applied to contaminated sites where massive concentrations of conductive minerals are not expected. The possibility of active bioelectrical processes working as large-scale “biogeobatteries” was recently proposed to explain SP signals observed both in field and laboratory conditions. In many aspects the biogeobattery model share properties with the bioelectrochemical system (BES) well studied in environmental technology. In a BES microbial communities assume active roles either in catalyzing redox reactions leading to biodegradation or pollutant removal as well as structure makers (or substance producers) for charge transfer. Polarization curve describing current yielding for a variable external load is a common tool to characterize a BES or, as in our case, a criterion to recognize a system working as such. Here we present preliminary results from a tank experiment in which a BES was established within a tank along with self-potential anomalies were measured at the top surface. To do this, a narrow (4 cm wide) rectangular (80 x 35 cm) plexiglass tank was partially filled with a waxy organic waste from a polluted river treatment plant. This material was then covered by a 12 cm thick layer of bentonite mud to simulate a capped landfill. One graphite plug (area of 19 cm²) was inserted in the middle depth of the organic layer and a similar one buried 2 cm below the top surface. The system was left to rest for 80 days when then polarization curves for the graphite electrodes revealed a stable BES lasting for the next months. Variation in the BES external load produced a consistent response in the self-potential anomaly measured by a set of 19 non-polarizable (Pb/PbCl₂) electrodes at the top surface, connected to a high impedance multimeter. Our results suggest that natural BESs are able to generate measurable SP signals at the ground surface, which makes possible to apply SP data to achieve useful information upon naturally established BES in field conditions or active geochemical places in contaminated sites.

DE: [0416] BIOGEOSCIENCES / Biogeophysics

DE: [0471] BIOGEOSCIENCES / Oxidation/reduction reactions

SC: Biogeosciences (B)

MN: 2010 Meeting of the Americas

[New Search](#)

Referências bibliográficas

- ABGE (1996) Ensaios de permeabilidade em solos: Orientações para sua execução no campo, Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, São Paulo, 3^o edic., 17 p.
- Abreu, E. L. (2012) Potencialidade de configurações poço-superfície para o imageamento elétrico de áreas contaminadas, Dissertação de mestrado, Depto. de Geofísica, Inst. de Astronomia Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG/USP), São Paulo – SP.
- APHA (2005) Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association.
- Arora, T.; Linde, N.; Revil, A. e Castermant, J. (2007) Non-intrusive characterization of the redox potential of landfill leachate plumes from self-potential data, *Journal of Contaminant Hydrology*, **92**(3 – 4):274–292.
- Atekwana, E. e Atekwana, E. (2010) Geophysical Signatures of Microbial Activity at Hydrocarbon Contaminated Sites: A Review, *Surveys in Geophysics*, **31**(2):247–283.
- Barbosa, R. M. e Otero, O. M. F. (1999) Caracterização da pluma de contaminação originada por depósito de lixo urbano, *Geochimica Brasilienses*, **13**(1):51 – 65.
- Bigalke, J. e Grabner, E. (1997) The geobattery model: A contribution to large scale electrochemistry, *Electrochimica Acta*, **42**(23-24):3443–3452.
- Bockris, J. M. e Reddy, A. K. N. (1998) Modern electrochemistry 1: Ionics, Plenum Press, New York.
- Castermant, J.; Mendonca, C.; Revil, A.; Trolard, F.; Bourrie, G. e Linde, N. (2008) Redox potential distribution inferred from self-potential measurements associated with the corrosion of a burden metallic body, *Geophysical Prospecting*, **56**(2):269–282.
- CETESB (2001) Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, edição 2 edic., 398 págs.
- Champ, D.; Gulens, J. e Jackson, R. (1979) Oxidation - reduction sequences in ground water flow systems, *Canadian Journal of Earth Sciences*, **16**:12 – 23.

- Christensen, T. H.; Bjerg, P. L.; Banwart, S. A.; Jakobsen, R.; Heron, G. e Albrechtsen, H.-J. (2000) Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes, *Journal of Contaminant Hydrology*, **45**(3-4):165–241.
- Christensen, T. H.; Kjeldsen, P.; Bjerg, P. L.; Jensen, D. L.; Christensen, J. B.; Baun, A.; Albrechtsen, H.-J. e Heron, G. (2001) Biogeochemistry of landfill leachate plumes, *Applied Geochemistry*, **16**(7-8):659–718.
- Cleary, T. C. B. e Cleary, R. W. (1988) Avançados métodos de campo e de microcomputadores para avaliação de poluição de aquíferos com uma aplicação no lixão de novo horizonte, In: ABAS, ed., *V Congresso de Águas Subterrâneas*, pp. 216 – 225, São Paulo, SP.
- Corwin, R. F. (1990) The self-potential method for environmental and engineering applications, In: S. H. Ward, ed., *Geotechnical and environmental geophysics*, pp. 127–145, Soc. of Expl. Geophys.
- Corwin, R. F. e Hoover, D. B. (1979) The self-potential method in geothermal exploration, *Geophysics*, **44**(02):226–245.
- Dey, A. e Morrison, H. F. (1979) Resistivity modeling for arbitrarily shaped three-dimensional structures, *Geophysics*, **44**:753–780.
- Doherty, R.; Kulessa, B.; Ferguson, A. S.; Larkin, M. J.; Kulakov, L. e Kalin, R. (2010) A microbial fuel cell in contaminated ground delineated by electrical self-potential and normalized induced polarization data, *Journal of Geophysical Research*, **115**(null).
- Dubey, G. P. e Ben-Yehuda, S. (2011) Intercellular nanotubes mediate bacterial communication, *Cell*, **144**(4):590–600.
- El-Naggar, M.; Wanger, G.; Leung, K.; Yuzvinsky, T.; Southam, G.; Yang, J.; Lau, W.; Nealson, K. e Gorby, Y. (2010) Electrical transport along bacterial nanowires from *Shewanella oneidensis* MR-1, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **107**(42):18127.
- Fachin, S. J. S.; Silva, N.; Borges, W. R.; Hiodo, F. Y. e Mendonça, C. A. (2010) Eletrodos não-polarizáveis de pb/pbcl₂: construção e o uso em levantamentos de potencial espontâneo (pe), In: *Simpósio Brasileiro de Geofísica - Brasília*, Sociedade Brasileira de Geofísica - SBGf.
- Farquhar, G. (1989) Leachate: Production and characterization, *Canadian Journal of Civil Engineering*, **16**(3):317–325.

- Fetter, C. W. (1992) Contaminant Hydrogeology, Macmillan Publishing Company.
- Finizola, A.; Revil, A.; Rizzo, E.; Piscitelli, S.; Ricci, T.; Morin, J.; Angeletti, B.; Mochain, L. e Sortino, F. (2006) Hydrogeological insights at Stromboli volcano (Italy) from geoelectrical, temperature, and CO₂ soil degassing investigations, *Geophysical Research Letters*, **33**(L17304).
- Goldie, M. (2002) Self-potentials associated with the Yanacocha high-sulfidation gold deposit in Peru, *Geophysics*, **67**(3):684–689.
- Gorby, Y. A.; Yanina, S.; McLean, J. S.; Rosso, K. M.; Moyle, D.; Dohnalkova, A.; Beveridge, T. J.; Chang, I. S.; Kim, B. H.; Kim, K. S.; Culley, D. E.; Reed, S. B.; Romine, M. F.; Saffarini, D. A.; Hill, E. A.; Shi, L.; Elias, D. A.; Kennedy, D. W.; Pinchuk, G.; Watanabe, K.; Ishii, S.; Logan, B.; Nealson, K. H. e Fredrickson, J. K. (2006) Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **103**(30):11358–11363.
- Heron, G.; Christensen, T. e Tjell, J. (1994) Oxidation capacity of aquifer sediments, *Environ. Sci. Technol.*, **28**:153–158.
- IPT (1981) Mapa Geológico do Estado de São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.
- IPT (1995) Lixo Municipal: Manual de gerenciamento integrado, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. 278 p.
- IPT (2007) Parecer técnico número 13479-301: Monitoramento da água subterrânea e superficial do entorno do aterro de resíduos sólidos do município de Novo Horizonte, SP, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 41 págs. (não publicado).
- Jardani, A.; Dupont, J. P. e Revil, A. (2006) Self-potential signals associated with preferential groundwater flow pathways in sinkholes., *Journal of Geophysical Research*, **111**(B09204).
- Kulesa, B.; Hubbard, B. e Brown, G. H. (2003) Cross-coupled flow modeling of coincident streaming and electrochemical potentials and application to subglacial self-potential data, *Journal of Geophysical Research*, **108**:DOI:10.1029/2001JB001167.
- Lile, O. B. (1996) Self potential anomaly over a sulphide conductor tested for use as a current source, *Journal of Applied Geophysics*, **36**(2-3):97–104.

- Logan, B. E.; Hamelers, B.; Rozendal, R.; Schroder, U.; Keller, J.; Freguia, S.; Aelterman, P.; Verstraete, W. e Rabaey, K. (2006) Microbial fuel cells: Methodology and technology, *Environmental Science & Technology*, **40**(17):5181–5192.
- Lovely, D. R.; Chapelle, F. H. e Woodward, J. C. (1994) Use of dissolved h₂ concentrations to determine the distribution of microbially catalyzed redox reactions in anoxic ground water, *Environmental Science & Technology*, **28**(7):1205–1210.
- McNeill, J. D. (1980a) Electromagnetic terrain conductivity measurement at low induction numbers, Technical note tn-6, Geonics Limited.
- Mendonça, C. A. (2008) Forward and inverse self-potential modeling in mineral exploration, *Geophysics*, **73**(1):F33–F43.
- Mendonça, C. A.; Dotti, G. C.; Maida, C. e Silva, N. (2012) Tank experiments with borehole self-potential data, *GEOPHYSICS*, **In Press**.
- Minsley, B.; Sogade, J. e Morgan, F. (2007a) Three-dimensional self-potential inversion for subsurface DNAPL contaminant detection at the Savannah River Site, South Carolina, *Water Resour. Res.*, **43**.
- Minsley, B. J.; Sogade, J. e Morgan, F. D. (2007b) Three-dimensional source inversion of self-potential data, *Journal of Geophysical Research*, **112**:b02202.
- Monier-Williams, M. E.; Greenhouse, J. P.; M., M. J. e Ellert, N. (1990) Terrain conductivity mapping and topographic corrections at three waste disposal sites in brazil, In: S. H. Ward, ed., *Geotechnical and environmental geophysics*, vol. 2 de *Environmental and Groundwater*, pp. 41 – 45, Society of Exploration Geophysicists - SEG.
- Mufti, I. R. (1976) Finite-difference resistivity modeling for arbitrarily shaped two-dimensional structures, *Geophysics*, **41**:62–78.
- Naudet, V. e Revil, A. (2005) A sandbox experiment to investigate bacteria-mediated redox processes on self-potential signals, *Geophysical Research Letters*, **32**(L11405):1 – 4.
- Naudet, V.; Revil, A.; Bottero, J. Y. e Begassat, P. (2003) Relationship between self-potential (sp) signals and redox conditions in contaminated groundwater, *Geophysical Research Letters*, **30**(21):2091.
- Naudet, V.; Revil, A.; Rizzo, E.; Bottero, J. Y. e Begassat, P. (2004) Groundwater redox

- conditions and conductivity in a contaminant plume from geoelectrical investigations., *Hydrology and Earth System Sciences*, **8**:8 – 22.
- Nielsen, L.; Risgaard-Petersen, N.; Fossing, H.; Christensen, P. e Sayama, M. (2010) Electric currents couple spatially separated biogeochemical processes in marine sediment, *Nature*, **463**(7284):1071–1074.
- Ntarlagiannis, D.; Atekwana, E. A.; Hill, E. A. e Gorby, Y. (2007) Microbial nanowires: Is the subsurface “hardwired”?, *Geophysical Research Letters*, **34**(L17305).
- Panthulu, T.; Krishnaiah, C. e Shirke, J. (2001) Detection of seepage paths in earth dams using self-potential and electrical resistivity methods: *Engineering geology, Engineering Geology*, **59**:281–295.
- Petiau, G. (2000) Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications, *Pure and Applied Geophysics*, **157**(3):357–382.
- Petiau, G. e Dupis, A. (1980) Noise, temperature coefficient and long time stability of electrodes for telluric observations, *Geophysical Prospecting*, **28**(5):792–804.
- Petiau, G. e Perrier, F. (1998) The garchy 1995-1996 electrode experiment - chapter 2: Physics and chemistry of electrodes for geophysical applications, Technical report, 221 pages.
- Pidlisecky, A.; Knight, R. e Haber, E. (2006) Cone-based electrical resistivity tomography, *Geophysics*, **71**:G157–G167.
- Pidlisecky, A.; Haber, E. e Knight, R. (2007) RESINVM3D: A 3D resistivity inversion package, *Geophysics*, **72**(2):H1.
- Rabaey, K. (2009) *Bioelectrochemical Systems: From Extracellular Electron Transfer to Biotechnological Application*, Integrated environmental technology series, IWA Publishing, ISBN 9781843392330.
- Rabaey, K. e Verstraete, W. (2005) Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation, *Trends in Biotechnology*, **23**(6):291 – 298.
- Rabaey, K.; Lissens, G. e Verstraete, W. (2005) Microbial fuel cells : performances and perspectives, pp. 377–399, *Biofuels for fuel cells : renewable energy from biomass fermentation*, IWA Publishing, ISBN 1-84339-092-2.

- Reguera, G.; McCarthy, K. D.; Mehta, T.; Nicoll, J. S.; Tuominen, M. T. e Lovley, D. R. (2005) Extracellular electron transfer via microbial nanowires, *Nature*, **435**(7045):1098–1101.
- Reguera, G.; Nevin, K.; Nicoll, J.; Covalla, S.; Woodard, T. e Lovley, D. (2006) Biofilm and nanowire production leads to increased current in *geobacter sulfurreducens* fuel cells., *Appl Environ Microbiol*, **72**(11):7345–8–.
- Revil, A. e Pezard, P. A. (1998) Streaming electrical potential anomaly along faults in geothermal areas, *Geophysical Research Letters*, **25**(16):3197–3200.
- Revil, A.; Mendonça, C. A.; Atekwana, E. A.; Kulesa, B.; Hubbard, S. e Bohlen, K. (2010) Understanding biogeobatteries: Where geophysics meets microbiology, *J. Geophys. Res.*, in press (accepted 22 September 2009)).
- Revil, A.; Finizola, A.; Ricci, T.; Delcher, E.; Peltier, A.; Barde-Cabusson, S.; Avar, G.; Bailly, T.; Bennati, L.; Byrdina, S.; Colonge, J.; Di Gangi, F.; Douillet, G.; Lupi, M.; Letort, J. e Tsang Hin Sun, E. (2011) Hydrogeology of Stromboli volcano, Aeolian islands (Italy) from the interpretation of resistivity tomograms, self-potential, soil temperature and soil CO₂ concentration measurements, *Geophysical Journal International*, **186**(3):1078–1094.
- Revil, A.; Karaoulis, M.; Johnson, T. e Kemna, A. (2012) Review: Some low-frequency electrical methods for subsurface characterization and monitoring in hydrogeology, *Hydrogeology Journal*, pp. 1–42, 10.1007/s10040-011-0819-x.
- Santos, F. A. M. (2004) 1-d laterally constrained inversion of EM34 profiling data, *Journal of Applied Geophysics*, **56**(2):123 – 134.
- Sato, M. e Mooney, H. M. (1960) The electrochemical mechanism of sulfide self-potentials, *Geophysics*, **25**(1):226–249.
- Schuring, J.; Schulz, H.; Fischer, W.; Bottcher, J. e Duijnisveld, W. (1999) Redox: Fundamentals, Processes and Applications, Springer-Verlag New York, Inc.
- Sheriff, R. E. (2002) Encyclopedic Dictionary of Applied Geophysics, *Geophysical References Ser.*, Society of Exploration Geophysicists, 4th edic..
- Sill, W. R. (1983) Self-potential modeling from primary flows, *Geophysics*, **48**:76–86.

- Stoll, J.; Bigalke, J. e Grabner (1995) Electrochemical modeling of self-potential anomalies, Survey in Geophysics, **16**:107–120.
- Stumm, W. e Morgan, J. (1996) Aquatic Chemistry, Wiley, New York, NY, USA, 3^o edic..
- Tchobanoglous, G.; Theisen, H. e Vigil, S. (1993) Integrated Solid Waste Management Engineering: Principles and Management Issues, McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering, McGraw-Hill, New York, Includes bibliographical references and indexes.
- Urban, N.; Dinkel, C. e Wehrli, B. (1997) Solute transfer across the sediment surface of a eutrophic lake: I. porewater profiles from dialysis samplers, Aquat. Sci., **59**:1–25.
- Ward, S. H. (1990) Resistivity and induced polarization methods, In: *Geotechnical and environmental geophysics*, pp. 147 – 189, Society of Exploration Geophysicists - SEG.
- Zhou, B. e Dahlin, T. (2003) Properties and effects of measurement errors on 2d resistivity imaging surveying, Near Surface Geophysics, **Vol. 1**(No. 3):105–117.