

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO COM ÓLEO DIESEL POR MEIO DOS
MÉTODOS DE ELETORRESISTIVIDADE E POLARIZAÇÃO INDUZIDA
EM SANTA ERNESTINA – SP

DIMITRI ILICH KERBAUY VELOSO

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moreira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Rio Claro - SP

2016

DIMITRI ILICH KERBAUY VELOSO

AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO COM ÓLEO DIESEL POR MEIO DOS
MÉTODOS DE ELETORRESISTIVIDADE E POLARIZAÇÃO INDUZIDA
EM SANTA ERNESTINA – SP

Dissertação de Mestrado apresentada junto ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas do
Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Geociências e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moreira

Rio Claro-SP

2016

À querida e amável Alice (in memoriam)

AGRADECIMENTOS

Sou muito feliz pela consciência que me foi permitida alcançar de que ninguém é capaz de realizar nada sozinho. A cada momento devo agradecer por todas as oportunidades com as quais Deus e o Universo me presenteiam por meio das pessoas e dos espíritos amigos. Sendo assim, são tantas as circunstâncias e as pessoas às quais sou grato nestes dois anos de mestrado que uma página não seria suficiente para enumerá-las.

Entretanto, especificamente pela contribuição nos momentos de realização desta dissertação, não poderia deixar de aproveitar a oportunidade de agradecer àqueles que colaboraram para o cumprimento desta importante etapa de aprendizado.

Ao prezado orientador César Moreira pela amizade, paciência e disposição em tornar esta experiência possível e válida em minha vida, como somente um verdadeiro professor e educador é capaz de fazer.

À querida e estimada Ariane Côrtes pelo respeito, amizade, carinho e amor dedicados, sem os quais a realização deste trabalho seria um caminho muito mais difícil de ser traçado.

À minha mãe e amiga Elaine pelo apoio e amor incondicional desde sempre. À minha irmã Winnie pela grata companhia no último ano de mestrado no qual pudemos vivenciar uma experiência ímpar em nossas vidas, que me permitiu, além de tudo, conhecê-la um pouco melhor. Ao meu irmão Ivan pelo exemplo de disciplina.

Aos companheiros de república Gislaine Pereira, Ricardo Schmidt e Flávio Coura pela convivência nestes dois anos.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – pelo apoio financeiro no decorrer deste trabalho.

RESUMO

A contaminação de solos e águas subterrâneas pode colocar em risco a saúde humana além de inviabilizar a exploração de recursos naturais por longos períodos, com sérios prejuízos ambientais, administrativos e financeiros. Este trabalho realizou um estudo em área contaminada no município de Santa Ernestina-SP, com o intuito de avaliar o atual cenário de contaminação deste local por meio da investigação geofísica pelos métodos de Eletorresistividade e Polarização Induzida. A área foi contaminada em 2007 devido a um acidente ferroviário que causou o derramamento de 58000 litros de óleo diesel. O monitoramento da área foi realizado durante os quatro anos subsequentes ao acidente, a partir de sondagens manuais a trado, poços de monitoramento, coleta de amostras de água subterrânea e levantamento de dados geológicos e hidrogeológicos, integrados em sucessivos relatórios disponibilizados na Agência Ambiental (CETESB) de Araraquara-SP. A escolha dos métodos de Eletorresistividade e Polarização Induzida foi feita com o objetivo de analisar as relações de contrastes entre as propriedades elétricas do meio subsuperficial e dos contaminantes em solo e água subterrânea. Foram realizadas 11 linhas paralelas de imageamento elétrico em arranjo Wenner, com geração de modelos de inversão geofísica 2D na forma de seções de resistividade e cargabilidade, e modelos integrados de visualização 3D, a partir dos quais foram gerados mapas de profundidade (horizontes de 1m, 3m, 5m e 7m). Os resultados de resistividade elétrica indicaram zonas rasas de baixa resistividade (valores em torno de $150\Omega.m$) que ocorrem de forma restrita, próximas aos principais locais de infiltração de contaminantes. Esta assinatura geofísica foi correlacionada à presença de resquícios de contaminantes em zona insaturada, onde os processos de atenuação natural conduziram à queda da resistividade do meio geológico a partir da diluição e dissolução de compostos orgânicos e iônicos. Os resultados para cargabilidade viabilizaram um novo ponto de vista investigativo sobre o monitoramento de áreas contaminadas. Por meio destes dados, foi possível associar a ocorrência de biodegradação à provável presença de minerais metálicos neoformados (sulfetos e óxidos) durante e após a ação dos processos de atenuação natural. A formação destes minerais deve estar associada principalmente à alteração das condições físico-químicas do ambiente geológico e à disponibilidade de íons em solos tropicais contaminados por hidrocarbonetos, tais como Fe^{+3} e, principalmente, S^{-2} . O conjunto dos resultados aponta para um panorama geral de avançado estágio de descontaminação da área, com atuação efetiva dos processos de atenuação natural, decorridos sete anos do acidente.

Palavras-chave: atenuação natural, hidrocarbonetos, polarização induzida, eletorresistividade.

ABSTRACT

Soil and groundwater contamination presents hazards for human health and can spoiling natural resources for long time giving serious environmental, administrative and financial damages. This paper carried out a study in a contaminated area in Santa Ernestina-SP, in order to evaluate the present scenery of contamination by geophysical methods of DC Resistivity and Induced Polarization methods. The contamination site is due to a railway accident occurred in 2007 that spilled 58.000 liters of diesel. Since the accident, site monitoring had been done during four years and comprised manual probing, monitoring wells, groundwater samples and geological and hydrogeological data, integrated in successive reports provided by the Environmental Agency (CETESB/ Araraquara - SP). Geophysical methods of DC Resistivity and Induced Polarization were used to detect contrasts in physical properties and its connection with soil and groundwater contamination. It was carried out an electrical imaging that consisted in 11 parallel lines organized in Wenner array. This acquisition allowed generating 2D inversion models for electrical resistivity and chargeability, in addition to an integrated 3D display model for each parameters, that allowed generating depth maps (1m, 3m , 5m and 7m horizons). The electrical resistivity results indicated low resistivity shallow zones (values around $150\Omega.m$) that occurs confined, near the sites of contaminant infiltration. This geophysical signature was correlated to traces of contaminants presents into the unsaturated zone, which natural attenuation process led to reduction of the environmental resistivity due to dilution and dissolution of organic and ionic compounds. The chargeability results had enabled a new side of investigation related to the monitoring of contaminated sites. Through this data, it was possible to link the occurrence of biodegradation to likely presence of metallic minerals neoformation (sulfides and oxides) during and after the natural attenuation activity. Minerals neoformation is propably associated with changes in physicochemical environmental's conditions in addict to availability of ions (Fe^{+3} and, mainly, S^{-2}) in tropical contaminated soils. The results'overview suggests an advanced decontamination stage of the site, for which one the natural attenuation processes has been effective more than seven years since the accident.

Keywords: natural attenuation, hydrocarbons, induced polarization, DC Resistivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Diagrama esquemático que mostra o comportamento dos dois tipos de NAPL em um aquífero sedimentar (Adaptado de PANKOW & CHERRY, 1996).....	13
Figura 2. 2 - Fórmulas estruturais dos principais contaminantes orgânicos (Modificado de CERINIGLIA, 1992).....	14
Figura 2. 3 - Fases de contaminação.	15
Figura 2. 4 - Partição de compostos de fase líquida não aquosa (NAPL) no solo, água e ar (Modificado de NEWELL et al., 1995).....	20
Figura 2. 5 - Degradação microbiana dos anéis aromáticos por dois caminhos de quebra de ligação (orto e meta) (ALVAREZ & ILLMAN, 2006).	21
Figura 2. 6 - Zonas de degradação de hidrocarbonetos (RABUS & HEIDER, 1998).	22
Figura 3. 1 – Heterogeneidades em subsuperfície (modelo teórico): diferentes camadas e estruturas com contraste entre propriedades físicas (resistividade elétrica (ρ) e cargabilidade (M).	24
Figura 3. 2 - Circuito elétrico simples: medição de resistência a partir de um voltímetro e um amperímetro (MUSSET & KHAN, 2000).	26
Figura 3. 3 - Parâmetros utilizados na definição de resistividade (KEAREY et al., 2002).	27
Figura 3. 4 - Linhas equipotenciais (contínuas) e linhas de fluxo de corrente (tracejadas) entre dois eletrodos. a. Em perfil e b. em planta (Adaptado de MUSSET & KHAN, 2000).	28
Figura 3. 5 - Configuração geral de quatro eletrodos para medidas de resistividade. A e B correspondem ao par de eletrodos de corrente, e M e N ao par de eletrodos de potencial (Modificado de LOWRIE, 2007).	29
Figura 3. 6 - Principais formas de condução de eletricidade em rochas e metais. a. eletrônica e b. eletrolítica (MUSSET & KHAN, 2000).....	30
Figura 3. 7 - Polarização de Eletrodo: comportamento das cargas a. antes, b. durante (polarização e sobrevoltagem) e c. após a aplicação do potencial (despolarização)	33
Figura 3. 8 - Polarização Eletrolítica de Membrana: comportamento das cargas a. antes da aplicação do potencial elétrico e b. durante a aplicação deste potencial.....	34
Figura 3. 9 - Polarização Eletrolítica de Estreitamento de Poros: comportamento das cargas a. antes (corrente desligada) e b. durante a aplicação deste potencial (corrente ligada) (modificado de KEAREY et al, 2002).....	35
Figura 3. 10 – a. Comportamento da voltagem no domínio do tempo e b. respectiva variação da corrente.....	36
Figura 3. 11 - Curvas teóricas de decaimento para argilominerais e sulfetos e cargabilidade (M) obtida no intervalo entre t_1 e t_2 (Modificado de LOWRIE, 2007).....	36
Figura 3. 12 - Sequência de medidas e níveis de investigação a partir do arranjo Wenner (Modificado de LOCKE, 2000).	39
Figura 5. 1 - Localização da área de estudos.....	50
Figura 5. 2 - Área impactada (tracejado vermelho) e local do tombamento dos vagões (tracejado amarelo). a. Imagem do acúmulo de óleo diesel na curva de nível; b. Operação de remoção de solo; c. Ao fundo da área contaminada, vagões tombados (Fonte: CETESB, 2007).	51
Figura 5. 3 – Mapa potenciométrico da área com identificação dos poços de monitoramento e sondagens (Fonte: CETESB, 2009).	52

Figura 5. 4 – Mapas de concentração de gases no solo (a) em dezembro de 2007 e (b) em novembro de 2008. (Fonte: CETESB, 2009)	54
Figura 5. 5 - Mapa Geológico do Grupo Bauru no Estado de São Paulo (Adaptado de FERNANDES & COIMBRA, 2000).....	56
Figura 5. 6 - Coluna estratigráfica do compartimento NE do Grupo Bauru no Estado de São Paulo (Adaptado de PAULA E SILVA et al., 2005).....	56
Figura 5. 7 – Perfil geológico do solo de alteração na área de estudos (PM-05).	58
 Figura 6. 1 - Linhas de aquisição de dados geofísicos com a zona de emissão de gases (Nov. 2008).	60
Figura 6. 2 - Etapas de preparação do ensaio geofísico: a. fixação do eletrodo, b. montagem do cabo de transmissão, c. conexão do resistivímetro e d. início da leitura de dados.	61
Figura 6. 3 - Etapas de processamento de dados para a geração dos modelos geofísicos 2D e mapas de profundidade a partir de blocos de visualização 3D.....	62
Figura 6. 4 - Produtos gerados pelo programa Res2dinv. a. pseudo-seção, b. seção calculada e c. modelo de inversão.....	63
Figura 7. 1 – Variações laterais nos horizontes de alta resistividade (tracejado preto).....	67
Figura 7. 2 - Zonas rasas de baixa resistividade (tracejado preto).	68
Figura 7. 3 - Contato entre horizontes de alta e baixa resistividade.....	69
Figura 7. 4 - Destaque para zonas de baixa resistividade (Tracejado em preto).....	70
Figura 7. 5 - Destaque para as zonas de elevada resistividade com padrão de afunilamento em profundidade (tracejado).	71
Figura 7. 6 - Correspondência entre zonas de alta resistividade e baixa resistividade (linha 3).....	72
Figura 7. 7 - Correspondência entre zonas de alta resistividade e baixa resistividade (linha 11).....	72
Figura 7. 8 - Destaque da correspondência entre zonas pouco resistivas com zonas de elevada resistividade (Linha 3).	73
Figura 7. 9 - Destaque da correspondência entre zonas pouco resistivas com zonas de elevada resistividade (Linha 5).	73
Figura 7. 10 - Cubo de visualização 3D e mapas de profundidade em relação às linhas do levantamento.	74
Figura 7. 11 - Mapas de profundidade para resistividade com destaque das zonas rasas de baixa resistividade (tracejado preto).	75
Figura 7. 12 - Mapas de profundidade para resistividade com destaque das zonas de elevada resistividade (tracejado preto).....	77

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. Generalidades	10
1.2. Objetivos.....	12
2. CONTAMINANTES ORGÂNICOS (HIDROCARBONETOS).....	13
2.1. Classificação	13
2.2. Atenuação Natural.....	16
2.2.1. Conceitos e utilização.....	16
2.2.2. Mecanismos de atenuação natural.....	18
2.2.2.1. Processos não destrutivos.....	18
2.2.2.2. Processos destrutivos: Biodegradação.....	20
2.2.2.3. Condições de oxidação.....	23
3. MÉTODOS GEOFÍSICOS ELÉTRICOS	24
3.1. Generalidades	24
3.2. Método de Eletrorresistividade (<i>DC Resistivity</i>)	25
3.2.1. Conceitos teóricos básicos: circuito elétrico e resistividade elétrica (ρ)	25
3.2.2. Fluxo de corrente, fator geométrico “ <i>K</i> ” e medição da <i>ddp</i> na superfície.....	27
3.2.3. O conceito de resistividade aparente (ρ_a)	29
3.2.4. Condução de corrente elétrica	30
3.3. Método da Polarização Induzida (<i>Induced Polarization- IP</i>).	31
3.3.1. Princípio físico	31
3.3.2. Mecanismos de Polarização	32
3.3.3. Medidas de Polarização e o conceito de cargabilidade (<i>M</i>)	35
3.4. Técnica de Imageamento Elétrico	37
3.5. Arranjos de eletrodos	38
4. TRABALHOS DE GEOFÍSICA APLICADA EM CONTAMINAÇÕES POR HIDROCARBONETOS.....	41
4.1. Eletrorresistividade	41
4.2. Polarização Induzida.....	46

5. ÁREA DE ESTUDO	50
5.1. Localização e histórico	50
5.2. Geologia	55
5.2.1. Geologia Regional.....	55
5.2.2. Geologia Local	57
5.2.3. Hidrogeologia.....	58
 6. AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS	 60
6.1. Aquisição de dados	60
6.2. Processamento de dados.....	62
 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	 65
7.1. Modelos de inversão 2D	65
7.1.1. Descrição das seções	65
7.1.2. Seções 2D de resistividade modelada	66
7.1.3. Seções 2D de cargabilidade modelada	69
7.2. Análise integrada dos resultados.....	73
7.2.1. Mapas de profundidade para resistividade modelada.....	74
7.2.2. Mapas de profundidade para cargabilidade modelada	76
 8. CONCLUSÕES	 78
 REFERÊNCIAS	 80

APÊNDICE I – SEÇÕES 2D PARA RESISTIVIDADE
APÊNDICE II – SEÇÕES 2D PARA CARGABILIDADE

1. INTRODUÇÃO

1.1. Generalidades

Os hidrocarbonetos são uma importante fonte energética no atual cenário econômico mundial. O parque de refino brasileiro é representado por grandes complexos presentes em algumas unidades da federação, a partir das quais é efetuada a distribuição de derivados por vastas áreas por meio de uma extensa rede de rodovias, ferrovias e hidrovias, atividade com risco intrínseco de acidentes.

Na década de 2006 a 2015, o transporte ferroviário no Estado de São Paulo foi responsável por apenas cerca de 3% dos acidentes que envolveram áreas contaminadas, segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2015). Apesar disso, o fato de transportarem grandes volumes de produtos agrava quaisquer circunstâncias de vazamento.

O impacto causado por essas contaminações atinge o solo e as águas subterrâneas, que são recursos naturais fundamentais à manutenção da vida como parte do ciclo hidrológico, ao desenvolvimento agrícola, ao abastecimento de centros urbanos, etc. Diante deste fato, são indispensáveis o diagnóstico das dimensões do impacto ambiental e o monitoramento adequado da evolução dos contaminantes no ambiente (CETESB, 2001).

Nestes casos, os métodos geofísicos podem ser uma ferramenta de grande utilidade, pois oferecem de maneira indireta, abrangente e com baixo custo relativo, informações importantes que contribuem no sentido de orientar as ações de remediação da área contaminada e, por conseguinte, minimizar os danos causados ao ambiente e possíveis danos à saúde humana (KNÖDEL et al., 2007).

A classificação dos métodos geofísicos é baseada nas propriedades físicas investigadas, tais como impedância acústica, densidade, magnetismo, condutividade e resistividade elétrica. Neste trabalho, aplicado à investigação geofísica na área ambiental, foram utilizados os métodos geoeletricos de Eletrorresistividade e Polarização Induzida.

Tais métodos são utilizados em diversas áreas como prospecção e exploração mineral, exploração de água subterrânea, em estudos ambientais ou geotécnicos e consistem em várias técnicas de investigação das propriedades elétricas do meio geológico a partir da injeção de correntes diretas ou correntes alternadas de baixa frequência (MUSSET & KHAN, 2000).

O método geofísico de Eletrorresistividade consiste em um método de uso clássico na investigação e monitoramento de solos e águas subterrâneas impactados por contaminantes

orgânicos (MUSSET & KHAN, 2000). O frequente uso deste método é devido ao contraste entre as propriedades elétricas dos contaminantes em subsolo e as propriedades elétricas do meio geológico (SAUCK et al., 1998, 2000; ATEKWANA et al., 2000; ABDEL AAL et al., 2006; ALLEN, 2007; MOREIRA, 2009; MOREIRA & BRAGA, 2009).

O método da Polarização Induzida, por sua vez, consiste em uma ferramenta geofísica consagrada na pesquisa mineral de sulfetos disseminados, mas de uso recente na área ambiental. Estudos geofísicos realizados no início dos anos 2000, em áreas impactadas por hidrocarbonetos apresentaram contraste entre os contaminantes e o ambiente geológico para o método de Polarização Induzida (MOREIRA et al., 2006; MARTINHO et al., 2006; VAUDELET et al., 2011).

Embora os métodos geofísicos sejam eficazes no estudo de áreas contaminadas, a compartimentação e variação litológica do meio subsuperficial são fatores que dificultam a interpretação da resposta dos contaminantes. Além disso, ao longo do tempo, os hidrocarbonetos sofrem transformações físicas que ocorrem naturalmente e alteram suas propriedades elétricas.

Por isso, a assinatura da resistividade para contaminantes pode refletir respostas tanto de baixa quanto de alta resistividade, assim como no caso da polarização induzida, na qual a assinatura geofísica dos contaminantes também é alterada por fatores como tempo de residência do contaminante (DECEUSTER & KAUFMANN, 2012).

Este trabalho englobou levantamentos geofísicos por meio dos métodos da Eletrorresistividade e Polarização Induzida em uma área contaminada pelo vazamento de 58.000 litros de óleo diesel ocorrido no ano 2007, em um trecho ferroviário entre os municípios de Santa Ernestina e Taquaritinga, interior de São Paulo.

Desta forma, esta pesquisa é justificada pelo acesso ao histórico de monitoramento químico da água subterrânea e de solo disponibilizados na Agência Ambiental (CETESB), bem como pela acessibilidade da área localizada em um trecho ferroviário e pelo contraste das propriedades geofísicas entre contaminantes orgânicos (hidrocarbonetos) e o ambiente, descritos em diversos trabalhos anteriores.

Diante do exposto, este estudo visou contribuir com a compreensão da resposta geofísica em meio contaminado por hidrocarbonetos sob ação da atenuação natural.

1.2. Objetivos

Esta pesquisa visa à análise do atual estágio de uma área contaminada, a partir de um histórico previamente disponível de análises químicas e de levantamentos geofísicos desenvolvidos neste trabalho.

Os objetivos específicos deste trabalho incluem:

- Verificar a existência de contraste de propriedades físicas entre uma área previamente contaminada confirmada por análises químicas e o ambiente natural em redor;
- Análise da relação entre possíveis contrastes de resistividade elétrica com os dados diretos de emissão de gases (CETESB, 2009);
- Análise comparativa dos resultados do método de polarização induzida com trabalhos disponíveis na literatura em áreas contaminadas por hidrocarbonetos.

2. CONTAMINANTES ORGÂNICOS (HIDROCARBONETOS)

2.1. Classificação

A importância dos contaminantes orgânicos está associada ao risco que podem oferecer à saúde humana, mesmo em concentrações muito baixas. Os principais contaminantes orgânicos são denominados NAPL's (*non aqueous phase liquids*) cuja sigla significa líquidos de fase não aquosa. O termo não aquoso é referente à solubilidade muito baixa destes compostos em água, uma vez que não são totalmente imiscíveis em água.

Os NAPL's são divididos, segundo a densidade, em líquidos densos de fase não aquosa (DNAPL - *dense non aqueous phase liquids*) e líquidos leves de fase não aquosa (LNAPL- *light non aqueous phase liquids*) (Figura 2.1).

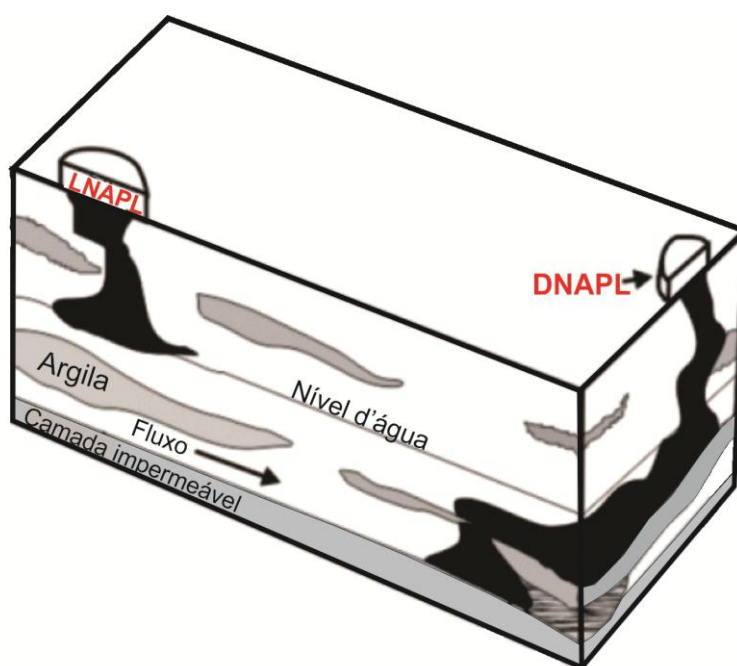


Figura 2. 1- Diagrama esquemático que mostra o comportamento dos dois tipos de NAPL em um aquífero sedimentar (Adaptado de PANKOW & CHERRY, 1996).

Os compostos DNAPL's apresentam densidade superior à densidade da água. Esta característica física garante que estes compostos possam fluir através de solos e águas subterrâneas até atingirem uma camada impermeável.

Os LNAPL's são substâncias orgânicas com menor densidade em relação à água. Em contato com o solo estes compostos infiltram verticalmente até atingem o aquífero e flutuam no topo da zona saturada devido à densidade inferior e imiscibilidade em relação à água (EPA, 2014).

Os grupos de hidrocarbonetos mais comuns presentes em contaminações ambientais são os compostos clorados, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (*PAH – Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*) e os hidrocarbonetos aromáticos de cadeia curta (BTEX).

Os compostos clorados geralmente pertencem à classe dos DNAPL's e os principais compostos presentes neste grupo são o percloroetileno, 1,2 dicloroetileno (1,2 DCE), tricloroetileno (TCE) e o cloreto de vinila.

Os combustíveis fósseis são compostos basicamente LNAPL's representados pelos PAH's e pelos BTEX. As principais substâncias que compõem o grupo dos PAH's são antraceno, pireno, benzo(a)pireno, criseno e fenantraceno. Os BTEX constituem um grupo de hidrocarbonetos composto por um único anel benzênico, são eles: benzeno, tolueno, etileno e xileno (Figura 2.2).

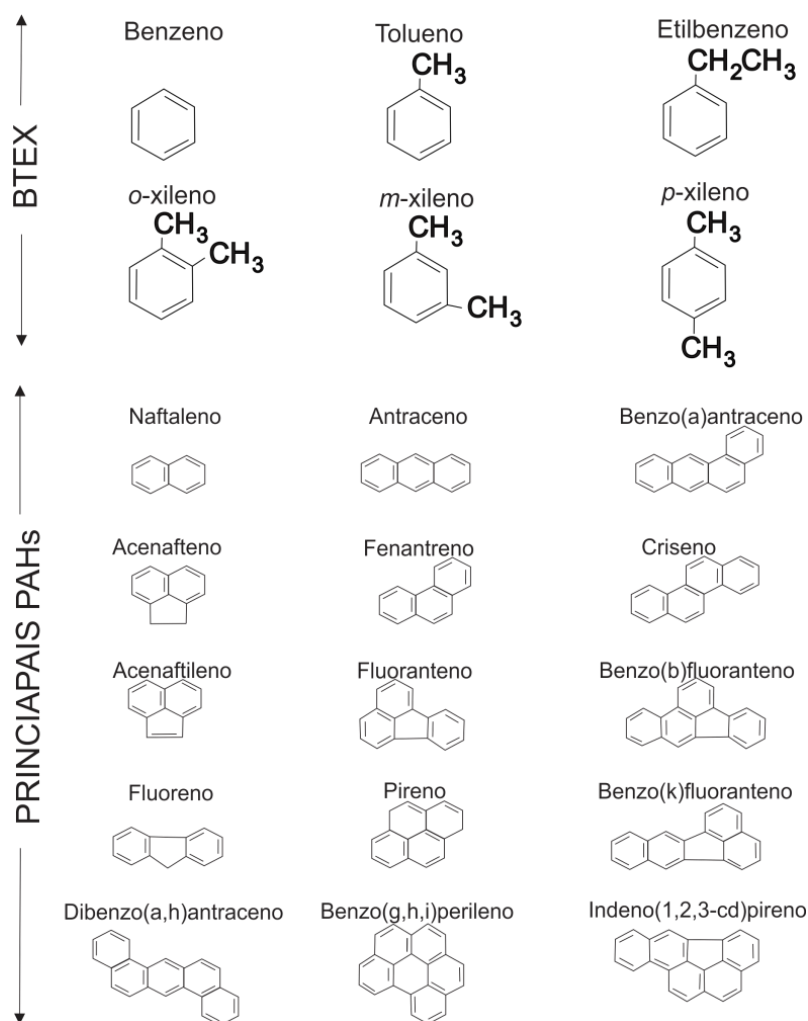


Figura 2. 2 - Fórmulas estruturais dos principais contaminantes orgânicos (Modificado de CERINIGLIA, 1992).

O comportamento dos compostos orgânicos no ambiente geológico pode resultar em quatro principais fases distintas: residual, livre, dissolvida e vapor (Figura 2.3).

A **fase residual** é constituída de partículas de contaminantes que, ao cessar a fonte de contaminação, ficam retidas nos poros do meio geológico de maneira desconecta, com ausência de mobilidade em subsuperfície.

O restante do volume fica suspenso na interface água/solo, no caso dos LNAPL's ou na interface rocha permeável/rocha impermeável, no caso dos DNAPL's. O preenchimento total dos poros pelo contaminante permite sua mobilização em caso de perfuração, o que caracteriza a **fase livre** dos compostos orgânicos. A fase livre raramente ocorre na zona de capilaridade, uma vez que esta zona é frequentemente composta por uma mistura de hidrocarbonetos, ar, vapor e água (SAUCK, 2000).

A **fase dissolvida** surge pela solubilização dos compostos orgânicos. A fase dissolvida ocorre na zona saturada, cuja concentração é determinada pela solubilidade das diferentes frações dos componentes, que são relativamente baixas.

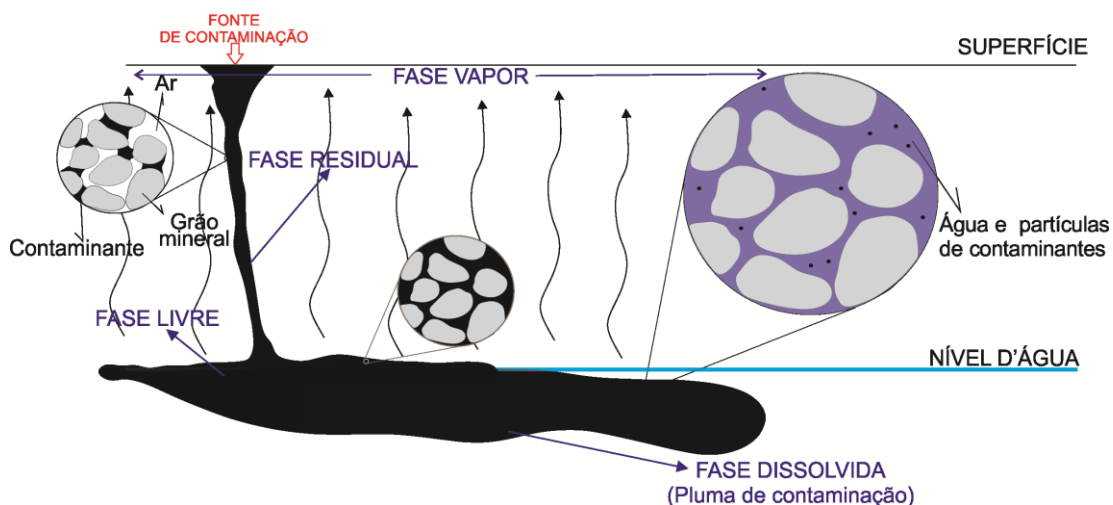


Figura 2. 3- Fases de contaminação.

Os compostos NAPL's dissolvidos em água formam as plumas de contaminação cujo fluxo tem o mesmo sentido do fluxo da água subterrânea. A dissolução dos NAPL's é um importante mecanismo de transporte que controla a concentração dos contaminantes, em geral muito baixa (ALVAREZ & ILLMAN, 2006).

O equilíbrio da concentração dos diferentes componentes dos NAPL's em fase aquosa é atingido pelo uso da solubilidade, análoga a Lei de Raoul para pressão de vapor dos gases:

$$C_m = X_m C_{sat}$$

Onde C_m é a solubilidade do componente m da mistura e X_m é a fração molar de m na mistura de NAPL e C_{sat} é a solubilidade do componente m , separado em água pura.

O fluxo subterrâneo da água que transporta o volume de contaminante dissolvido dispersa este contaminante e dilui a pluma de contaminação. A variação da velocidade de fluxo dos contaminantes é proporcional à permeabilidade do meio geológico e à densidade dos compostos, e inversamente proporcional à sua viscosidade. Desta forma, os compostos orgânicos derivados de petróleo apresentam fluxo subterrâneo mais lento do que o da água.

As regiões com a presença de fase livre e residual podem variar de acordo às recargas sazonais que alteram o nível d'água. Nestes casos, os contaminantes em fase livre podem ficar aprisionados em regiões acima da zona saturada e formar núcleos distintos de fase residual com a diminuição do nível freático (SAUCK, 2000).

A volatilidade é uma característica dos compostos orgânicos principalmente dentre os hidrocarbonetos de cadeia curta (BTEX). Entre os LNAPL's ocorre a passagem do estado líquido para o gasoso na interface água/rocha. A liberação de gases a partir da fase livre ou residual caracteriza a **fase vapor** dos compostos orgânicos, que consiste nas frações voláteis dos hidrocarbonetos e é tipicamente encontrada nas partes superiores da zona vadosa.

A caracterização da distribuição em área destas fases e a quantificação do volume de contaminantes em cada uma permitem o melhor gerenciamento e remediação da área contaminada. Para tanto, é importante a determinação da composição dos contaminantes e a proporção de cada substância na mistura.

Definidas estas proporções a partir de análises químicas é possível determinar características físicas dos compostos como persistência, que trata da dificuldade oferecida pelo composto à sua degradação, além da mobilidade, que trata da facilidade do composto em dispersar pelo ambiente.

2.2. Atenuação Natural

2.2.1. Conceitos e utilização

Existem várias técnicas utilizadas na remediação de áreas contaminadas, desde técnicas *ex situ*, como remoção permanente do solo ou remoção temporária para tratamentos químicos, que utilizam solventes para extração dos contaminantes, lavagem de solo, até técnicas *in situ*, como bombeamento e tratamento dos contaminantes em fase livre, biorremediação, impermeabilização dos solos (imobilização *in situ*). Apesar de todas as

alternativas, os métodos utilizados geralmente envolvem elevados custos, muitas vezes, sem a eficácia pretendida.

Diante deste panorama é essencial o entendimento do conjunto de processos naturais (físicos, químicos, bioquímicos) que atuam no sentido de remediar, ou seja, reduzir a concentração de contaminantes (diminuir a massa, volume, toxicidade, mobilidade). A este conjunto de processos é dado o nome de Atenuação Natural, que consiste na remediação passiva baseada na capacidade do sistema-solo de assimilar e transformar o contaminante (EPA, 1995; EPA, 1998; WIEDEMEIER et al., 1999).

O uso da atenuação natural como opção para remediação ocorre por meio do monitoramento, baseado no estudo da capacidade dos processos de atenuação natural de atingir um objetivo específico de remediação dentro de um tempo razoável.

Há casos em que a reparação de um local não ocorre dentro de um período razoável em comparação ao oferecido por outros métodos. Nestes casos, o monitoramento da atenuação natural deve ser realizado em conjunto com medidas de reparação, ainda que sejam consideradas as ponderações supracitadas.

É o caso de vazamento de grandes volumes (centenas de metros cúbicos) de contaminantes em fase livre, nos quais a toxicidade elevada dificulta a ação dos micro-organismos no processo de biodegradação (ALVAREZ & ILLMAN, 2006).

A transformação, retenção e movimentação dos contaminantes são controladas por propriedades físicas, químicas e biológicas do ambiente. Processos de atenuação natural são mais documentados em locais de derrames de derivados de petróleo, como os BTEX que podem naturalmente degradar através atividade microbiana e gerar produtos finais não tóxicos como dióxido de carbono e água.

A eficácia dos processos de atenuação natural está diretamente ligada a fatores físico-químicos como tipo de solo, umidade do ambiente, temperatura, condições de redução e oxidação, pH do ambiente, porcentagem de matéria orgânica, receptores de elétrons dos compostos, presença dos micro-organismos, disponibilidade de nutrientes inorgânicos, espessura de solo, dentre outros.

Durante os processos que atuam na redução da concentração dos contaminantes, a pluma de contaminação pode assumir várias formas: pode haver expansão, estabilidade ou encolhimento a depender da disposição espacial da contaminação e do tempo (WIEDEMEIER et al., 1999).

Processos de monitoramento da atenuação natural podem apresentar diversas vantagens em relação aos processos de remediação “*in situ*”: produção mínima de resíduos,

potencial aplicação em toda área contaminada, a depender das condições da área e dos objetivos de remediação; processo com menor custo em relação aos demais disponíveis para remediação; mínima interferência no ambiente e uso de poucas ferramentas (EPA, 1999).

A principal desvantagem do monitoramento da atenuação natural está na impossibilidade de prever a efetividade dos diversos processos e, com isso, o tempo de recuperação da área. Como consequência, o monitoramento da atenuação natural pode requerer de longos períodos de processos até atingir os objetivos de remediação em comparação com a remediação “*in situ*”; e pode contribuir com o potencial risco de contínua migração da contaminação (EPA, 1999).

2.2.2. Mecanismos de atenuação natural

Os diversos mecanismos que contribuem para que ocorra a atenuação natural podem ser classificados em destrutivos e não destrutivos (EPA, 1998).

Os mecanismos não destrutivos são responsáveis pelo transporte de massa dos contaminantes entre as diferentes fases do ambiente geológico. Estes processos facilitam o acesso dos micro-organismos e aumentam a taxa de degradação dos contaminantes, mas não são responsáveis pela redução de massa dos contaminantes. Os principais processos não destrutivos de atenuação natural são: dispersão, sorção, volatilização.

Os mecanismos destrutivos são responsáveis pela alteração da estrutura química dos contaminantes e envolvem transformação das substâncias em compostos não tóxicos. A biodegradação é o principal mecanismo destrutivo de atenuação natural e pode ser do tipo aeróbio ou anaeróbio.

2.2.2.1. Processos não destrutivos

Reações ou processos físicos resultantes da interação entre contaminantes e frações de solo são regidos pelas propriedades do solo, composição química da água e propriedades físico-químicas dos contaminantes (por exemplo densidade, solubilidade, viscosidade e coeficiente de partição).

As características moleculares (polaridade, geometria e tamanho) dos compostos e a presença de matéria orgânica e de argilominerais nos solos são fatores determinantes dos valores destas propriedades para cada composto.

Os efeitos dos processos físicos da atenuação natural - volatilização, sorção, dispersão - são relativamente conhecidos.

A volatilização pode ser um importante mecanismo de atenuação para os contaminantes orgânicos que são transportados por capilaridade da fase solúvel e mudam para fase gasosa na zona não saturada. Além disso, a taxa de volatilização altera as concentrações relativas dos demais componentes da mistura de contaminantes e favorece a solubilização parcial dos contaminantes menos voláteis.

As fases iniciais da contaminação de determinada área podem exibir elevadas taxas de volatilização, a partir da fase livre ou dissolvida no caso de compostos com alta volatilidade como a gasolina.

A taxa de volatilização é reduzida conforme o tempo decorrido da contaminação. Fatores como nível d'água raso, temperaturas elevadas e taxa de biodegradação aeróbia baixa contribuem para o aumento da volatilização, que pode representar grandes porcentagens da perda de massa (McALISTER & CHIANG, 1994).

Compostos químicos em geral tendem à partição em todas as fases em subsuperfície (líquida, gasosa e sólida) até atingirem uma distribuição de equilíbrio, condição onde há uma concentração determinada de contaminante para cada fase do sistema (PANKOW & CHERRY, 1996).

A relação entre a taxa de dissolução e de volatilização dos compostos NAPL's é geralmente analisada segundo a Lei de Henry acerca da solubilidade dos gases nos líquidos: quanto maior a constante de Henry (K), ou seja, quanto maior a pressão parcial do composto, maior a taxa de volatilização em relação à dissolução (Figura 2.4).

A dispersão consiste num processo mecânico simples de migração do contaminante, que afeta qualquer substância introduzida em uma solução ou em suspensão em um fluido (ar, água ou outro líquido). Os efeitos do mecanismo de dispersão são a diminuição da concentração pelo aumento do volume da pluma de contaminação sem perda de massa.

A dispersão movimenta a contaminação de acordo à velocidade do fluxo, ao longo da direção do fluxo. Embora a dispersão da pluma ocorra principalmente segundo a direção do fluxo de águas subterrâneas, a contaminação pode ser movimentada fora do fluxo principal com velocidades distintas (ALVAREZ & ILLMAN, 2006).

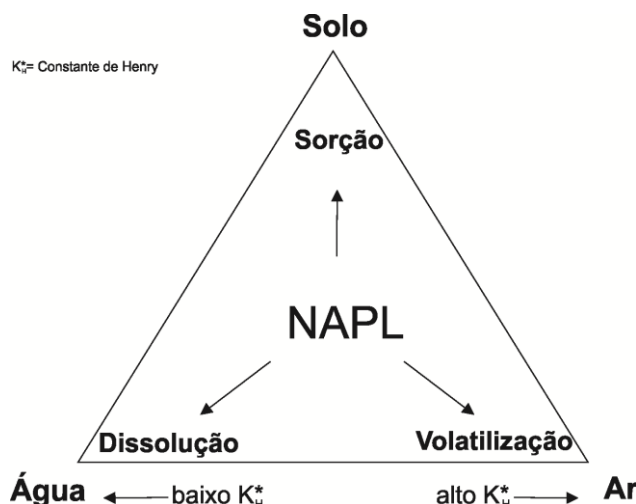


Figura 2. 4- Partição de compostos de fase líquida não aquosa (NAPL) no solo, água e ar (Modificado de NEWELL et al., 1995).

Por fim, a sorção é uma reação abiótica em que o contaminante é atraído para a superfície através de interações hidrofóbicas e atração eletrostática. Parte dos contaminantes é imobilizada por sorção junto aos grãos do solo (ALVAREZ & ILLMAN, 2006).

O conceito de sorção estabelece uma relação entre as moléculas dos contaminantes e a fase sólida (solo). Um composto químico pode ser particionado quando uma porção do que está na água do poro é removida da fase dissolvida (fase líquida) para a fase sólida, porém, os contaminantes orgânicos ficam fixados nas moléculas da fase sólida, diferentemente dos metais pesados, que precipitam na fase sólida (PANKOW & CHERRY, 1996).

O processo físico de sorção é controlado pela quantidade de carbono orgânico presente no solo e consiste na distribuição do contaminante entre a fase líquida e a matriz do solo. Os fenômenos de sorção atenuam os picos de concentração na água subterrânea e dificultam o avanço da pluma de contaminação, mas não removem permanentemente os contaminantes da água subterrânea (MCALISTER & CHIANG, 1994; QUEIROZ, 2002).

2.2.2.2. Processos destrutivos: Biodegradação

A biodegradação é um complexo e importante mecanismo de atenuação natural que envolve a decomposição de compostos orgânicos como os BTEX por ação de diversos micro-organismos.

A efetividade do processo de biodegradação é fortemente influenciada por fatores como tipo de solo, concentração de contaminante, condições de oxidação/redução, temperatura, pH, porcentagem de matéria orgânica, presença de receptores de elétrons e outros.

A biodegradação aeróbia é o processo de degradação dos contaminantes pelos micro-organismos que utilizam o oxigênio como catalisador do processo (CERNIGLIA, 1992; EPA, 1998). Em geral, bactérias aeróbias usam o oxigênio como um receptor de elétrons na quebra de ligações intramoleculares dos compostos orgânicos e conversão destes em compostos menores, com produção de dióxido de carbono e água como o produto final.

Este mecanismo é recorrente em zona não saturada. É necessária uma quantidade de oxigênio dissolvido (OD) suficiente em água subterrânea (entre 1 a 2 mg/L) para que os micro-organismos utilizem este oxigênio como um receptor de elétrons e viabilizem o processo de degradação ao converter os contaminantes em CO₂, água e biomassa (MCLISTER & CHIANG, 1994).

O processo de biodegradação aeróbia envolve uma série de reações de oxidação por metabolismo de bactérias, ativadas por ação de uma enzima chamada di-oxigenase que oxida a molécula de benzeno e gera como produto o cis-dihidrodióis. Na segunda etapa do metabolismo ocorre a oxidação dos cis-dihidrodióis que resulta na formação de catecol.

Os catecois podem ser oxidados segundo a posição orto ou meta dos radicais no anel benzênico e formam ao final do processo, ácidos como pirúvico, succínico, fumárico, acético e aldeídos (Figura 2.5) (JUHASZ & NAIDU, 2000; WILSON & JONES, 1993).

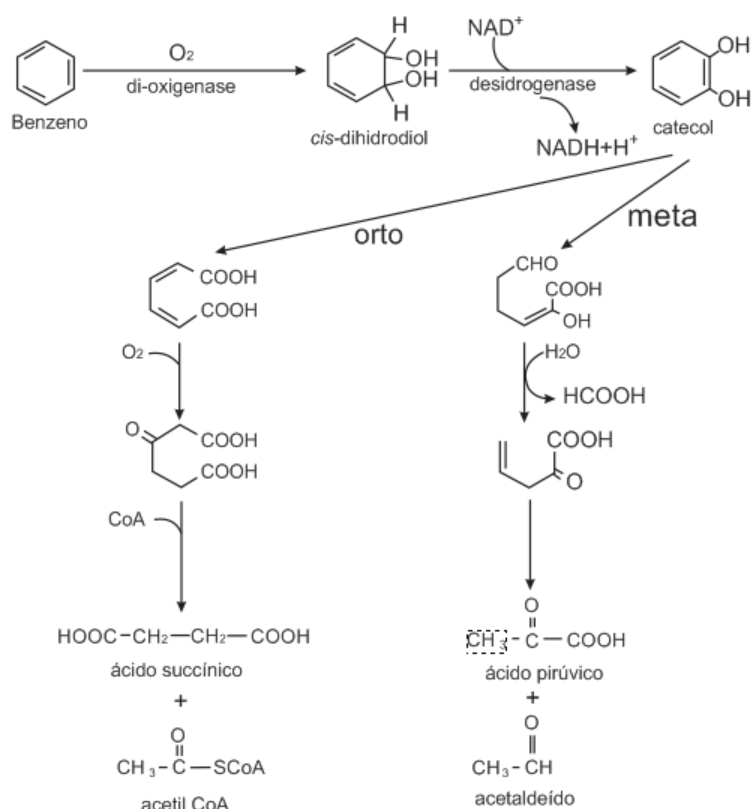


Figura 2. 5- Degradação microbial dos anéis aromáticos por dois caminhos de quebra de ligação (orto e meta) (ALVAREZ & ILLMAN, 2006).

Os micro-organismos consomem estes produtos e os utilizam em processos de síntese de estruturas celulares e obtenção de energia.

A biodegradação anaeróbica ocorre em casos de ausência ou insuficiência de oxigênio no ambiente. Neste caso, os micro-organismos utilizam outros compostos disponíveis (nitrato, sulfato, ferro e manganês) como os elétrons receptores para quebrar compostos orgânicos em componentes menores e, muitas vezes, produzem dióxido de carbono e metano como produtos finais (Figura 2.6).

As taxas de decomposição neste tipo de biodegradação são menos eficazes do que no caso da biodegradação aeróbica (McALISTER & CHIANG, 1993; LUDWIG et al., 2000). Há predominância de biodegradação anaeróbica em casos de elevado grau de contaminação, onde o fluxo de oxigênio é limitado, e nas regiões mais profundas dos solos (zona saturada), onde a concentração de oxigênio é relativamente baixa (GAN et al., 2009).

Muitos micro-organismos utilizam metais presentes no solo como sítios de ativação de muitas enzimas para sua reprodução que facilitam a catálise das reações e transferência de elétrons. Embora os micro-organismos não possam converter metais em diferentes elementos, eles catalisam reações de oxidação e redução que afetam a mobilidade de íons metálicos presentes no solo (ALVAREZ & ILLMAN, 2006).

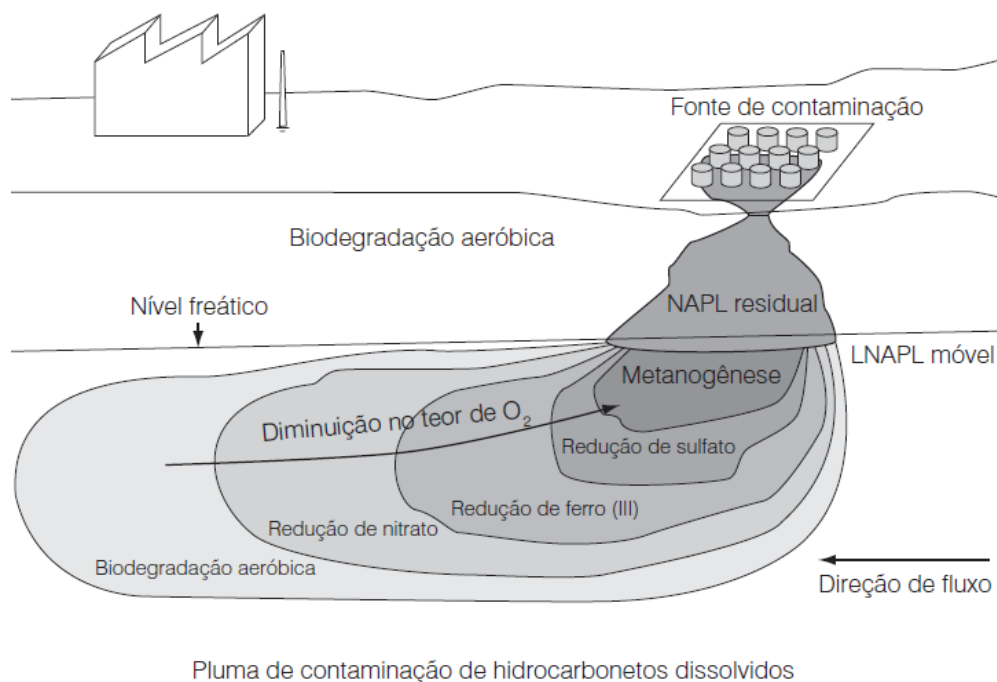


Figura 2. 6 - Zonas de degradação de hidrocarbonetos (RABUS & HEIDER, 1998).

Os ácidos e demais produtos da biodegradação alteram as propriedades elétricas dos contaminantes. Os efeitos deste desequilíbrio físico-químico causado pela presença destes ácidos são maiores na zona insaturada onde a elevada concentração de O_2 favorece a biodegradação aeróbia.

A estrutura dos componentes também atua na efetividade da biodegradação. A solubilidade e a volatilidade diminuem com o aumento de anéis aromáticos na estrutura dos compostos orgânicos. Assim, compostos orgânicos com menor cadeia são menos resistentes à decomposição (CERNIGLIA, 1992; EPA, 1998).

A pluma de contaminação pode estabilizar (parar de expandir) onde a atividade microbiana é suficientemente rápida, com redução das concentrações de contaminantes níveis abaixo dos padrões regulamentares. Resíduos de solubilidade e volatilidade relativamente baixa permanecem na área fonte, ainda que ocorra a degradação da pluma de contaminação (EPA, 1998).

2.2.2.3. Condições de oxidação

Em termos químicos, a biodegradação envolve um conjunto de reações de óxido-redução em que os contaminantes orgânicos são oxidados (LOVLEY, 1991). O potencial de oxidação é a medida da tendência relativa de uma solução de receber ou transferir elétrons.

As condições de oxidação do meio constituem um dos fatores mais importantes para a efetividade da biodegradação, pois a obtenção de energia pelos micro-organismos ocorre a partir da transferência de doadores de elétrons para receptores de elétrons. Hidrocarbonetos são completamente degradados quando utilizados como doadores de elétrons primários para o metabolismo microbiano (EPA, 1995; EPA, 1999).

O oxigênio dissolvido é utilizado como receptor de elétrons durante a biodegradação aeróbia. Após ter sido consumido todo o oxigênio dissolvido, os organismos anaeróbios usam receptores de elétrons na seguinte ordem de preferência: nitrato, Fe^{3+} , sulfato, e dióxido de carbono. A destruição anaeróbia dos compostos BTEX está associada com acumulação de ácidos, produção de metano, solubilização e redução de ferro, e redução de nitrato e de sulfato (EPA, 1999).

3. MÉTODOS GEOFÍSICOS ELÉTRICOS

3.1. Generalidades

A geofísica aplicada pode ser entendida como um conjunto de técnicas e métodos utilizados na aquisição não invasiva de dados, cuja interpretação possibilita a análise e caracterização do meio físico em subsuperfície. Para tanto, a investigação geofísica é baseada em medidas indiretas de parâmetros físicos intrínsecos aos materiais geológicos.

Os produtos obtidos a partir do levantamento de dados geofísicos identificam o contraste de valores de uma determinada propriedade entre os variados elementos ou compartimentos geológicos. Desta forma, valores absolutos obtidos em uma aquisição de dados, por meio de um método qualquer, podem ser irrelevantes caso haja ausência de contraste entre o alvo investigado e o meio físico.

Os dados geofísicos analisados a partir de métodos isolados geralmente resultam em mais de uma interpretação. Isto ocorre devido ao caráter de ambiguidade dos resultados obtidos, uma vez que diferentes materiais podem apresentar um grande intervalo de valores em relação a um determinado parâmetro físico (TELFORD et al., 1990).

Assim, é comum a combinação de diferentes métodos geofísicos ou a combinação destes com dados diretos de subsuperfície (amostragem de solo/água, sondagens), a fim de reduzir equívocos interpretativos (MUSSET & KHAN, 2000).

Os métodos de Eletrorresistividade e Polarização Induzida são utilizados no estudo de discontinuidades horizontais e verticais das propriedades elétricas do meio físico e também na detecção de corpos tridimensionais de resistividade elétrica ou cargabilidade anômalas (Figura 3.1). Neste capítulo são apresentadas as principais características destes métodos, bem como a técnica de imageamento elétrico e o arranjo de eletrodos empregados neste trabalho.

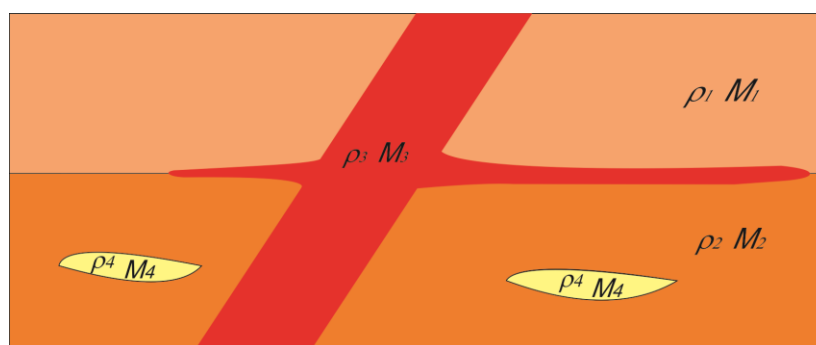


Figura 3. 1 – Heterogeneidades em subsuperfície (modelo teórico): diferentes camadas e estruturas com contraste entre propriedades físicas (resistividade elétrica (ρ) e cargabilidade (M)).

Uma melhor compreensão teórica dos diferentes métodos geofísicos e o consequente desenvolvimento de novas técnicas de investigação e otimização de tais métodos são possíveis ao longo dos anos por meio de estudos e publicações científicas. Neste aspecto, a bibliografia utilizada no presente trabalho foi embasada em trabalhos consagrados na área tais como Robinson (1988), Telford et al. (1990), Ward (1990), Loke (2000), Musset & Khan (2000), Milson & Ericksen (2011), entre outros.

3.2. Método de Eletorresistividade (*DC Resistivity*)

3.2.1. Conceitos teóricos básicos: circuito elétrico e resistividade elétrica (ρ)

O método de Eletorresistividade consiste na investigação subsuperficial da distribuição do parâmetro físico *resistividade elétrica* (ρ). Esta propriedade física dos elementos que compõem o meio subsuperficial representa a dificuldade oferecida por estes componentes à passagem da corrente elétrica através dos mesmos.

O método de Eletorresistividade permite uma análise das propriedades elétricas das rochas e minerais devido a um fluxo de corrente elétrica introduzida no solo por meio de aterramento galvânico e medidas da *diferença de potencial* (*ddp*) resultante em superfície.

O desvio nos valores de *ddp* esperados para um modelo teórico homogêneo é associado a heterogeneidades presentes em subsuperfície, referentes à variação da resistividade elétrica nos diferentes elementos do ambiente geológico (KEAREY et al., 2002).

O método de Eletorresistividade é baseado em um circuito elétrico simples no qual o meio físico de subsuperfície age como *resistor*. Um circuito elétrico simples é composto por uma fonte de energia, que origina uma corrente que, por sua vez, flui por um fio condutor.

Na presença de um resistor, a passagem da corrente elétrica é dificultada e, durante o fluxo de corrente através do resistor, ocorre uma dissipação de energia que tem por consequência a variação da *ddp* no circuito, nas extremidades do resistor (Figura 3.2).

A energia dissipada para a transferência da corrente é medida em *volts* e a dificuldade oferecida pelo condutor à passagem da *corrente* (*i*) é chamada *resistência elétrica* (*r*).

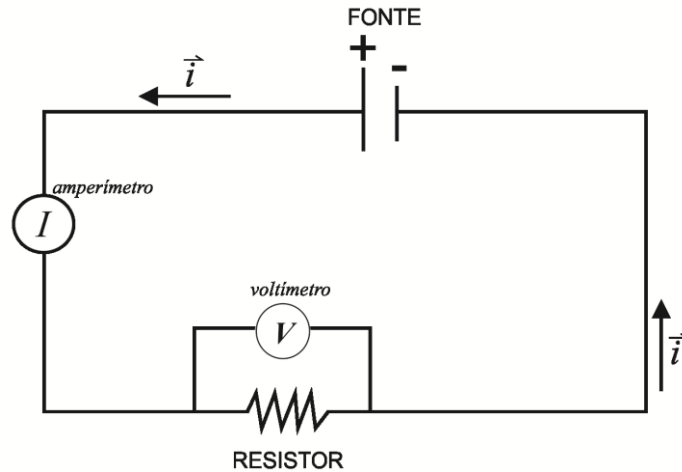


Figura 3. 2- Circuito elétrico simples: medição de resistência a partir de um voltímetro e um amperímetro (MUSSET & KHAN, 2000).

A Lei de Ohm expressa a relação, instituída de forma empírica, entre *ddp* (U), *corrente elétrica* (i) e *resistência elétrica* (r), na qual a *ddp* é diretamente proporcional à corrente elétrica e à resistência elétrica (Eq.1). Um dispositivo condutor obedece a esta lei quando sua resistência é independente do valor e da polaridade da *ddp* aplicada (HALLIDAY et al., 1993).

$$U = r \times i \quad \text{ou} \quad r = \frac{U}{i} \quad \text{Equação 1}$$

Estes três parâmetros podem ser expressos numericamente: a unidade básica para a diferença de potencial é expressa em *volts* (V), a corrente elétrica é expressa pela unidade básica *ampères* (A) e a resistência é medida em *ohms* (Ω).

A resistividade elétrica (ρ) é obtida por meio de uma relação entre o valor em *ohms* medido para um resistor cilíndrico a partir da *ddp* em um circuito simples e a geometria deste resistor. Esta relação admite a proporcionalidade entre a resistividade elétrica (ρ) e a resistência (r) do cilindro. Por fim, as dimensões do resistor cilíndrico definem o valor da resistividade elétrica proporcional à área da seção transversal do cilindro (A) e inversamente proporcional ao seu comprimento (L) (Figura 3.3) (MILSOM & ERIKSEN, 2011).

No Sistema Internacional de Unidades, a resistividade elétrica é expressa em $\Omega \cdot \text{m}^2/\text{m}$ ou simplesmente $\Omega \cdot \text{m}$ (ohms-metro).

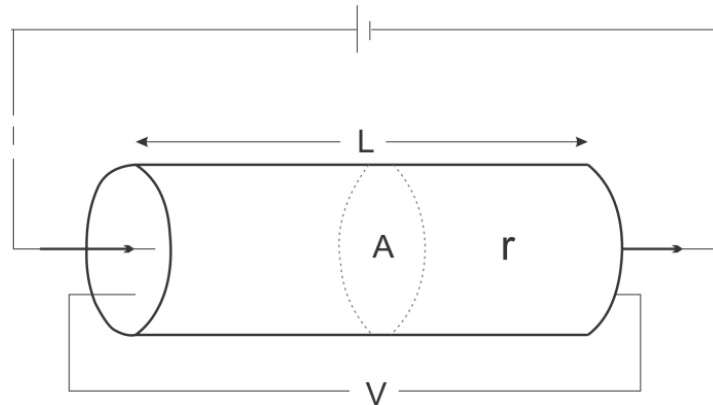


Figura 3. 3- Parâmetros utilizados na definição de resistividade (KEAREY et al., 2002).

$$\rho = \frac{rA}{L} \quad (\Omega \cdot m) \quad \text{Equação 2}$$

3.2.2. Fluxo de corrente, fator geométrico “K” e medição da ddp na superfície

O conceito de fluxo de corrente é simples: consiste no caminho percorrido pela corrente elétrica no meio físico. No caso dos métodos de Eletroresistividade e Polarização Induzida, a complexidade está em entender exatamente qual o caminho percorrido pela corrente elétrica de um eletrodo de corrente com potencial elétrico A (positivo) para um eletrodo de corrente com potencial elétrico B (negativo).

A situação hipotética mais simples que poderia ocorrer em um levantamento geofísico envolve um modelo de subsuperfície homogêneo e isotrópico. Neste modelo, o potencial elétrico diminui radialmente conforme a distância da fonte (eletrodos de corrente A e B) e, dessa forma, assume valores constantes em superfícies semi-esféricas concêntricas chamadas linhas equipotenciais.

A partir disso, as linhas de fluxo de corrente são estabelecidas em direções perpendiculares às superfícies equipotenciais, no sentido do maior potencial para o menor potencial elétrico (Figura 3.4) (ROBINSON, 1988).

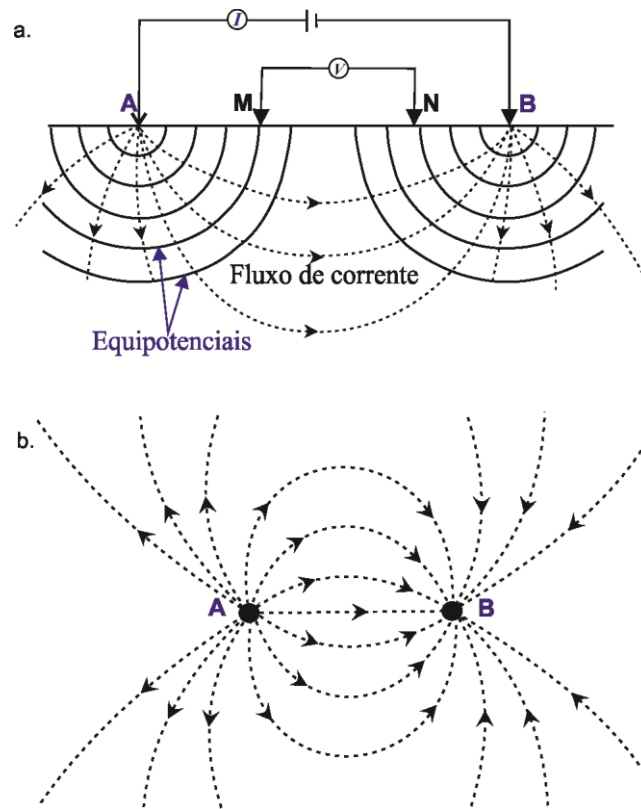


Figura 3. 4 - Linhas equipotenciais (contínuas) e linhas de fluxo de corrente (tracejadas) entre dois eletrodos. **a.** Em perfil e **b.** em planta (Adaptado de MUSSET & KHAN, 2000).

Devido à elevada resistividade de contato existente entre os eletrodos e a superfície surge a necessidade da aplicação de voltagens na ordem de 10^0V , para que o fluxo de corrente seja estabelecido. Valores nesta ordem são elevados em relação à variação da ddp medida em subsuperfície, que é da ordem de mV.

Para evitar a interferência da voltagem aplicada aos eletrodos de corrente são introduzidos ao sistema dois eletrodos de potencial (M e N), para os quais o fluxo de corrente é limitado e variações mínimas de ddp são registradas nestes eletrodos (MILSOM & ERIKSEN, 2011).

Desta forma, a medida da diferença de potencial elétrico (ddp), utilizada para calcular a resistividade elétrica (ρ), é obtida a partir da diferença da resultante do potencial elétrico em cada um dos dois eletrodos M e N.

As resultantes de potencial elétrico em cada eletrodo de potencial (M e N), utilizadas para calcular a ddp medida, são obtidas em função da distância dos eletrodos de potencial em relação aos eletrodos de corrente, conforme a posição da superfície equipotencial (semi-esfera, no caso do modelo uniforme) em que estejam.

O conjunto total de espaçamentos dos eletrodos define a geometria do arranjo de eletrodos. Assim, por meio de cálculos integrais e diferenciais e relações geométricas, os geofísicos definiram um fator geométrico (K) que relaciona todas as posições relativas dos eletrodos à resultante de ddp final nos eletrodos de potencial M e N, que será convertida em resistividade elétrica (Figura 3.5). A definição geral de K para um arranjo de eletrodos qualquer é obtida por:

$$K = 2\pi \left(\frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} - \frac{1}{AN} + \frac{1}{BN} \right)^{-1} \quad \text{Equação 3}$$

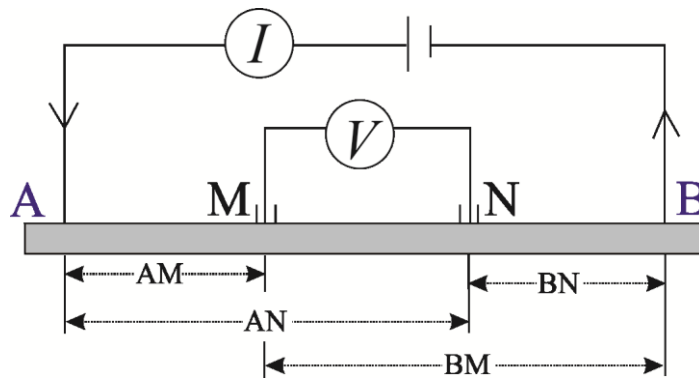


Figura 3. 5- Configuração geral de quatro eletrodos para medidas de resistividade. A e B correspondem ao par de eletrodos de corrente, e M e N ao par de eletrodos de potencial (Modificado de LOWRIE, 2007).

Desta forma, em um modelo teórico homogêneo e isotrópico, é possível determinar, em superfície, a resistividade elétrica (ρ) real do meio subsuperficial por meio da seguinte relação entre o fator geométrico (K), a ddp nos eletrodos de potencial (ΔV_{MN}) e a corrente elétrica (i) injetada:

$$\rho = K \frac{\Delta V}{i} \quad \text{Equação 4}$$

3.2.3. O conceito de resistividade aparente (ρ_a)

A ddp registrada nos eletrodos de potencial pode ser convertida para um valor real de resistividade elétrica no caso do modelo uniforme hipotético descrito. Entretanto, durante o fluxo de corrente em situações reais, a ddp medida sofre influência dos diferentes valores de

resistividade elétrica, inerentes aos diversos componentes geológicos do meio físico subsuperficial tais como litologias e estruturas geológicas variadas (LOWRIE, 2007).

Nestes casos, um único valor final a ser convertido em resistividade elétrica corresponde a uma resultante da média ponderada de cada variação da resistividade oferecida pelos diferentes compartimentos do meio físico (ROBINSON, 1988).

Assim, a resistividade medida é chamada *resistividade aparente* (ρ_a), uma vez que o valor obtido não define a distribuição real das resistividades, mas um conjunto da interferência de cada uma.

Um único valor de resistividade aparente pode representar diversas situações do meio físico em subsuperfície e, portanto, é de pouca utilidade na investigação de subsuperfície. Entretanto, o padrão de variação de um conjunto de valores de resistividade elétrica aparente, proporciona uma noção da distribuição real dos compartimentos do meio em subsuperfície de acordo a um modelo geológico conhecido.

3.2.4. Condução de corrente elétrica

A propriedade física resistividade elétrica (ρ) permite a classificação dos materiais que constituem o meio subsuperficial em isolantes ou condutores elétricos de acordo à facilidade com que partículas eletricamente carregadas (íons ou elétrons) têm de fluir através deste.

A condição de condutor de corrente nas rochas e solos é determinada pela composição metálica do material ou pela presença de um eletrólito nos espaços vazios das rochas (poros, fraturas, falhas, contatos). Segundo estas condições, as duas principais formas de propagação de corrente elétrica são classificadas em *Condução Eletrônica (ôhmica)* e *Condução Eletrolítica (iônica)* (Figura 3.6).

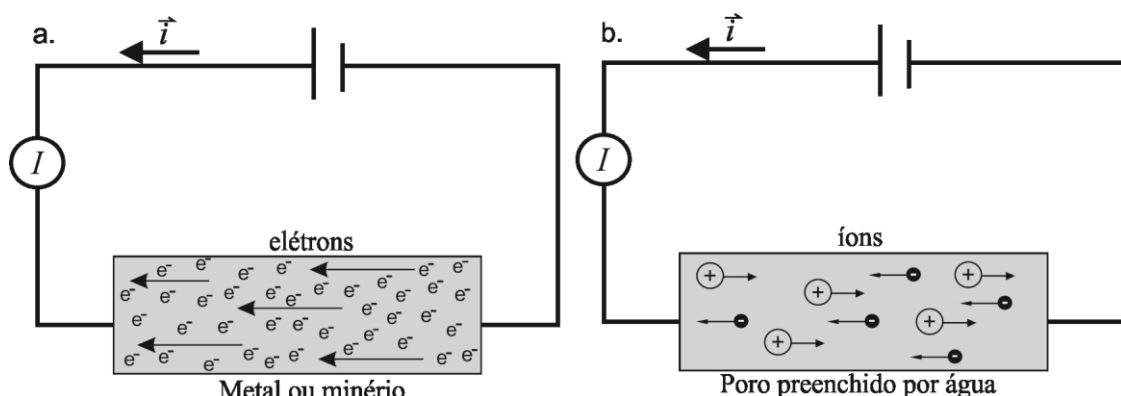


Figura 3. 6- Principais formas de condução de eletricidade em rochas e metais. **a.** eletrônica e **b.** eletrolítica (MUSSET & KHAN, 2000).

A **condução eletrônica** (ou ôhmica) ocorre em virtude da movimentação dos elétrons livres presentes nos minerais metálicos nos quais, devido à estrutura e ao tipo de ligação química (metálica), os elétrons estão fracamente ligados aos átomos e são transportados com facilidade (Figura 3.6a) (HALLIDAY et al., 1993).

A **condução eletrolítica** ocorre devido à movimentação de íons dissolvidos em presença de um fluido (eletrólito). A água é o principal fluido presente em subsuperfície e preenche os espaços vazios das rochas tais como poros, contatos, fraturas, falhas, zonas de cisalhamento e sedimentos inconsolidados (Figura 3.6b) (WARD, 1990; TELFORD et al., 1990, MUSSET & KHAN, 2000).

Neste tipo de condução, o aumento da umidade, salinidade e temperatura (maior agitação e mobilidade dos íons) favorecem a condução de corrente através dos elementos em subsuperfície (WARD, 1990;).

Além dos fatores citados, a maior concentração de íons e o alto grau de dissociação dos mesmos favorecem a diminuição da resistividade elétrica e a ocorrência de transformações químicas (formação de novos minerais) devido ao transporte de massa (íons) durante este mecanismo de propagação de corrente (TELFORD et al., 1990).

A efetividade da condução eletrolítica está intimamente ligada à porosidade da rocha e à permeabilidade do meio físico. A variação da permeabilidade nas rochas caracteriza a anisotropia do meio (diferentes magnitudes de corrente para um mesmo fluxo em diferentes direções). A anisotropia é mais comum em rochas estratificadas, nas quais o meio possui maior tendência à condutividade elétrica nos planos paralelos às camadas.

A taxa de movimentação de elétrons por meio da condução eletrônica é maior quando comparada com a taxa de movimentação de íons por meio da condução eletrolítica. Entretanto, a condução eletrônica próximo à superfície é rara e a corrente elétrica é largamente conduzida através das rochas por meio de condução eletrolítica, principalmente devido à composição silicática da maior parte dos minerais formadores de rocha.

3.3. Método da Polarização Induzida (*Induced Polarization- IP*).

3.3.1. Princípio físico

O método da polarização induzida analisa a intensidade do fenômeno de polarização elétrica que ocorre em determinadas circunstâncias na natureza, quando uma corrente elétrica é aplicada ao meio físico subsuperficial.

A *ddp* aplicada ao meio estabelece um fluxo de corrente elétrica que pode ser dificultado ou atrasado mediante as barreiras naturais existentes no meio físico, referentes às heterogeneidades petrofísicas do meio ou à natureza da composição de determinados minerais.

Este atraso no fluxo de partículas eletricamente carregadas (íons/elétrons) gera um desequilíbrio no balanço de carga elétrica (acúmulo de energia elétrica) que causa uma maior concentração de partículas eletricamente carregadas em determinadas regiões e ausência destas partículas em outras regiões. Desta forma, fica estabelecido o *fenômeno de polarização elétrica*.

No momento em que a corrente elétrica é desligada, a tendência natural ao equilíbrio observada na natureza restabelece a situação inicial: as partículas que ficaram acumuladas em polos distintos iniciam uma movimentação de retorno ao seu estado original e, por um breve instante, geram uma corrente residual mínima, capaz de produzir uma voltagem da ordem de mV.

De forma empírica, ficou estabelecido que o valor desta voltagem é proporcional à intensidade do fenômeno de polarização. O método da polarização induzida associa valores de *ddp* à polarização causada pela presença de certos minerais metálicos ou certas circunstâncias específicas do meio subsuperficial e, desta forma, permite fazer previsões acerca de determinados contextos geológicos, como é proposto pela geofísica aplicada (WARD, 1990).

3.3.2. Mecanismos de Polarização

A intensidade da polarização dependerá principalmente de dois fatores: concentração de elementos condutores presentes ou a abundância de situações no meio físico capazes de gerar o fenômeno.

A concentração de minerais metálicos ou de íons dissolvidos em eletrólitos são os indicadores da intensidade de ocorrência do fenômeno da polarização. Assim, os principais mecanismos de polarização conhecidos são classificados em *Polarização de Eletrodo e Polarização Eletrolítica* (TELFORD et al, 1990).

A polarização de eletrodo é um fenômeno de forte intensidade de polarização do meio. Entretanto, é estritamente relacionado à presença de *minerais metálicos ou grafita*. A

movimentação de elétrons na presença de minerais metálicos (sulfetos, óxidos) ocorre por meio de condução eletrônica.

O efeito da polarização de eletrodo é possível devido à presença de elétrons livres nos minerais metálicos. A presença de uma partícula metálica, que ocupa o espaço intergrãos e impede o fluxo de água subterrânea, faz com que os elétrons sejam atraídos pelos cátions em solução, concentrados em uma face do metal e repelidos pelos ânions em sua face oposta (Figura 3.7).

A diferença na velocidade de condução de corrente entre os elétrons das partículas metálicas (mais velozes) e os íons em solução (mais lentos) causa uma reação eletroquímica de eletrólise (reação de *oxi-red*) que permite a troca de elétrons entre os íons e as partículas metálicas.

Este fato explica a eficácia deste mecanismo, pois com a maior saída de elétrons dos metais para os cátions em solução e a menor entrada destes elétrons dos ânions em solução para os metais, ocorre um armazenamento de energia elétrica devido a este desequilíbrio. Este armazenamento de energia elétrica é conhecido como *sobrevoltagem* (KEAREY et al, 2002).

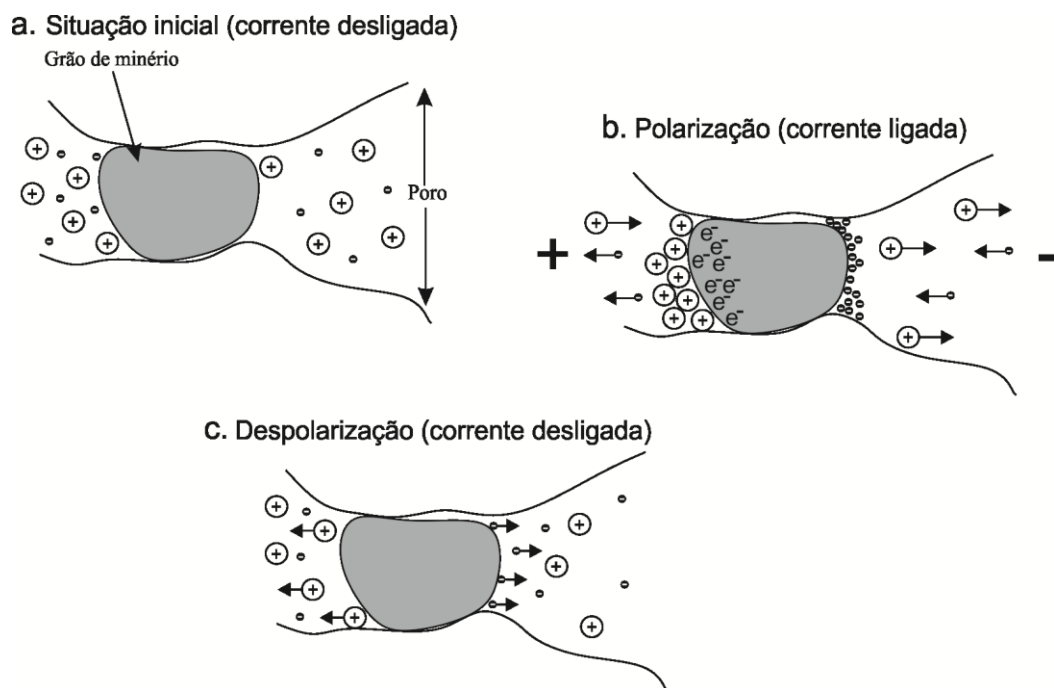


Figura 3. 7- Polarização de Eletrodo: comportamento das cargas **a.** antes, **b.** durante (polarização e sobrevoltagem) e **c.** após a aplicação do potencial (despolarização)

Embora o primeiro mecanismo seja o mais valorizado por muitas vezes estar associado à presença de minerais de minério, o segundo mecanismo, a *Polarização Eletrolítica*, ocorre sem a necessidade da presença de minerais metálicos.

No momento em que uma corrente é estabelecida no meio subsuperficial, a condução eletrolítica é a principal forma de condução de corrente devido à presença de água.

Neste mecanismo a polarização ocorre pelo acúmulo de íons nos eletrólitos que causa polarização por meio de duas formas, dentro deste mesmo sistema: *Polarização de Membrana* e a *Polarização por Estreitamento de Poros ou por Estrangulamento*.

A *Polarização Eletrolítica* pode estar associada a qualquer composição mineralógica, entretanto, é mais intensa/frequente em argilominerais. Estes minerais têm a superfície externa mais eletronegativamente carregada e, em condições normais (ausência de corrente elétrica), acumulam cátions nesta superfície.

Quando a corrente elétrica é injetada no meio subsuperficial, os íons são movidos em direções opostas. Com o término do fluxo de corrente, os cátions tendem a retornar a sua posição original e, assim, conduzem corrente por um breve momento. Este fenômeno é chamado *Polarização de Membrana*, em referência à fina camada de cátions que é estabelecida na superfície externa dos argilominerais (Figura 3.8).

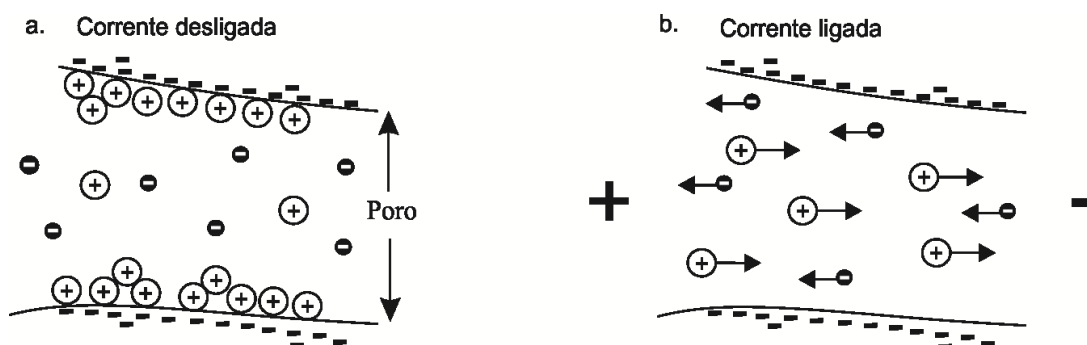


Figura 3. 8- Polarização Eletrolítica de Membrana: comportamento das cargas **a.** antes da aplicação do potencial elétrico e **b.** durante a aplicação deste potencial.

A baixa porosidade é outra característica inerente aos argilominerais que facilita a ocorrência de polarização eletrolítica. É possível que a própria condição de irregularidade na superfície dos grãos forme uma barreira natural à passagem de íons, caso o espaço intergrãos para a passagem de corrente seja muito pequeno. Neste caso, os íons ficam acumulados nas faces opostas desta barreira física, como ocorre na polarização de eletrodo.

Diferente da polarização de eletrodo, neste caso inexistente o fenômeno de sobrevoltagem (*overvoltage*). Assim, com o desligamento da corrente elétrica, os íons retomam sua posição original e geram uma corrente residual. Este mecanismo de polarização eletrolítica é conhecido como *Polarização por Estreitamento de poros* (Figura 3.9).

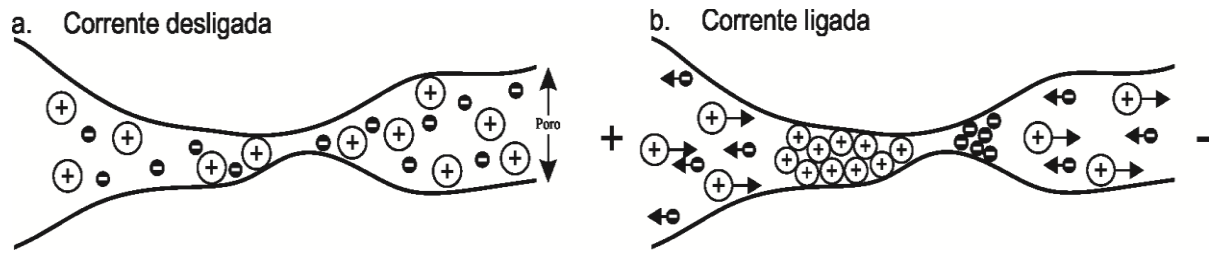


Figura 3. 9- Polarização Eletrolítica de Estreitamento de Poros: comportamento das cargas **a.** antes (corrente desligada) e **b.** durante a aplicação deste potencial (corrente ligada) (modificado de KEAREY et al, 2002).

3.3.3. Medidas de Polarização e o conceito de cargabilidade (M)

A intensidade do fenômeno de polarização elétrica é definida segundo o parâmetro *cargabilidade* (M). Este parâmetro é obtido em função do valor de ddp obtida em resposta ao efeito de polarização elétrica que pode ser mensurado em dois domínios: *frequência* (IP *Frequency Domain*) e *tempo* (IP *Time Domain*).

A medição da ddp no *Domínio da Frequência* ocorre sob a comparação entre a resistividade elétrica (ρ_{dc}), a partir de uma corrente estável de baixa frequência (da ordem de 0,1 Hz) - a mesma obtida pelo Método da Eletrorresistividade -, e a resistividade elétrica medida a partir da voltagem de polarização (ρ_f) que é obtida por meio de uma injeção de corrente de alta frequência (da ordem de 10 Hz).

Neste trabalho foi utilizada a aquisição de dados pelo método IP no *Domínio do Tempo*. A medição da ddp no Domínio do Tempo é obtida pela razão entre a voltagem máxima de polarização (V_P) originada apenas pela corrente residual – como produto da despolarização, a partir do desligamento da corrente – e a voltagem (V_{DC}) em corrente contínua (Figura 3.10). Neste caso, a cargabilidade é expressa em mV/V, uma vez que a voltagem de polarização (V_P) é da ordem de mil vezes menor do que a voltagem (V_{DC}), medida para a corrente contínua (DC).

A voltagem de V_{DC} deveria ser reduzida a zero imediatamente após o desligamento da corrente, caso o efeito de polarização fosse nulo. Entretanto, em meios polarizados a voltagem V_{DC} é imediatamente reduzida a V_P (no tempo t_0) e, em seguida, a queda da voltagem do meio (despolarização) obedece a uma curva de decaimento teoricamente assíntota no eixo das abscissas (eixo do tempo).

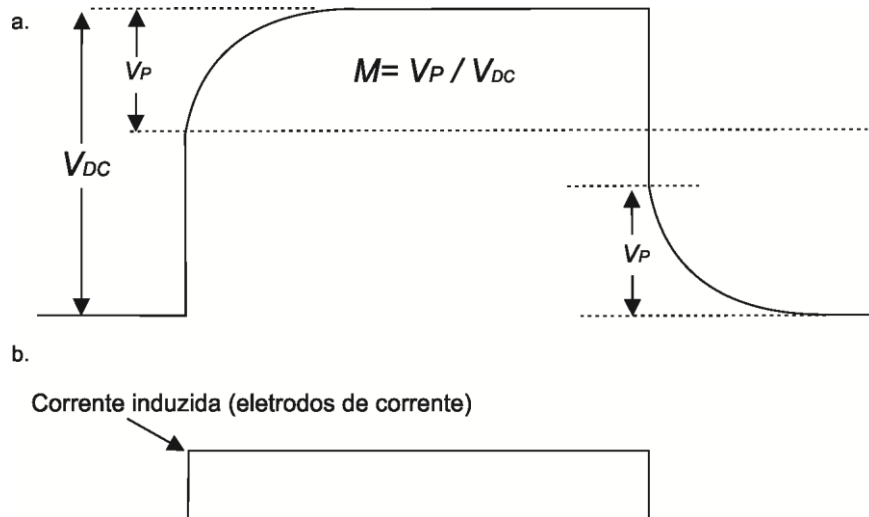


Figura 3. 10 – a. Comportamento da voltagem no domínio do tempo e **b.** respectiva variação da corrente.

Na prática, é impossível determinar o valor exato de V_P , uma vez que é inviável determinar o momento exato em que a voltagem deixa de ser um composto da voltagem da corrente aplicada somada à voltagem de polarização e passa a existir somente em função da voltagem de polarização.

Assim, a cargabilidade no domínio do tempo é obtida a partir da integração da variação dos valores das voltagens de polarização, medidas no intervalo de tempo $\Delta t = t_2 - t_1$, e, neste caso, a cargabilidade é expressa em milissegundos (ms) (Figura 3.11).

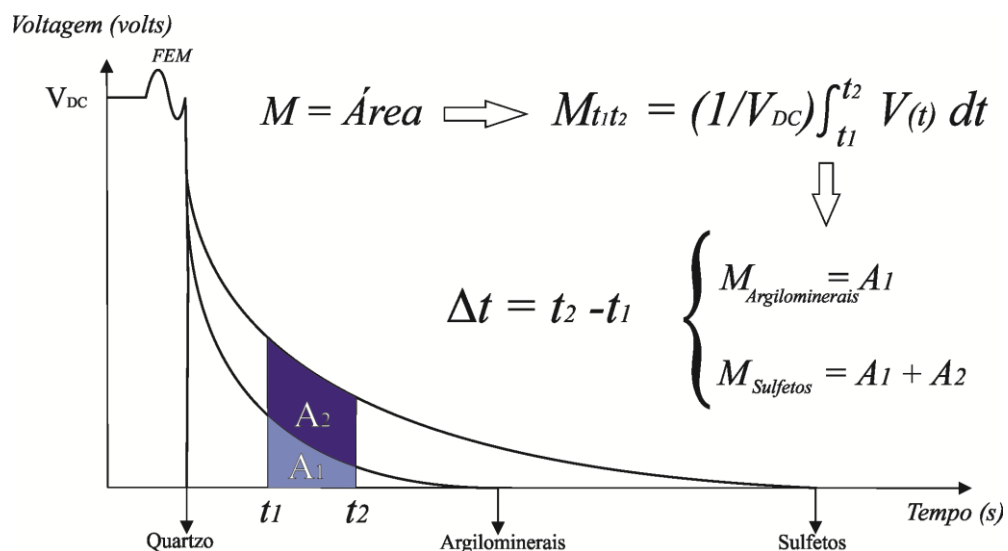


Figura 3. 11- Curvas teóricas de decaimento para argilominerais e sulfetos e cargabilidade (M) obtida no intervalo entre t_1 e t_2 (Modificado de LOWRIE, 2007).

De maneira oposta, em rochas porosas com a presença de água subterrânea nos espaços intergrãos, sulfetos disseminados ou mesmo uma rocha argilosa, a curva de decaimento será mais alongada, e a área abaixo da curva será maior, com queda da voltagem de polarização em um mesmo intervalo de tempo t_1 e t_2 .

Para realizar a medição das voltagens nos tempo t_1 e t_2 , é estabelecido um tempo de atraso (*delay time*) de aproximadamente 1s. Este tempo de “espera” serve para impedir a interferência de outra fonte de energia (Força Eletromotriz - FEM) associada à bateria após o desligamento do circuito.

A FEM é a energia armazenada em um capacitor, instalado na bateria, que mantém constante a ddp transmitida ao meio, uma vez que a ddp da bateria é reduzida conforme o consumo de energia no circuito. Com isso a corrente injetada é mantida constante durante toda a medição.

No momento do desligamento para a medição da voltagem de potencial V_p , a energia armazenada no capacitor (FEM) flui durante certo tempo e altera o valor restrito à V_p . Dessa forma, o *delay time* é necessário para que a voltagem da FEM seja mínima e a interferência da Força eletromotriz (FEM) na medição seja nula.

3.4. Técnica de Imageamento Elétrico

A aplicação da técnica de imageamento elétrico permite investigar a variação horizontal (lateral) da resistividade em subsuperfície, por meio de sondagens elétricas realizadas em um determinado nível de interesse.

A técnica em questão consiste em empregar um determinado arranjo de eletrodos com parâmetros adequados ao nível de investigação proposto. Após a primeira medição, são realizados sucessivos deslocamentos laterais - geralmente ao longo de uma reta –, mantidos os mesmos parâmetros iniciais do arranjo utilizado, a fim de que também a profundidade inicial de investigação seja mantida.

Como os parâmetros de arranjos são constantes, a possível variação da profundidade dependerá apenas da penetração da corrente, de acordo à composição das diferentes camadas (MILSON & ERICKSEN, 2011).

Após a investigação de um nível de interesse n_1 , é possível investigar outros níveis de interesse sobre a mesma linha reta sob a qual foi realizado o primeiro nível de imageamento elétrico. Para tanto, é necessário aumentar o comprimento máximo do arranjo utilizado, a partir do início da linha e refazer o procedimento inicialmente descrito.

O conjunto de medições de imageamento elétrico ao longo de uma única linha em diferentes níveis de investigação permite a visualização das variações das propriedades elétricas do meio em duas dimensões. A apresentação deste produto ocorre sob a forma de *pseudo-seções* de resistividade aparente (método da eletrorresistividade) ou de cargabilidade aparente (método da polarização induzida).

A *pseudo-seção* é uma forma de visualização dos dados em duas dimensões (distância em superfície $\times$ níveis de investigação) que permite a análise qualitativa das medidas realizadas (contatos geológicos, fraturas, nível aquífero, etc).

As pseudo-seções são assim denominadas porque os níveis de investigação nelas indicados correspondem a profundidades teóricas, uma vez que sempre há uma variação de profundidade para cada medida - embora tenham sido empregados os mesmos parâmetros de arranjo – e, devido às particularidades de cada meio físico de subsuperfície é impossível prever com exatidão a profundidade de penetração de corrente atingida durante a medição. Assim, a sequência de pontos que define cada nível é estimada e os pontos ajustados ao mesmo nível.

A disposição final dos pontos que compõem uma pseudo-seção dependerá ainda do tipo de arranjo utilizado no levantamento geofísico. No item seguinte, que discute as características dos principais arranjos de eletrodos empregados nos estudos geoelétricos, será detalhada a forma de disposição dos pontos em uma pseudo-seção para o arranjo Wenner, utilizado neste trabalho.

3.5. Arranjos de eletrodos

A geometria, sequência e distância entre os eletrodos (espaçamento) definem um arranjo de eletrodos. Os principais arranjos de eletrodos utilizados em levantamentos geoelétricos são compostos por quatro eletrodos alinhados: dois eletrodos de corrente (A e B) e dois eletrodos de potencial (M e N).

O arranjo Wenner utilizado neste trabalho está inserido neste contexto e estabelece a sequência AMNB (Wenner α) para o conjunto de eletrodos. O espaçamento constante entre os eletrodos define este arranjo. Assim, caso seja escolhido um determinado espaçamento de valor “a”, $a = AM = MN = NB$ (Figura 3.12).

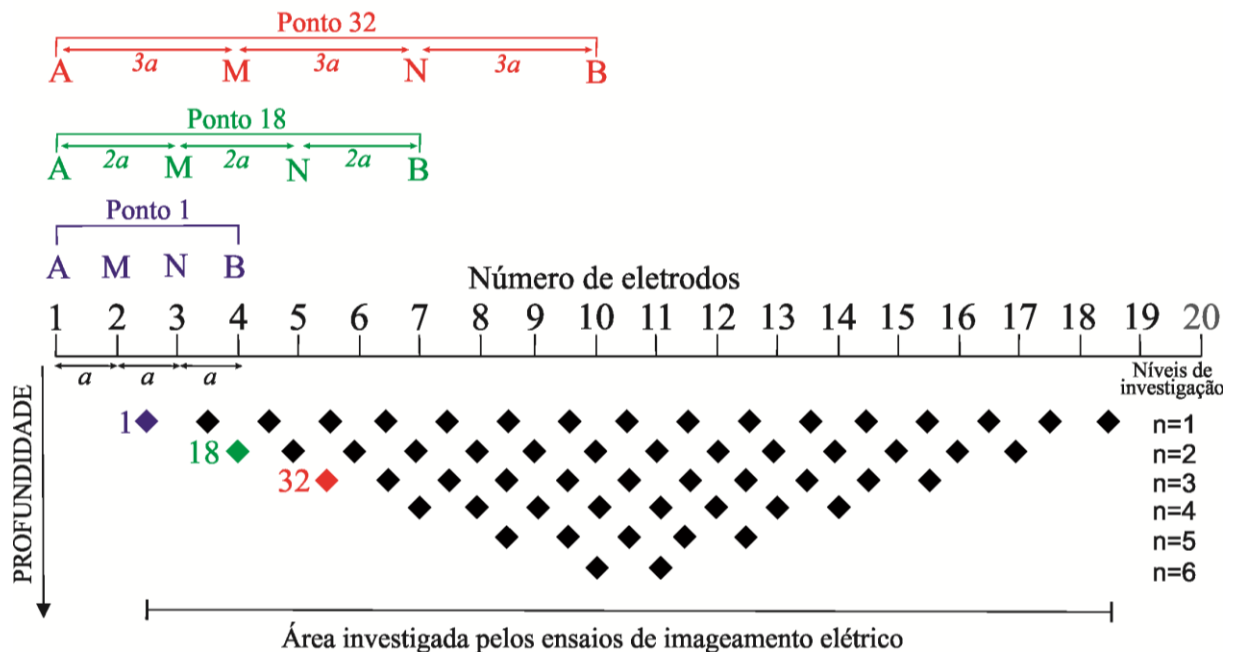


Figura 3. 12- Sequência de medidas e níveis de investigação a partir do arranjo Wenner (Modificado de LOCKE, 2000).

O tipo de arranjo utilizado em uma investigação geoeletrica interfere diretamente nos resultados obtidos uma vez que cada arranjo tem suas próprias características em relação à sensibilidade do método, razão sinal/ruído e profundidade de investigação. Estas características fazem com que o uso de determinado arranjo seja adequado em relação a certo tipo de alvo e inadequado em relação a outro.

O termo sensibilidade é referente à variação da qualidade de captação do sinal em diferentes compartimentos da área de influência do fluxo de corrente (TELFORD et al., 1990; LOKE, 2000). Em geral, a sensibilidade é maior nas proximidades dos eletrodos de corrente.

O arranjo Wenner é mais adequado à investigação da variação vertical das propriedades elétricas, ou seja, mais adequado à investigação de estruturas horizontais (camadas horizontais, *sills*, níveis aquífero, fase livre de contaminantes orgânicos, etc).

Este arranjo possui maior intensidade de sinal em relação aos demais (WARD, 1990). Com isso a razão sinal/ruído do arranjo também é elevada e, assim, as interferências de outros sinais elétricos (ruídos) ficam abaixo do sinal elétrico emitido pelo alvo durante o fluxo de corrente.

Em outras palavras, o arranjo Wenner possui maior resistência aos ruídos, e os arranjos Dipolo-Dipolo e Schlumberger devem ser utilizados em condições com menos ruídos (MILSOM & ERIKSEN, 2011).

Um terceiro fator que interfere na escolha do arranjo é a profundidade de investigação desejada. A profundidade exata de penetração de corrente é muito difícil de ser definida, pois depende das características litológicas do meio físico e do comprimento máximo do arranjo, mas pode ser estimada em cerca de 25% do comprimento total do arranjo (MILSON & ERICKSEN, 2011).

O aumento da profundidade ocorre pela expansão dos arranjos. No caso do arranjo Wenner, o aumento do espaçamento dos eletrodos centrais em investigações mais profundas diminui a resolução da área investigada nestes níveis devido à diminuição da quantidade de medidas em relação aos demais arranjos (LOKE, 2000).

O arranjo Wenner é útil em investigações com enfoque em profundidades até intermediárias, pois perde rapidamente cobertura com o aumento da profundidade de investigação quando comparado com os outros dois arranjos (LOKE, 2000).

A escolha do arranjo Wenner para a realização deste trabalho considerou a elevada razão sinal/ruído, o nível raso de investigação proposto (raso) e a busca por estruturas horizontais. Para este arranjo, o valor obtido em cada medição corresponde ao ponto de intersecção das retas a 45° da superfície com origem nos eletrodos de corrente de corrente A e B, e a sequência de pontos formada por imageamento elétrico em diferentes níveis de investigação define a pseudo-seção de resistividade ou cargabilidade aparentes.

4. TRABALHOS DE GEOFÍSICA APLICADA EM CONTAMINAÇÕES POR HIDROCARBONETOS

4.1. Eletrorresistividade

Investigar a resposta elétrica do meio em subsuperfície pela injeção de corrente possibilita a aplicação do método de eletrorresistividade a diversas áreas da geologia, considerada a ampla variação da resistividade elétrica inerente aos mais variados componentes do meio geológico.

A água subterrânea é um importante componente do meio natural de subsuperfície rasa que interfere diretamente na condutividade da corrente elétrica. A zona saturada tem assinatura geofísica associada à baixa resistividade. Este fato é decorrente da dissolução de compostos e do transporte de íons em condução de corrente eletrolítica (TELFORD et al., 1990, WARD, 1990).

Esta característica não apenas possibilita o uso do método na prospecção de águas subterrâneas como também é de grande utilidade na análise de áreas contaminadas, considerado contraste entre a baixa resistividade característica da zona saturada e os contaminantes orgânicos.

Acima do nível d'água, a resistividade da zona não saturada deve ser analisada segundo dois importantes fatores: a umidade do solo e a composição litológica do meio.

Por meio do método da eletrorresistividade é possível identificar o contraste entre as litologias. Assim, os valores para resistividade dos minerais com granulometria menor (argila/silte) são comumente menores em relação aos minerais arenosos (ATEKWANA et al., 2000; CASSIANI et al., 2014)

A umidade do solo aumenta com a profundidade, e a transição entre zona não saturada e zona saturada é marcada por uma região úmida (franja capilar) na qual a água fica retida nos poros por ação da capilaridade.

Nesta região são observadas variações da resistividade elétrica associadas à maior atividade de micro-organismos pelo processo de biodegradação (SAUCK, 2000; ATEKWANA & ATEKWANA, 2010).

No caso dos derivados de petróleo - polímeros que dificultam a passagem de corrente em sedimentos - a assinatura geofísica é naturalmente associada a valores de alta resistividade.

Estudos de casos atestam a elevação da resistividade do ambiente em meio à presença de hidrocarbonetos em contaminações recentes, seja em laboratório (DeRYCK et al., 1993; BLONDEL et al., 2014), seja em ambiente natural (SAUCK, 1998, 2000; ATEKWANA et al., 2000; MOREIRA et al., 2006; ALLEN et al., 2007; CASSIANI et al., 2014)

Deste modo, o uso frequente do método da eletrorresistividade em investigações geofísicas de áreas contaminadas por hidrocarbonetos é justificado pelo elevado contraste entre as propriedades elétricas do contaminante e o meio natural.

Apesar disso, a dinâmica do solo, relacionada principalmente à hidrogeologia e à microbiota existente em subsuperfície, transforma de maneira contínua o cenário da contaminação e altera a resposta elétrica dos contaminantes e do meio subsuperficial.

Portanto, o estudo de áreas contaminadas por meio do método da eletrorresistividade deve ser pautado não apenas por aspectos geológicos locais e aspectos geoquímicos dos contaminantes, como também pelo tempo de residência do contaminante.

O principal motivo para a variação da assinatura geoeletrica de uma área contaminada no decorrer do tempo são as alterações das condições físico-químicas do meio subsuperficial. Estas alterações ocorrem devido à formação de resíduos dos processos de biodegradação. Assim, a assinatura geoeletrica de alta resistividade da área contaminada é alterada para padrões de baixa resistividade conforme são gerados os produtos das reações de biodegradação.

O modelo de resistividade em áreas contaminadas apresentado em Sauck (2000) destaca o dinamismo dos mecanismos de biodegradação e a variação da resposta geoeletrica para um derramamento de óleo no qual a baixa resistividade é dominante em áreas circunvizinhas à pluma de contaminação. A razão da alteração para valores pouco resistivos foi associada à quebra das macromoléculas dos contaminantes e à presença dos ácidos orgânicos.

A redução do pH pela presença destes ácidos causa a lixiviação dos minerais e o consequente aumento da concentração de íons dissolvidos na água. Assim, o efeito imediato da dissolução dos grãos é o aumento da condutividade elétrica (redução da resistividade) dentro dos poros preenchidos com água, imediatamente abaixo da zona de biodegradação (SAUCK, 2000; ABDEL AAL et al., 2004).

Os processos de biodegradação ocorrem a taxas variadas nas diferentes regiões em subsuperfície, embora a redução da resistividade pela presença de produtos das reações de biodegradação seja uma questão de tempo. Isto implica em diferentes períodos de tempo para a alteração dos padrões de resistividade dos contaminantes, que podem ser de dias a anos.

A razão desta variação de taxa de biodegradação está associada a diferentes fatores tais como condições de oxidação do meio, presença de diferentes populações de micro-organismos e volume de contaminante infiltrado.

A heterogeneidade do meio subsuperficial favorece a biodegradação em certos compartimentos do subsolo. Atekwana & Atekwana (2010) destacam a maior efetividade dos processos de biodegradação na região da franja capilar, onde a maior concentração de micro-organismos altera de maneira relativamente rápida as propriedades físico-químicas do solo e a concentração de solutos e, com isso, reduz a resistividade nesta região.

Além da diferenciação da taxa de biodegradação em função da presença de micro-organismos, a heterogeneidade litológica e a consequente variação das características hidrogeológicas também são fatores determinantes das taxas de biodegradação.

Na bibliografia a esse respeito são encontrados estudos de casos em que alteração da resistividade da área contaminada variou apenas em função das heterogeneidades locais. É o caso apresentado em Moreira et al. (2006), onde uma área contaminada há mais dez anos por derivados de petróleo apresentou uma zona de alta resistividade associada à contaminação.

Neste caso, o fato de ainda haver contaminantes mais de uma década após a contaminação foi associado à baixa oxidação em função da baixa condutividade hidráulica do meio, enquanto que os valores de baixa resistividade foram relacionados a compartimentos com maior oxigenação, o que favoreceu a degradação dos contaminantes, a corrosão de minerais pela presença de ácidos orgânicos e o aumento da concentração de íons.

Em outros casos, a variação da taxa de degradação pode ser relacionada ao elevado volume de contaminante infiltrado. Em estudo a partir de imageamento elétrico realizado onde houve vazamento de cerca de 130.000L de diesel em solo arenoso ocorrido em trecho ferroviário 11 anos antes, Helene (2015) observou a presença de anomalias de alta resistividade associada à região próxima à fonte de contaminação.

Os resultados obtidos revelaram três padrões: valores com baixa resistividade foram associados à presença de hidrocarbonetos em avançado estágio de degradação; valores com resistividade relativa moderada foram relacionados à coexistência de hidrocarbonetos em fase residual e dissolvida; e os valores de elevada resistividade relativa foram interpretados como referentes à fase residual com degradação incipiente.

Neste caso, o elevado volume de contaminantes em concentrações de alta toxicidade, dificultou a ação efetiva de processos de biodegradação e, apesar de decorridos onze anos da contaminação, valores de alta resistividade puderam ser relacionados à presença de resquícios de contaminantes na área, corroborada por análises químicas.

O estudo realizado por Zogala et al. (2009) exemplifica um caso de contaminação por cerca de 280.000L de diesel em um intervalo de 15 anos antes da realização do imageamento elétrico. Embora os autores destaquem a complexidade da resposta dos contaminantes, foi possível estabelecer quatro padrões de resistividade condicionados ao compartimento da subsuperfície e ao estágio de degradação dos contaminantes.

Os padrões de resistividade muito elevada (acima de $10.000\Omega.m$) foram associados às zonas compostas por areia seca contaminada por óleo. O mesmo contexto anterior, exceto pelo aumento da umidade, reduziu os padrões de resistividade para valores entre $3.000\Omega.m$ e $10.000\Omega.m$. Os padrões de baixa resistividade, com valores entre $700\Omega.m$ e $3000\Omega.m$ foram atribuídos à zona vadosa, sem a presença de contaminantes e, por fim, valores de resistividade muito baixa, menores que $700\Omega.m$, foram associados à zona saturada).

Com o tempo, a tendência do meio geológico é a de restabelecer suas propriedades naturais anteriores à contaminação, apesar de toda a variação da taxa de biodegradação derivada da complexidade do meio subsuperficial e do volume de contaminante infiltrado.

Os principais fatores que controlam este processo são as condições oxidantes relacionadas à porosidade e permeabilidade elevadas, à alta condutividade hidráulica e à variação do nível freático. Tais condicionantes proporcionam aumento da dissolução de resíduos da biodegradação e o transporte de íons no aquífero (MEJU, 2000).

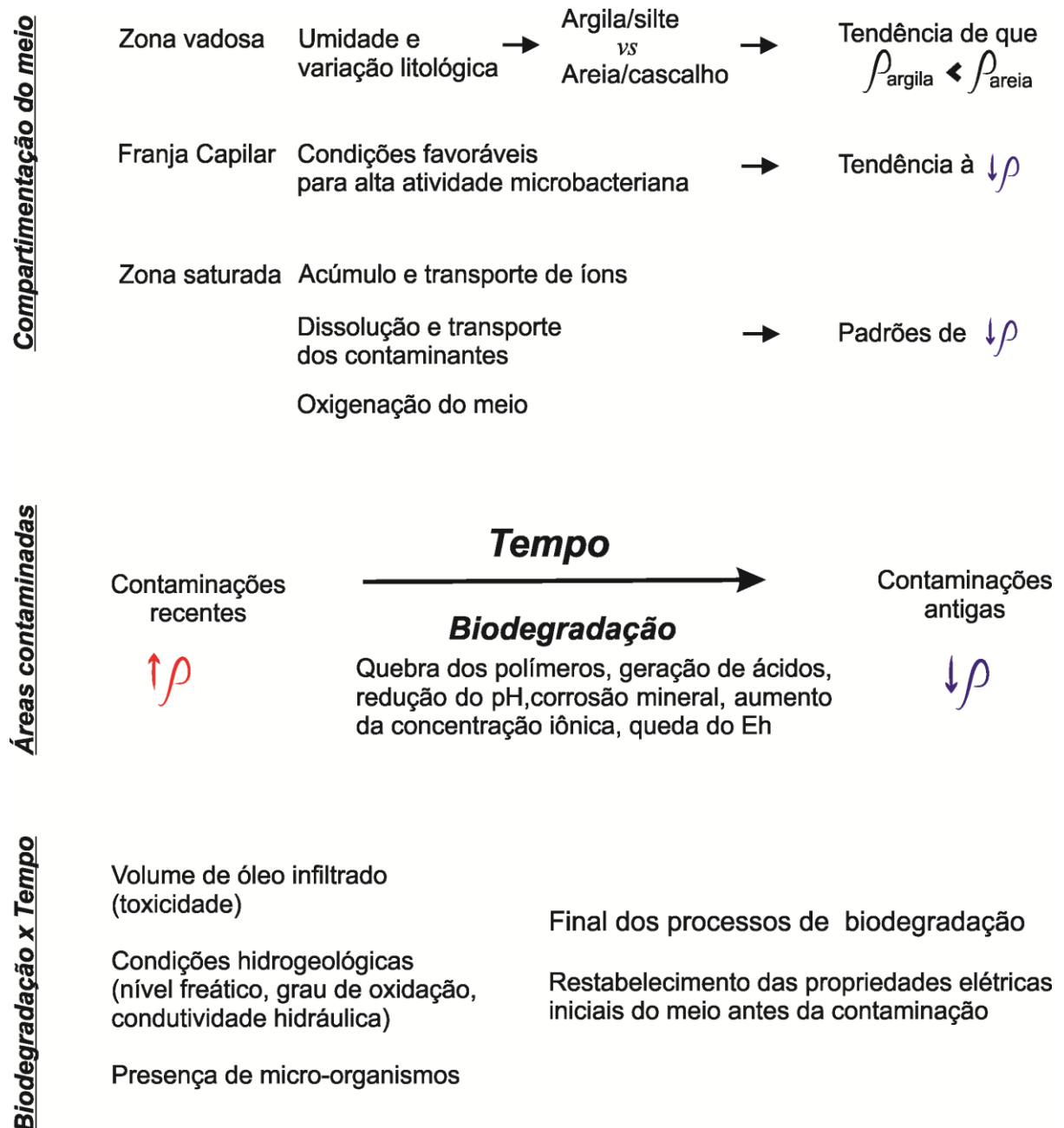
O trabalho de Atekwana et al.(2000) realizaram um levantamento geoeletrico em uma contaminação por vazamento de grande volume de gasolina e óleo bruto ocorrida há 50 anos, na tentativa de identificar NAPL's no subsolo pelo pressuposto da elevada resistividade relativa da região contaminada.

O longo período após o vazamento demonstrou que nem mesmo grandes volumes resistem à tendência do meio a retornar as suas condições iniciais e, neste trabalho, os autores não identificaram contraste entre as propriedades elétricas dos contaminantes e do ambiente natural.

A resposta do método de Eletrorresistividade identificou apenas uma zona vadosa de alta resistividade associada à perda de íons e baixa umidade do local, em contraste a uma zona de baixa resistividade, atribuída a uma zona saturada e à presença de uma camada de argila.

Os trabalhos de levantamentos de eletrorresistividade em áreas contaminadas por hidrocarbonetos destacam pontos importantes acerca da complexidade da dinâmica do meio subsuperficial e sua resposta na alteração das propriedades geoeletricas em função das contaminações.

Cada estudo de caso demonstra a necessidade da análise da interação dos diversos fatores mencionados, tais como compartimentação do subsolo, heterogeneidade litológica, tempo de residência dos contaminantes e volume de contaminante infiltrado (Quadro 4.1).



Quadro 4.1 – Fatores que interagem e atuam na alteração da resistividade elétrica de áreas contaminadas.

4.2. Polarização Induzida

O uso clássico do método da polarização induzida está vinculado à geologia econômica por meio da prospecção de depósitos de sulfetos disseminados. Isto porque a resposta IP é bastante sensível à presença de partículas metálicas disseminadas, traduzida em anomalias de alta cargabilidade resultantes da polarização eletrônica (*overvoltage*).

Em contrapartida, em estudos de contaminação de solos, a resposta IP geralmente é resultante apenas dos mecanismos de polarização de membrana e de estreitamento de poros.

Nestes casos, a identificação da fonte destes mecanismos é muito complexa, uma vez que pode estar associada a diversas variáveis do meio subsuperficial contaminado, tais como granulometria, porosidade, composição química do fluido/contaminante e teor em argila (SLATER & LESMES, 2002; USTRA, 2013).

Por este motivo, os poucos trabalhos geofísicos em áreas contaminadas por hidrocarbonetos que utilizam o método da polarização induzida, o fazem geralmente como complemento ao método da eletrorresistividade.

Neste sentido, os padrões de variação de cargabilidade no meio subsuperficial são eficazes enquanto parâmetros que auxiliam a identificação da geometria de lentes de argila/silte, pela diferenciação das granulometrias.

Apesar desta especificidade do método na diferenciação litológica, trabalhos de campo (MOREIRA & BRAGA, 2009; VAUDELET et al., 2011; DECEUSTER & KAUFMANN, 2012; KOROMA et al., 2015) e em laboratório (MARTINHO, 2006; ABDEL AL 2004; USTRA, 2013; ABDEL AL & ATEKWANA, 2014) comprovam a alteração dos padrões naturais de cargabilidade do meio subsuperficial frente à presença de contaminantes.

Assim como no método da eletrorresistividade, as anomalias IP variam conforme o tempo. Em casos de contaminações recentes, a maior parte dos trabalhos na área assume um aumento sutil da cargabilidade com a presença dos contaminantes.

Ocorre que, de modo geral, o aumento suave da cargabilidade em meio subsuperficial está vinculado também à variação dos teores de argilominerais, relacionada à permeabilidade do meio e ao aumento do efeito de polarização de membrana (TELFORD *et al.*, 1990; MUSSETT & KHAN, 2000). Neste aspecto, a indiferenciação da origem do efeito IP devido à presença de argilominerais é um fator de ambiguidade na interpretação geofísica do método em contaminações recentes.

A questão da avaliação da resposta IP associada à presença de contaminações por hidrocarbonetos é mais assertiva do ponto de vista de contrastes geofísicos quando da análise

não segundo a presença de contaminantes, mas da relação entre o meio subsuperficial e os produtos da biodegradação dos mesmos. Nestes casos, decorrido o tempo necessário para o início da biodegradação e geração de resíduos, o método IP pode auxiliar no monitoramento do comportamento da pluma de contaminação (VAUDELET *et. al*, 2011)

A análise do efeito da resposta IP a partir de áreas contaminadas em processo corrente de biodegradação ou de áreas onde os contaminantes foram totalmente consumidos está longe de ser um consenso entre os trabalhos acerca do assunto.

Há trabalhos em que a resposta IP não apresentou nenhuma alteração significativa em relação aos contaminantes biodegradados, e o método fora considerado inadequado para investigações de áreas contaminadas (BLONDEL *et al.*, 2014).

Em contrapartida, há uma linha de estudos que sustenta a associação anomalias positivas da resposta IP a zonas em fase final/pretérita de biodegradação. Tal correlação é pautada sob dois condicionantes principais: a alteração do ambiente pelos produtos dos processos de atenuação natural e a pré-disponibilidade de íons metálicos no ambiente geológico.

Neste contexto, as complexas interações entre os micro-organismos e os minerais do solo afetam a variação dos mecanismos de polarização. Valores de alta cargabilidade são, então, associados ao final dos processos de biodegradação cuja produção de ácidos orgânicos causa alteração nas condições físico-químicas iniciais do ambiente, dissolução de elementos químicos e disponibilização destes elementos em fase dissolvida (VAUDELET *et al.*, 2011).

As novas condições de pH e Eh decorrentes dos processos naturais de biodegradação favorecem a neoformação mineral a partir dos novos íons dissolvidos, a fim de estabelecer estruturas de maior estabilidade. Desta forma, a neoformação de minerais de natureza metálica gera um aumento do efeito de polarização por meio da condução eletrônica.

A condição da presença de íons metálicos no meio subsuperficial é uma prerrogativa considerável, para o caso de solos de clima tropical úmido. Neste sentido, é possível destacar a comum ocorrência de íons de Fe^{3+} em sedimentos em muitos aquíferos (LOVLEY, 1999).

Além dos íons de ferro, a presença de enxofre como componente do óleo diesel deve ser considerada como uma importante fonte de íon para a formação de sulfetos mediante as novas condições do meio subsuperficial. No Brasil, é permitida a concentração de até 10mg/Kg de enxofre na composição do diesel considerado de boa qualidade, enquanto os óleos mais comuns distribuídos no mercado chegam à concentração de 500mg de enxofre na composição de 1kg óleo diesel (ANP, 2013).

Além da disponibilidade de íons e dos produtos da biodegradação, a variação do potencial de oxidação do meio (Eh) é um fator determinante para a neoformação de sulfetos, óxidos e hidróxidos metálicos.

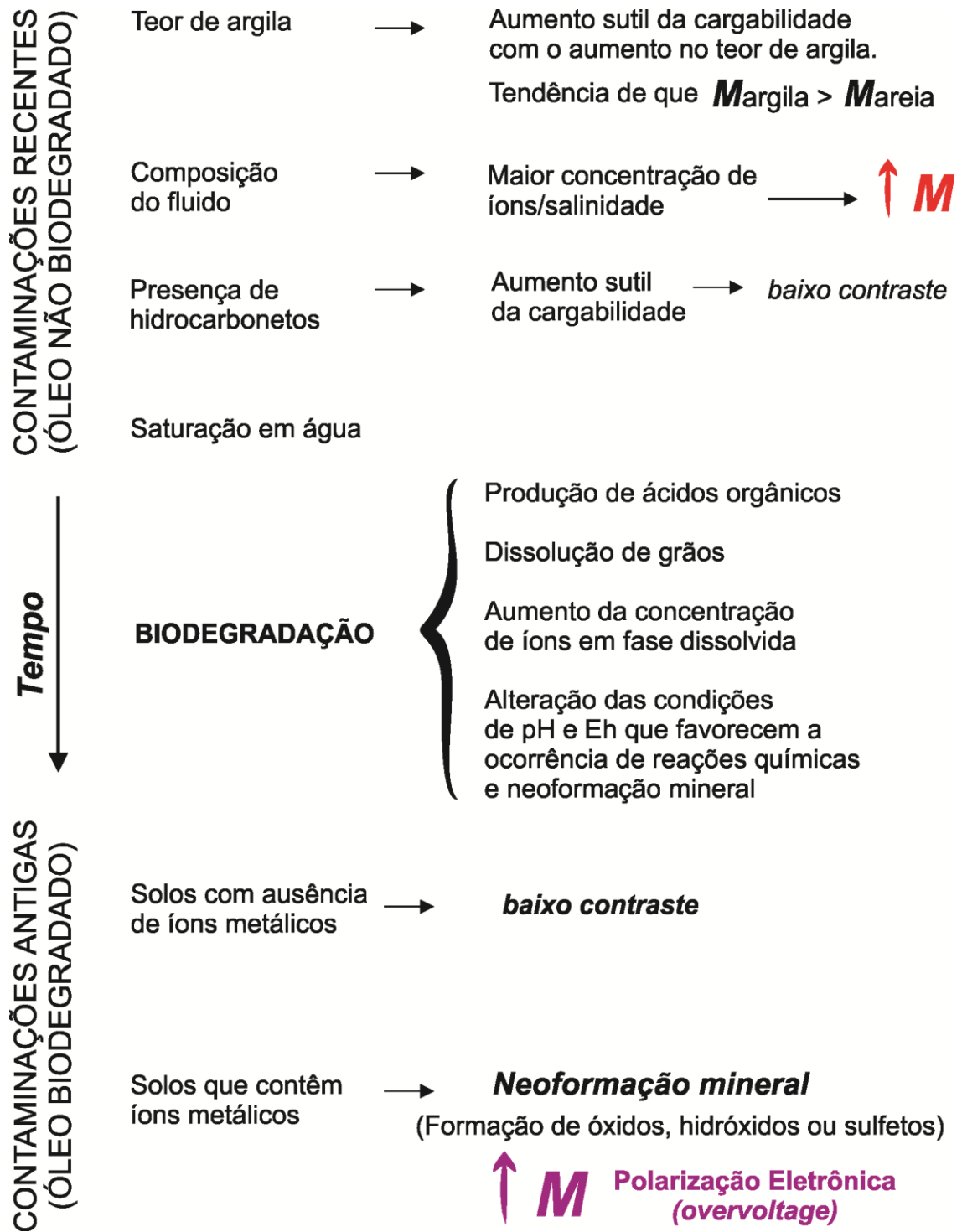
A redução de Eh do meio pela presença dos contaminantes orgânicos é outro fator que proporciona condições favoráveis à formação de sulfetos, por exemplo: em condições de baixo Eh predominam os processos de biodegradação anaeróbia, dos quais a redução de enxofre é um dos principais, fato que aumentaria a disponibilidade de íons S^{-2} para a formação de sulfetos.

A questão da dissolução e neoformação mineral tem enfoque no trabalho de Vaudelet et al. (2011) onde, por meio de mapeamento de área contaminada com uso de métodos geoeletricos, no qual anomalias positivas de IP foram associadas à biodegradação da matéria orgânica.

De maneira semelhante, Moreira et al. (no prelo) também fizeram esta correlação em estudo realizado em área contaminada por vazamento de óleo diesel ocorrido em 2002. Neste estudo de caso, os resultados apresentaram anomalias positivas de IP em resposta à presença de óxidos e hidróxidos minerais como produtos de dissolução e neoformação mineral, a partir da disponibilidade de elementos como Fe e Mn em solos tropicais.

No uso conjunto dos métodos de eletrorresistividade e polarização induzida em área industrial contaminada por hidrocarbonetos, Moreira & Braga (2009) observaram a correspondência de elevada cargabilidade e reduzida resistividade que foram relacionadas às zonas de dissolução e neoformação mineral, devido ao caráter redutor (baixa concentração de oxigênio) da fonte dispersora de poluentes.

Portanto, de acordo com os trabalhos na área, a resposta IP pode ser um bom indicador dos processos de biodegradação para o monitoramento da atenuação natural a depender dos componentes químicos presentes no solo e no contaminante em meio subsuperficial. Algumas das relações obtidas nestes trabalhos podem ser observadas no quadro 4.2.



Quadro 4.2 – Fatores que atuam e interagem na alteração da cargabilidade de áreas contaminadas.

5. ÁREA DE ESTUDO

5.1. Localização e histórico

A área de estudo está localizada na zona rural do município de Santa Ernestina, Estado de São Paulo, situado a 338 km a NW da capital. O local pode ser acessado via estrada não pavimentada a partir da rodovia Vicinal Domingos Joveliano, que liga os municípios de Santa Ernestina e Taquaritinga (Figura 5.1).



Figura 5. 1- Localização da área de estudos.

Em julho de 2007, o local foi contaminado por compostos orgânicos em decorrência de um acidente que envolveu o tombamento de cinco vagões ferroviários, ocorrido no trecho ferroviário Santa Ernestina/Taquaritinga (Figura 2.2).

À época foram derramados por volta de 58.000L de óleo diesel, onde parte foi infiltrada no solo e parte acumulada em curvas de nível na superfície (CETESB, 2007).



Figura 5. 2- Área impactada (tracejado vermelho) e local do tombamento dos vagões (tracejado amarelo). **a.** Imagem do acúmulo de óleo diesel na curva de nível; **b.** Operação de remoção de solo; **c.** Ao fundo da área contaminada, vagões tombados (Fonte: CETESB, 2007).

O óleo derramado sobre o eixo da ferrovia seguiu um fluxo superficial para NE e posteriormente foi direcionado, por medida emergencial da empresa Ferrobán S/A no dia seguinte ao acidente, por 150m até uma curva de nível como tentativa de diminuir a área de infiltração do resíduo (Figuras 5.2a,b), da mesma forma com que foram organizadas barreiras laterais de contenção ao redor do acidente. As medidas subsequentes consistiram na remoção do volume estagnado na superfície (12.000L) e na retirada de 81,5 toneladas de solo e resíduos do local (aproximadamente 10.000L) (Figura 5.2c) (CETESB, 2007).

A empresa Ferrobán S/A ficou responsável pela elaboração do relatório sobre o impacto ambiental, pela avaliação de risco da área e pelo encaminhamento de tais documentos para supervisão da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, órgão ambiental do Estado de São Paulo responsável por esse tipo de ocorrência (CETESB, 2007).

Embora realizadas algumas ações com o objetivo de minimizar os impactos ambientais do local, parte do volume de óleo derramado atingiu as águas subterrâneas ao longo de cerca de 2300m² de área contaminada (CETESB, 2009).

Desta forma, teve início em janeiro de 2008, um trabalho de investigação e monitoramento da área que envolveu a execução de sondagens de gases do solo (SGS), coleta

de amostras de solo nas maiores anomalias das SGS, instalação de poços de monitoramento com profundidade de até 7 m, sondagens a trado manual, coleta de água subterrânea e processamento de análise química das amostras de solo e água subterrânea para determinação de BTEX e TPH (Figura 5.3).

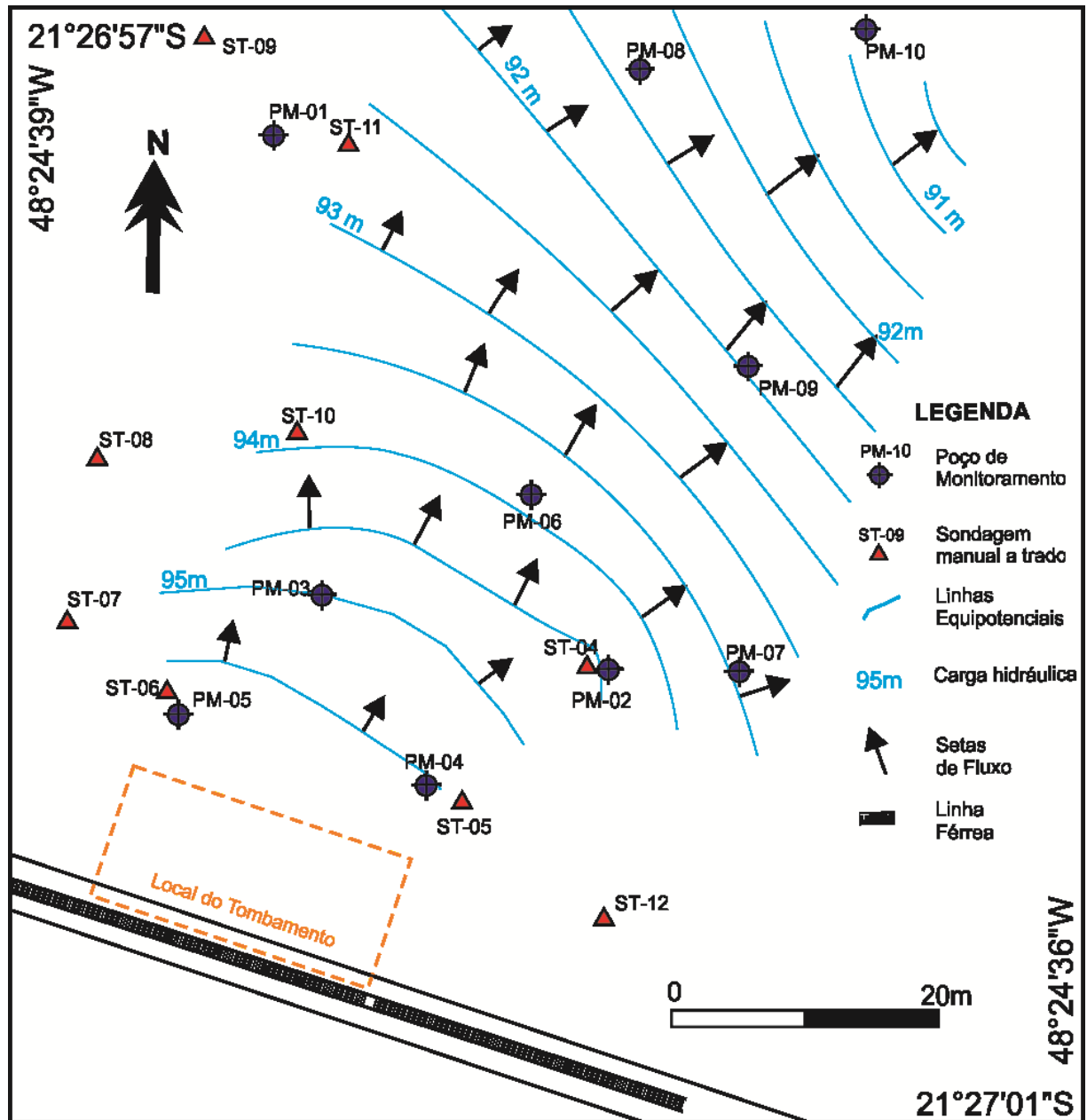


Figura 5. 3 – Mapa potenciométrico da área com identificação dos poços de monitoramento e sondagens (Fonte: CETESB, 2009).

Os resultados analíticos da série histórica de monitoramento das águas subterrâneas no local do acidente indicam a presença de compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno) e TPH (*Total Petroleum Hydrocarbon*) (Tabela 5.1).

Local da Coleta	Limite de detecção	ST-07	ST-08	ST-09	ST-10	ST-11	ST-12	PM-04	PM-05	PM-06	PM-07	Valores orientados de intervenção agrícola para solos
(Valores expressos em ppm)												
BTEX												
Benzeno		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06
Tolueno		-	-	-	-	-	-	71.2	-	13.1	-	30
Etilbenzeno		-	-	-	-	-	-	193.2	-	-	-	35
Xilenos totais		-	-	-	-	-	-	1840	-	20.5	-	25
PAHs												
Fluoreno		-	-	-	-	-	-	210.7	51.99	11.83	-	-
Fenantreno		15.47	-	-	-	-	-	1030.8	258.1	-	-	15
Antraceno		-	-	-	-	-	-	448.1	104.1	-	-	-
Fluoranteno		-	-	-	-	-	-	30.93	5.7	-	-	-
Pireno		-	-	-	-	-	-	233.3	23.07	16.42	-	-
Benzo(a)antraceno		-	-	-	-	-	-	30.09	22.54	-	-	9
Criseno		-	-	-	-	-	-	116	19	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)fluoranteno		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)pireno		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4
Indeno(1,2,3-cd)pireno		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
Dibenzo(a,h)antraceno		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15
Benzo(g,h,i)perileno		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 5.1 - Concentração dos compostos químicos das amostras de solo coletadas em novembro de 2008 (Fonte: CETESB, 2009).

Estudos posteriores a partir do mapeamento de 95 sondagens para gases no solo (SGS) comprovaram a conversão dos hidrocarbonetos líquidos em gases, em monitoramento realizado em dezembro de 2007 e novembro de 2008 (Figuras 5.4a e 5.4b). O monitoramento da área foi realizado até setembro de 2011, quando as análises dos contaminantes em águas subterrâneas indicaram níveis abaixo do limite estabelecido pelo órgão ambiental.

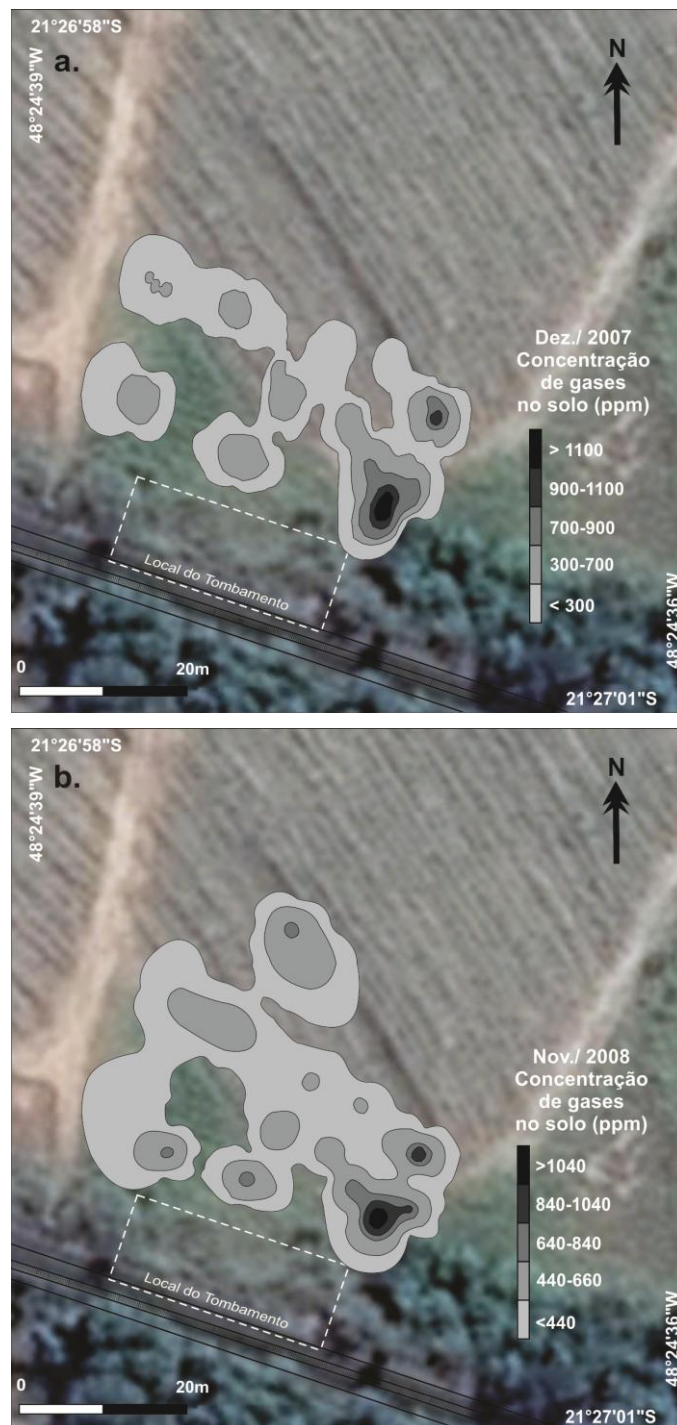


Figura 5. 4 – Mapas de concentração de gases no solo (a) em dezembro de 2007 e (b) em novembro de 2008. (Fonte: CETESB, 2009)

Os mapas de concentração de voláteis, obtidos a partir dos valores das sondagens de gases do solo no intervalo de um ano, revelam uma dispersão do contaminante e expansão da área contaminada (concentrações abaixo de 300ppm). Além disso, é possível notar um suave decréscimo da área com maiores concentrações de gases (valores acima de 1040 ppm), como indício de descontaminação por atenuação natural.

Os processos físicos de dispersão são claramente responsáveis por parte da expansão da área contaminada. Entretanto, cabe destacar que pela análise do local dos furos de sondagens apresentados nos relatórios, houve uma extensão da malha de sondagens no ano de 2008, pela qual é possível perceber uma nova pluma de concentração de voláteis a norte do mapa de 2008, inexistente no mapa de 2007.

5.2. Geologia

5.2.1. Geologia Regional

A área de estudo fica localizada na porção Centro-oeste do Estado de São Paulo, dominada pelas rochas sedimentares e magmáticas da Bacia do Paraná. Nesta região afloram os sedimentos do Grupo Bauru, do Cretáceo Superior (90 a 70 Ma).

O Grupo Bauru corresponde a um pacote sedimentar, pós-magmatismo Serra Geral (Grupo São Bento), composto por unidades siliciclásticas psamíticas depositadas em ambiente fluvio-eólico de clima árido a semiárido (MILANI et al., 2007). No Estado de São Paulo, este pacote está representado pelas seguintes unidades: Formação Caiuá, Formação Santo Anastácio, Formação Adamantina, Formação Araçatuba, Formação Marília e sedimentos aluvionares do Quaternário (Figura 5.5).

A Formação Adamantina predomina como unidade aflorante ao longo da distribuição do Grupo Bauru no estado, inclusive no município de Santa Ernestina. Por meio de perfilagem geofísica, Paula e Silva et al. (2005) levantaram uma seção estratigráfica da região NE do Grupo Bauru, cerca de cem quilômetros próxima à área de estudos. Nesta seção o Grupo Bauru é composto somente pelas Formações Santo Anastácio, Adamantina e, restritamente a sudoeste, a Formação Araçatuba.

A coluna estratigráfica apresentada foi adaptada desta seção, que melhor define a geologia do Grupo Bauru na região onde está inserida a área de estudo (Figura 5.6).

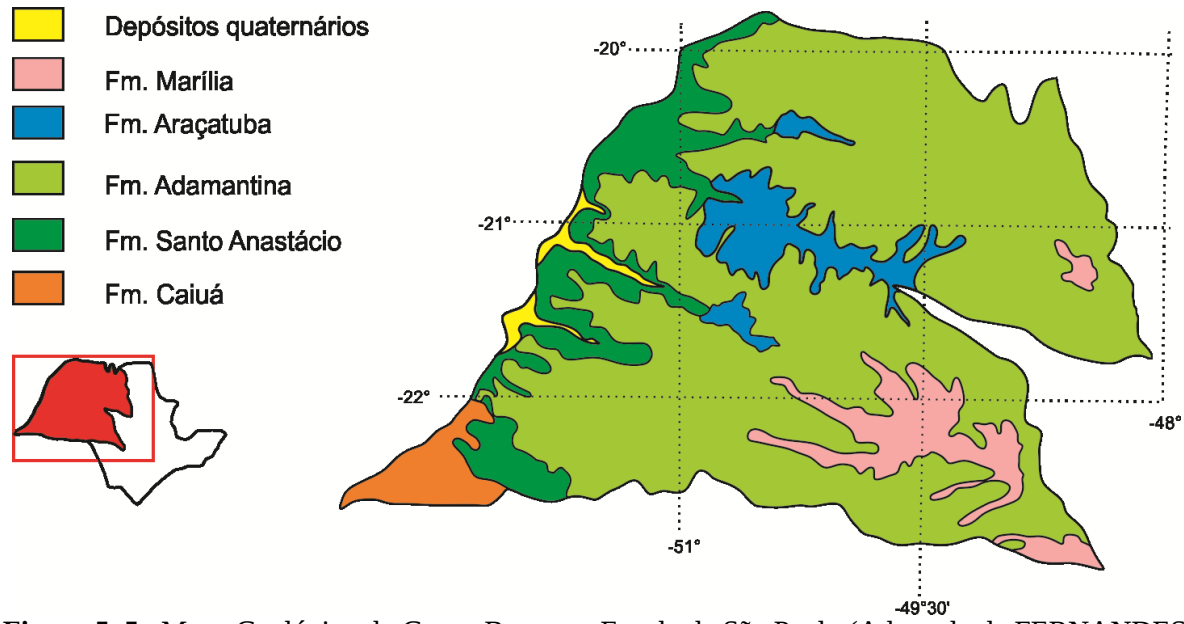


Figura 5. 5 - Mapa Geológico do Grupo Bauru no Estado de São Paulo (Adaptado de FERNANDES & COIMBRA, 2000).

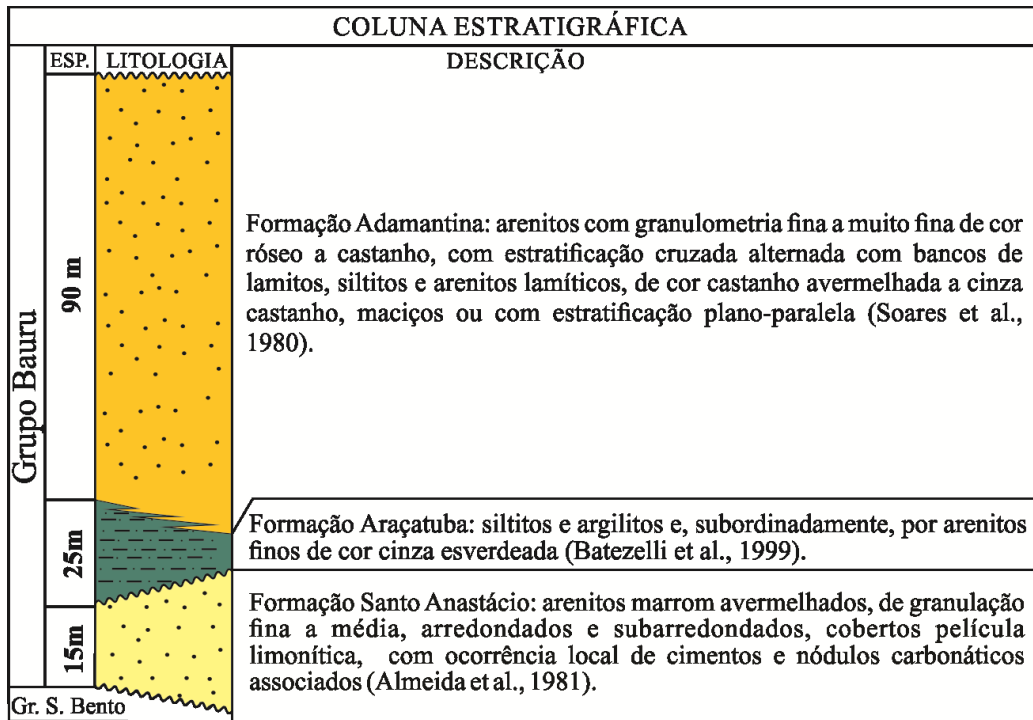


Figura 5. 6- Coluna estratigráfica do compartimento NE do Grupo Bauru no Estado de São Paulo (Adaptado de PAULA E SILVA et al., 2005).

A Formação Santo Anastácio é composta por arenitos marrom avermelhados, de granulação fina a média, arredondados e subarredondados, cobertos por uma película limonítica. Possui contato transicional na base com a Formação Caiuá e discordante com as vulcânicas da Formação Serra Geral onde a Formação Caiuá é ausente, com ocorrência local de cimentos e nódulos carbonáticos associados (ALMEIDA et al., 1981). O trabalho de

Soares et al. (1980) classifica os sedimentos areníticos desta formação como depositado em ambiente fluvial meandrante a entrelaçado.

A Formação Araçatuba é composta predominantemente por siltitos e argilitos e, subordinadamente, por arenitos finos de cor cinza esverdeada (BATEZELLI et al., 1999). Possui contato inferior discordante com as vulcânicas da Formação Serra Geral e com a Formação Santo Anastácio. Seu contato superior com a Formação Adamantina é concordante interdigitado e localmente abrupto, devido à erosão fluvial (PAULA E SILVA et al., 2005). Segundo a observação de fácies pelíticas sobrepostas à fácies psamíticas em perfis geofísicos de poço, Paula e Silva et al. (2005) corroboram com a ideia de outros autores de um ambiente deposicional lacustre durante a sedimentação desta unidade.

A Formação Adamantina, unidade aflorante na área de estudo, é composta por arenitos com granulometria fina a muito fina de cor rósea a castanho, com contato na base com a Formação Santo Anastácio. Esta unidade é caracterizada pela heterogeneidade litológica, com arenitos alternados com bancos de lamitos, siltitos e arenitos lamíticos, de cor castanho avermelhada a cinza castanho, maciços ou com estratificação plano-paralela (SOARES et al., 1980). Sua deposição remete a uma fase de embaciamento em relação às áreas circunvizinhas de modo que esta formação transgride a área de sedimentação da Formação Santo Anastácio sotoposta (ALMEIDA et al., 1981).

5.2.2. Geologia Local

O trabalho de reconhecimento e monitoramento realizado na área permitiu definir características geológicas locais, pela descrição de materiais obtidos em sondagem a trado manual, além de propriedades hidrogeológicas por meio de testes e medições em poços de monitoramento.

De acordo às descrições em perfis geológicos, a área apresenta solo de alteração arenoso sem grandes variações litológicas. De maneira geral, o solo pode ser dividido em dois compartimentos: um superficial de coloração marrom-avermelhada com cerca de 20 cm de espessura, retrabalhado para cultivo de cana de açúcar composto por areia fina, matéria orgânica e teores de argila mais elevados em relação aos níveis mais profundos; o outro é composto por silte de coloração marrom-clara com gradação sutil para areia fina em profundidade e matriz argilosa sem distinção de teores ao longo do perfil (Figura 5.7) (CETESB, 2007).

A análise dos perfis define um solo relativamente homogêneo com ausência de barreiras estratigráficas ou estruturais ou zonas de preferência de fluxo capazes de alterar a direção do fluxo de água subterrânea.

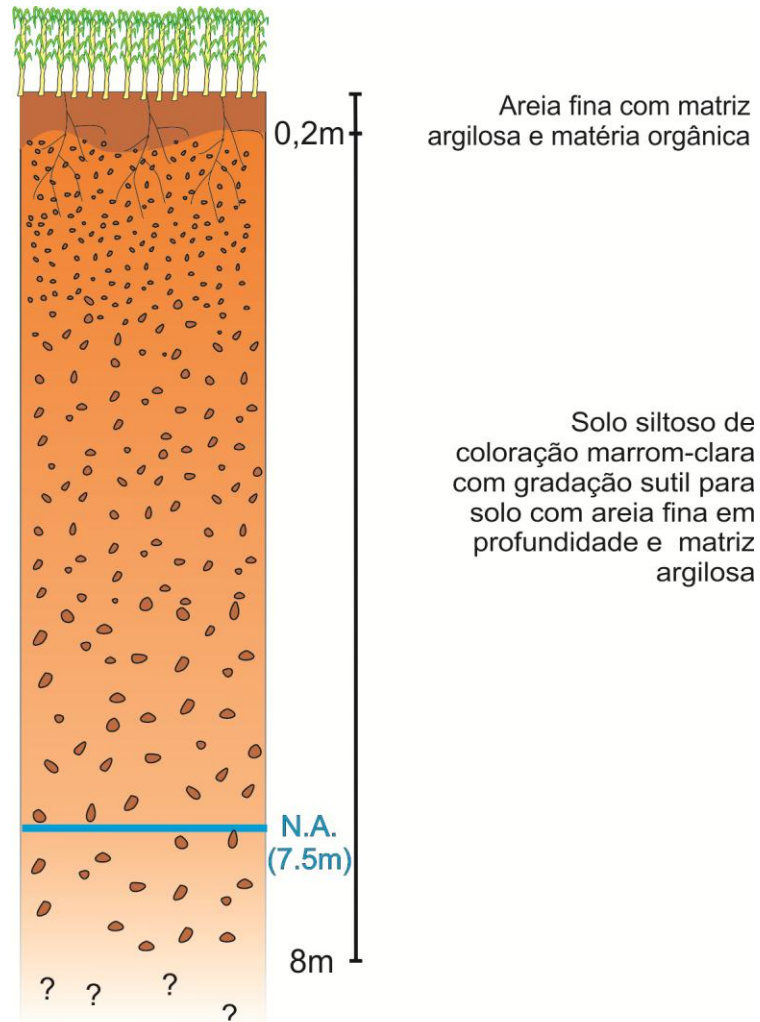


Figura 5. 7 – Perfil geológico do solo de alteração na área de estudos (PM-05).

5.2.3. Hidrogeologia

O contexto hidrogeológico regional é representado pelo Sistema Aquífero Bauru, composto pelas rochas sedimentares arenosas, areno-argilosas e siltosas do Grupo Bauru. Com espessura média de 100 m, sua área de ocorrência abrange os estados de São Paulo, Paraná, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Goiás e parte do Paraguai, considerado um aquífero livre em toda sua extensão (DAEE, 1979).

A variação das características litológicas reflete diretamente no comportamento hidrodinâmico do aquífero. Por esta razão, o sistema aquífero Bauru foi compartimentado no estado de São Paulo em duas unidades hidroestratigráficas: Bauru Inferior e Bauru Médio/Superior (DAEE, 1979).

Na porção inferior, que aflora principalmente na região oeste do aquífero, predominam arenitos com baixo teor de material fino aonde as vazões variam de 20 m³/h a 200 m³/h, a condutividade hidráulica apresenta valores entre 1 e 3 m/dia enquanto a transmissividade aparente, valores entre 100m²/d e 300 m²/d (DAEE, 1990).

Na porção médio/superior, que aflora predominantemente nas áreas norte, leste e sudeste deste aquífero, os arenitos são intercalados por camadas de sedimentos de granulometria fina, como lamitos e siltitos, ou possuem uma cimentação de mineral carbonático entre os grãos de areia, o que diminui a capacidade deste aquífero de armazenar e transmitir água (IRITANI & EZAKI, 2012). Neste caso, as vazões sustentáveis têm valores relativamente baixos entre 3m³/h a 20m³/h, a condutividade hidráulica varia entre 0,1m/dia e 0,4m/dia e a transmissividade aparente possui valores entre 10m²/dia e 50m²/dia (DAEE,1990).

Cabe destacar que a área de estudo está localizada na porção médio superior do aquífero, com baixo potencial hidrodinâmico, onde a dispersão de contaminantes de fase dissolvida é relativamente baixa.

Os aspectos hidrogeológicos observados nos poços determinaram para a área, nível d'água raso próximo a 8m a montante (PM-05) e 2 m próximo a drenagem (PM-10). O fluxo geral da água em subsuperfície segue para nordeste (CETESB, 2009).

Por meio de ensaio de recuperação em poços para o cálculo da condutividade hidráulica, foi obtido o valor de 0,23m/dia, o que denota uma condutividade moderada a elevada do solo na área.

6. AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DE DADOS

6.1. Aquisição de dados

A realização de medidas por meio de métodos geofísicos requer uma série de cuidados para que os materiais utilizados e os parâmetros escolhidos na aquisição dos dados interfiram o mínimo possível durante a obtenção dos dados elétricos. Com base nisso, o processo de aquisição de dados foi realizado em uma etapa de reconhecimento de campo e planejamento dos parâmetros para aquisição e outra que consistiu em uma saída de campo para levantamento de dados em janeiro 2015.

A etapa preliminar de reconhecimento de campo foi realizada em dezembro de 2014 e permitiu uma análise geral das condições fisiográficas e dimensões da área que serviu de base para a escolha das dimensões e número de linhas de levantamento geofísico.

Assim, na etapa preliminar de planejamento foi estabelecido um conjunto de critérios que determinou o levantamento de 11 linhas de imageamento elétrico por meio do arranjo Wenner, com espaçamento de 7m entre eletrodos.

A distribuição espacial das linhas consistiu em 11 linhas paralelas com espaçamento de 5m entrelinhas e azimuth N200 - segundo o gradiente hidráulico local (Figura 6.1).



Figura 6. 1- Linhas de aquisição de dados geofísicos com a zona de emissão de gases (Nov. 2008).

A área de abrangência das linhas foi determinada com base na delimitação da área contaminada por meio de medidas de gás no solo e amostras de solo e água subterrânea realizadas entre 2007 e 2008 (Capítulo 2).

Os materiais utilizados no levantamento foram eletrodos, conectores, cabo de transmissão de corrente e resistivímetro (Figura 6.2a). Após a definição do azimuth, o processo de montagem da linha é iniciado com a marcação do espaçamento de 7m entre os eletrodos, que são fixados em pequenas covas preenchidas por água para redução da resistência de contato.

Em seguida, o cabo é esticado e cada abertura para a conexão dos eletrodos é situada em sequência (Figura 6.2b e c). Por fim, cada eletrodo é conectado ao cabo cuja extremidade é conectada ao resistivímetro para o início das leituras (Figura 6.2d).

A aquisição dos dados foi realizada com eletrodos não polarizáveis. Cada eletrodo consiste em um recipiente não polarizável com base cerâmica porosa preenchido por uma solução de sulfato de cobre (CuSO_4), onde é inserida uma haste de cobre para contato externo.



Figura 6. 2– Etapas de preparação do ensaio geofísico: **a.** fixação do eletrodo, **b.** montagem do cabo de transmissão, **c.** conexão do resistivímetro e **d.** início da leitura de dados.

O equipamento utilizado neste trabalho para injeção de corrente e medição da ddp foi o resistivímetro Terrameter LS, fabricado pela ABEM Instrument. Este aparelho consiste em um módulo único de transmissão e recepção de sinais automatizado a partir de programação prévia, com 250 W, resolução de 1 μ V e corrente máxima de 2,5 A.

Este equipamento opera por meio de ciclos periódicos de transmissão e recepção de sinais, cálculo automático da resistência de contato e do desvio padrão do conjunto de medidas (ABEM, 2012). O equipamento foi programado a partir dos seguintes parâmetros: tempo de envio de corrente de 1s, corrente mínima de 200 mA e máxima de 500 mA, 2 janelas de leituras fixas e consecutivas de 100 ms e início da janela de leitura após o corte de corrente (*delay time*) de 0,2 s.

Os dados são extraídos do equipamento por meio de uma interface USB e transferidos para um dispositivo móvel. Estes dados são organizados automaticamente pelo sistema interno do resistivímetro em arquivos de planilhas para cada linha com formato adequado para processamento no programa Res2dinv, para a geração dos modelos de inversão 2D.

6.2. Processamento de dados

O processamento de dados dos métodos de eletrorresistividade e polarização induzida resulta em modelos de inversão, comumente apresentados sob a forma de seção 2D (comprimento vs profundidade). Além destes, este trabalho apresentou os resultados observados sob a forma de mapas de profundidade obtidos a partir da integração das seções 2D em blocos de visualização 3D (Figura 6.3)

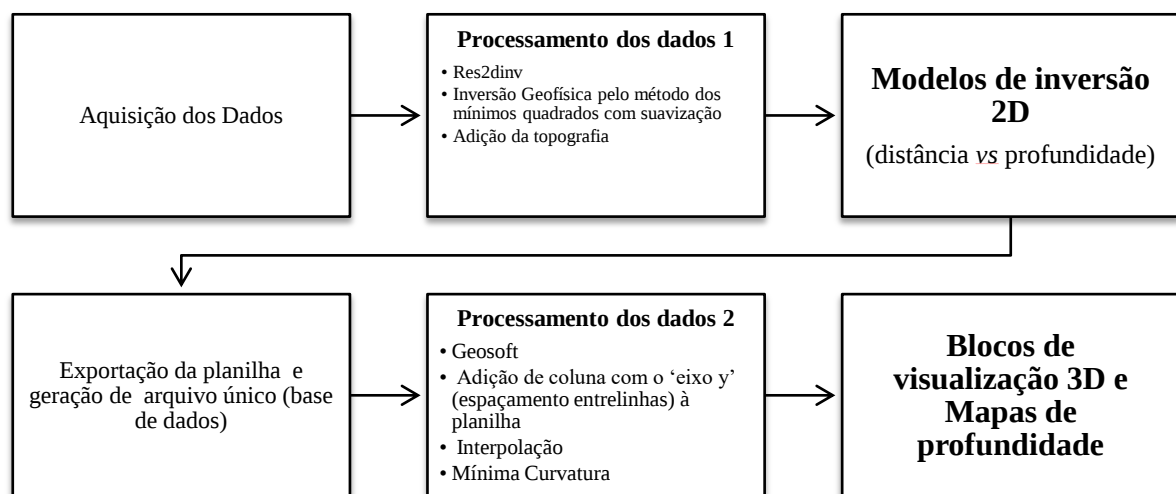


Figura 6. 3– Etapas de processamento de dados para a geração dos modelos geofísicos 2D e mapas de profundidade a partir de blocos de visualização 3D.

Os modelos de inversão correspondem à representação por meio de imageamento elétrico dos valores quantitativos de resistividade e cargabilidade modeladas da subsuperfície investigada. A quantificação dos valores de resistividade e/ou cargabilidade aparentes da pseudo-seção (Figura 6.4a) é realizada por meio do processo de inversão geofísica.

O processo de inversão consiste na determinação de parâmetros matemáticos para uma função que represente toda a área investigada, a partir dos dados observados. Estes parâmetros são definidos a partir de algoritmos de otimização, que realizam uma sequência de ajustes dos valores observados à determinada função.

Definidos os parâmetros da função matemática, os valores de resistividade (ou cargabilidade) modelados são atribuídos a cada região investigada de acordo à posição em relação à função que determina o modelo. Este resultado é apresentado sob a forma de seção calculada (Figura 6.4b).

Em uma etapa subsequente, a configuração definida para o modelo de inversão é ajustada aos valores observados por meio de iterações. Este ajuste é realizado até que os dados sintéticos estejam o mais próximo possível dos valores reais e, assim, fica definido o modelo de inversão 2D (Figura 6.4c).

O desvio padrão (*RMS- Root-mean square*) representa a porcentagem da média das diferenças entre cada valor do modelo e seu respectivo valor observado. As iterações são realizadas até que o desvio RMS da última iteração seja semelhante ao desvio do modelo resultante da iteração anterior (LOKE, 2012).

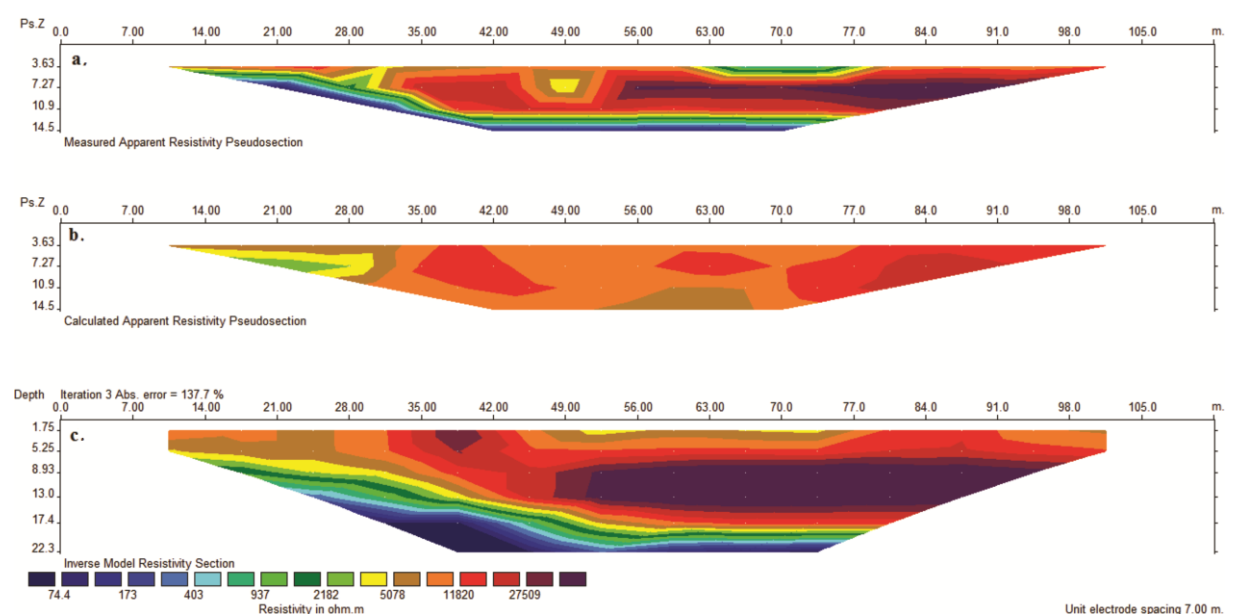


Figura 6. 4 - Produtos gerados pelo programa Res2dinv. a. pseudo-seção, b. seção calculada e c. modelo de inversão.

Os modelos 2D são compostos por blocos retangulares e o arranjo dos blocos corresponde à posição aproximada dos pontos da pseudo-seção.

A disposição espacial e o tamanho dos blocos são definidos automaticamente pelo programa, que utiliza a distribuição dos pontos das pseudo-seções como referência (GEOTOMO, 2003). A base dos blocos corresponde aproximadamente à profundidade de investigação (EDWARDS, 1977).

Para a geração dos modelos, os dados obtidos foram carregados no *programa Res2Dinv* (GEOTOMO) sob a forma de uma planilha com os pontos de resistividade e cargabilidade aparentes e suas respectivas coordenadas de acordo à pseudo-seção. A partir destes dados, o programa realiza automaticamente os processos de inversão e iterações para a geração dos modelos geoeletricos. O algoritmo utilizado neste trabalho por meio do programa Res2Dinv foi o método de inversão dos mínimos quadrados com vínculo de suavidade (*Smoothness constrained least square method*).

Cada arquivo de inversão gerado no Res2Dinv foi integrado em uma tabela única para geração dos blocos de visualização 3D. As colunas da tabela continham os dados de coordenadas de comprimento (x) e profundidade (z) para cada valor calculado.

Os valores de y, que relacionam o espaçamento entrelinhas e a posição relativa das seções, foram adicionados em uma nova coluna inserida à tabela. A partir disso, o arquivo de planilhas foi carregado na plataforma *Oasis Montaj* (Geosoft) para geração dos blocos 3D.

No Geosoft, os dados referentes às seções foram interpolados segundo o método estatístico de mínima curvatura para suavização dos valores centrais em relação às extremidades. Por fim, os blocos 3D foram seccionados em níveis definidos para a geração dos mapas de profundidade.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os produtos obtidos no levantamento geofísico sob a forma de modelos de inversão 2D e mapas de profundidade para resistividade e cargabilidade modeladas. Inicialmente são descritos os aspectos gerais dos modelos de inversão, tais como intervalo da escala de cores e valores, profundidade de investigação e topografia, seguidos de uma análise descritiva de tendências e padrões observados nos modelos de inversão que servirão de referência para a interpretação dos dados geofísicos.

Os resultados apresentados são discutidos sob a perspectiva de correlação da assinatura geoeletrica observada no levantamento geofísico e dos padrões do ambiente estudado com base no histórico geoquímico do local e na revisão bibliográfica.

Por fim, mediante a análise integrada dos modelos de inversão 2D, são apresentados e analisados os mapas de profundidade em níveis de interesse a fim de elucidar os aspectos gerais da assinatura geoeletrica na área, em meio ao cenário atual.

7.1. Modelos de inversão 2D

7.1.1. Descrição das seções

As seções 2D de resistividade obtidas a partir do modelo de inversão apresentam valores de resistividade em escala logarítmica que varia de $5\Omega.m$ a $26.000\Omega.m$.

Foram atribuídas cores aos valores de resistividade em uma escala logarítmica única, padronizada para todas as seções a fim de facilitar a visualização e comparação. As cores quentes (roxo, vermelho, marrom e laranja) representam os valores elevados, enquanto as cores frias (azul, verde e amarelo), valores baixos a intermediários (APÊNDICE I).

A topografia é homogênea e regular em todas as linhas e apresenta declividade com variação de 1,5% a 2% para N20E. As linhas possuem comprimento indicado na topografia de cada seção com variação entre 84 m e 119 m. A maior profundidade alcançada pelo levantamento foi de aproximadamente 25 m no centro das seções.

Os valores na escala de cores para os modelos de cargabilidade variam de 1 mV/V a 36 mV/V. As cores quentes foram atribuídas aos valores de elevada cargabilidade e as cores frias aos valores de baixa cargabilidade em uma escala única (APÊNDICE II).

O intervalo de variação dos valores de cargabilidade é muito menor em relação ao intervalo de variação dos valores dos modelos de inversão para resistividade. Desse modo, a menor variação da cargabilidade resulta em variação das cores no modelo de inversão.

7.1.2. Seções 2D de resistividade modelada

Os modelos de inversão para resistividade apresentaram três padrões importantes classificados em zonas de elevada resistividade e duas zonas distintas de baixa resistividade.

De modo geral, é possível observar o predomínio dos valores de alta resistividade próximo à superfície e redução gradativa dos valores de resistividade em profundidade.

Os padrões observados para zonas de alta resistividade predominam nas seções, a partir da superfície, com valores de 7.700 $\Omega.m$ a 26.000 $\Omega.m$ e espessuras que variam de 5m a 17m. As profundidades destas faixas de elevada resistividade apresentam maior regularidade nas seções 1, 2, 6, 7, 9, 10 e 11.

Ao considerar o contexto geológico da área e os padrões de distribuição dos valores de alta resistividade, estes podem ser associados às condições naturais do ambiente, uma vez que valores de resistividade deste nível são compatíveis com solos secos arenosos, como provavelmente ocorre na área de estudos, situada sob o solo arenoso da Formação Adamantina.

Suaves reduções nos valores de alta resistividade (3000 $\Omega.m$ e 8000 $\Omega.m$) como destacado nas linhas 9 e 11 (Figura 7.1) sugerem regiões pontuais de maior concentração no teor de argilominerais em que a menor porosidade reflete maior retenção de umidade e maior concentração de íons no solo.

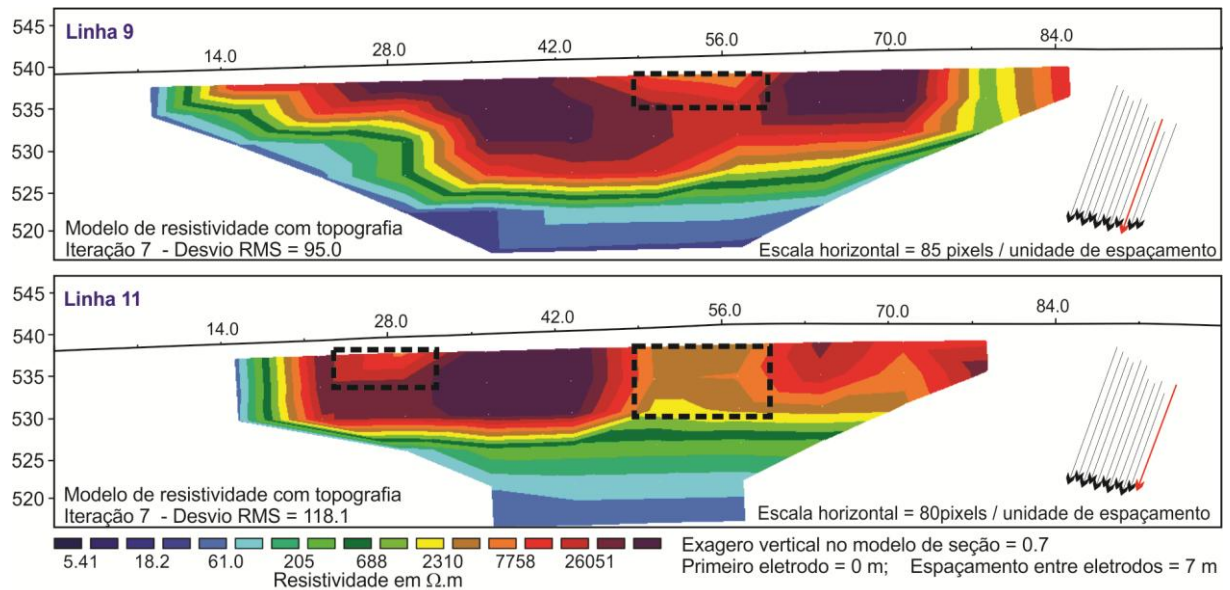


Figura 7. 1– Variações laterais nos horizontes de alta resistividade (tracejado preto).

As zonas rasas de baixa resistividade foram verificadas de forma localizada nas seções 3, 4, 5 e 8, onde são observados baixos valores de resistividade ($10 \Omega.m$ e $200 \Omega.m$) nas regiões rasas destas linhas (Figura 7.2).

Nas seções 3, 4 e 8, estas regiões são definidas por um formato ovalado com aproximadamente 15m de comprimento e 10m de espessura, enquanto na seção 5 esta zona pouco resistiva apresenta maiores espessuras na vertical (aproximadamente 10m).

Valores de baixa resistividade são comumente associados a contaminações antigas em avançado estágio de biodegradação (SAUCK, 2000). Dessa forma, o padrão apresentado para esta assinatura geofísica pode corresponder à presença de produtos dos processos de biodegradação dos contaminantes em fase residual, contidos em zona não saturada.

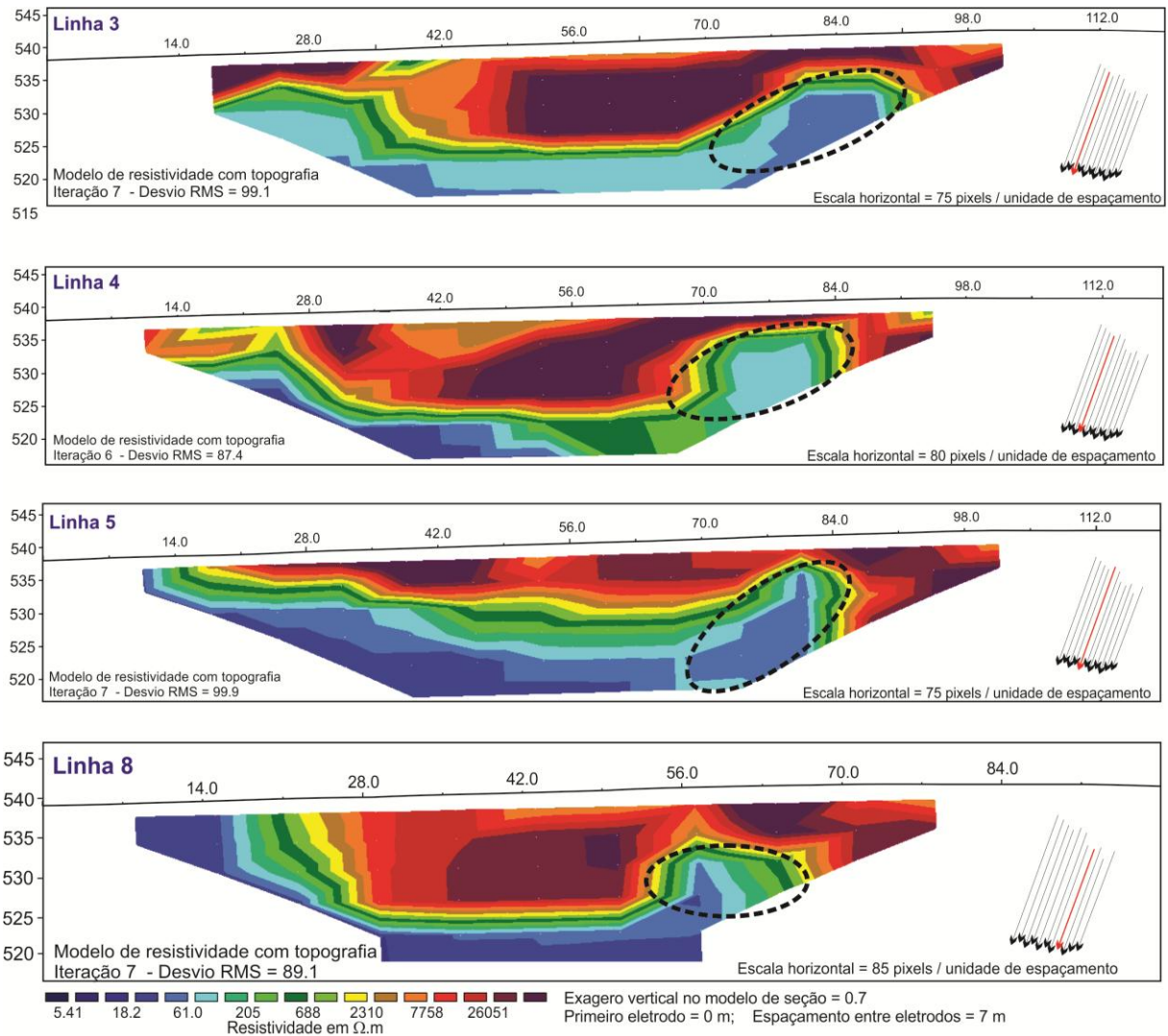


Figura 7.2 - Zonas rasas de baixa resistividade (tracejado preto).

A maiores profundidades predomina um cenário de baixa resistividade com valores entre $5\Omega.m$ e $700\Omega.m$. A transição destas regiões de baixa resistividade para as faixas de alta resistividade é marcada pelas faixas de cor verde escura nas seções, com valores intermediários de resistividade entre $200\Omega.m$ e $700\Omega.m$.

De maneira geral, com exceção das zonas rasas de baixa resistividade, esta faixa de valores está distribuída horizontal ou sub-horizontalmente ao longo de todo o comprimento de cada seção, com variação dos níveis de ocorrência ora em níveis mais rasos, ora em níveis mais profundos (Figura 7.3).

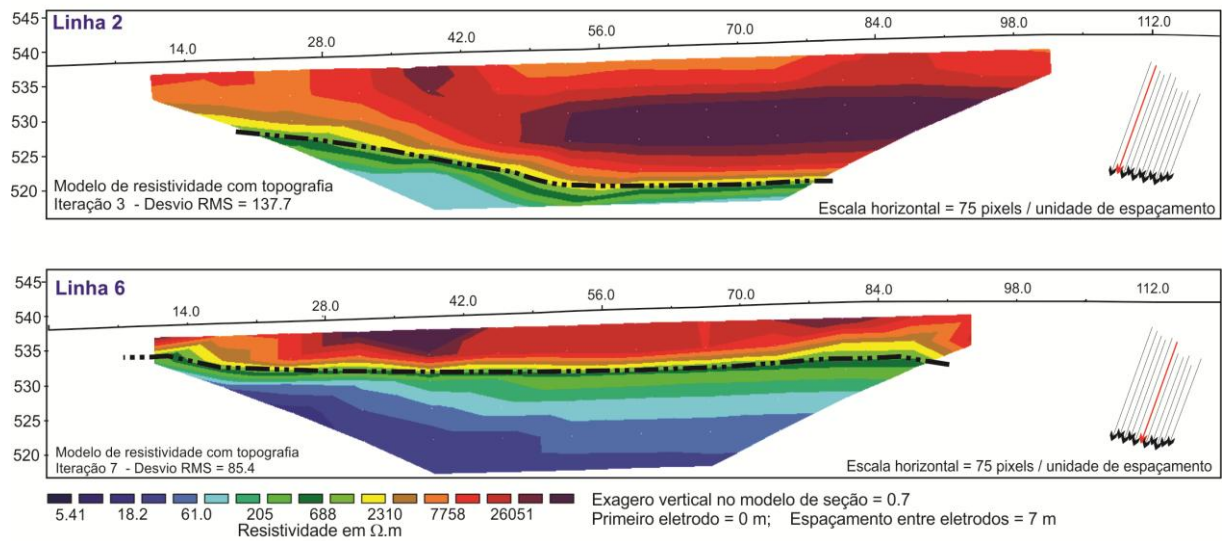


Figura 7. 3– Contato entre horizontes de alta e baixa resistividade.

Este padrão de baixa resistividade dominante em níveis de maior profundidade deve estar associado à zona saturada, cujos valores abaixo de $200 \Omega.m$ são característicos.

Em geral, as seções apresentam um padrão na transição dos valores de alta para baixa resistividade no qual é possível observar uma queda brusca dos valores de resistividade traduzida na proximidade das cores e disposta em linhas horizontais a sub-horizontais presentes ao longo de toda a seção.

7.1.3. Seções 2D de cargabilidade modelada

Nas seções de cargabilidade modelada predominam os valores de alta cargabilidade, à exceção das linhas iniciais 1, 2 e 3 nas quais valores de baixa cargabilidade ($1mV/V$ a $7mV/V$ - cores azul e verde) ocupam toda a região central da zona não saturada (Figura 7.4).

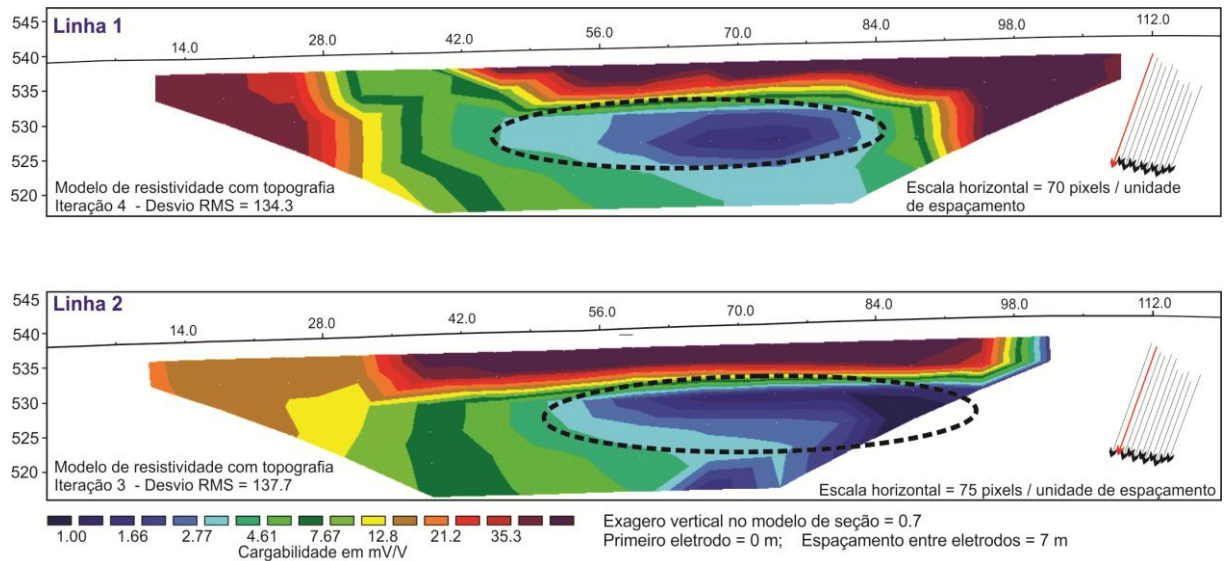


Figura 7. 4 – Destaque para zonas de baixa cargabilidade (Tracejado em preto).

A distribuição dos valores de alta cargabilidade (35mV/V a 36mV/V) é muito variada entre os 11 modelos de inversão. Entretanto, é possível identificar um padrão de ocorrência destas zonas com continuidade vertical nas seções 3, 4, 5, 6 e 9, exemplificadas na Figura 7.5. Nestes casos, à exceção da linha 9, é possível observar um padrão de afunilamento em profundidade.

A presença de anomalias de alta cargabilidade em ambiente contaminado há cerca de 7 anos pode estar relacionada ao mecanismo de polarização eletrônica pela ocorrência de minerais metálicos neoformados em função das alterações fisico-químicas naturais do meio subsuperficial.

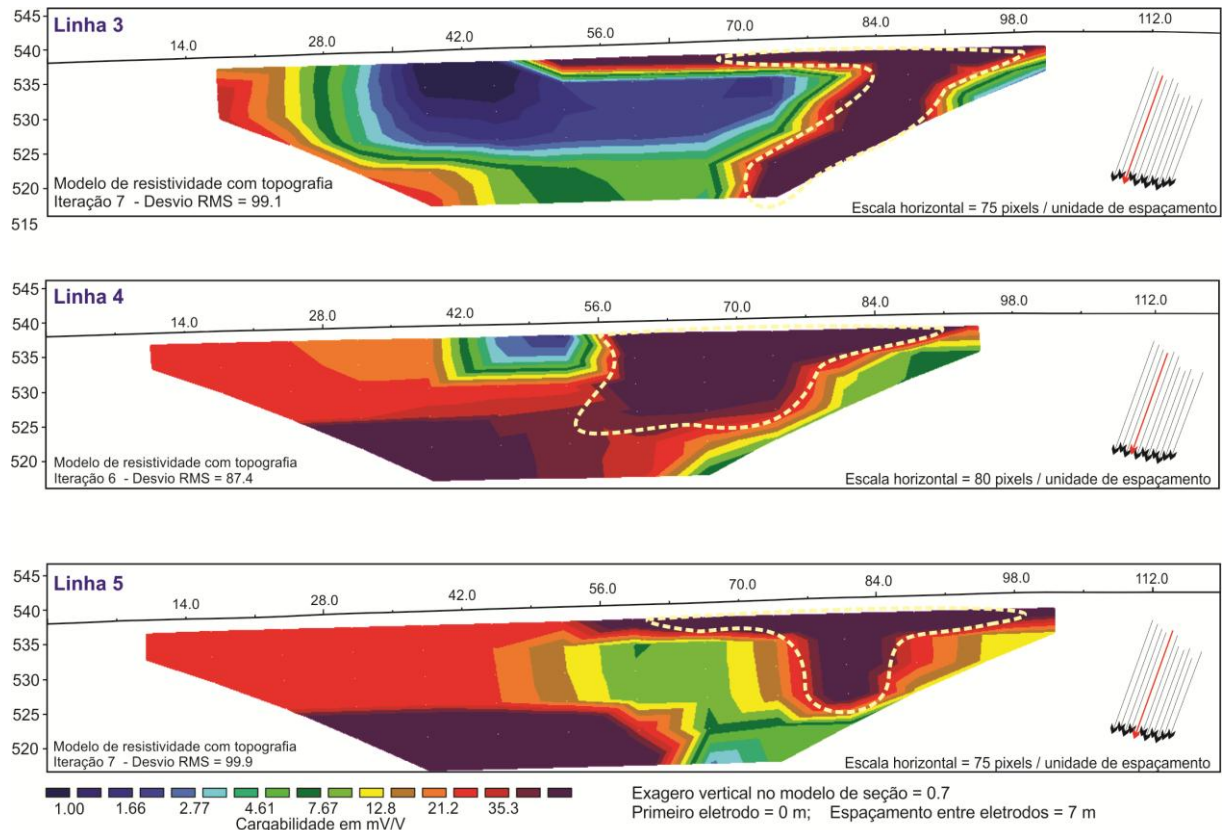


Figura 7. 5– Destaque para as zonas de elevada cargabilidade com padrão de afunilamento em profundidade (tracejado).

A partir da linha 4, há um aumento na média dos valores de cargabilidade nos modelos de inversão em relação às três primeiras linhas, com predomínio de valores acima de 15mV/V (cores marrom, laranja e vermelha). Apesar disso, é possível notar valores de baixa cargabilidade (entre 4mV/V e 15mV/V) em formato elipsóide em níveis próximos a superfície nas linhas 3, 4, 6, 9, 11 e em menor proporção na linha 10.

A análise comparativa dos modelos de inversão para cargabilidade e resistividade revela certa correspondência, em alguns casos, destas zonas de baixa cargabilidade com zonas de alta resistividade (Figura 7.6 e 7.7).

As zonas de alta resistividade (zona não saturada com baixa umidade) e as zonas de baixa cargabilidade (meio arenoso com ausência de minerais neoformados) são um indício de que estas zonas podem estar associadas a locais restritos fora da zona de ação dos contaminantes.

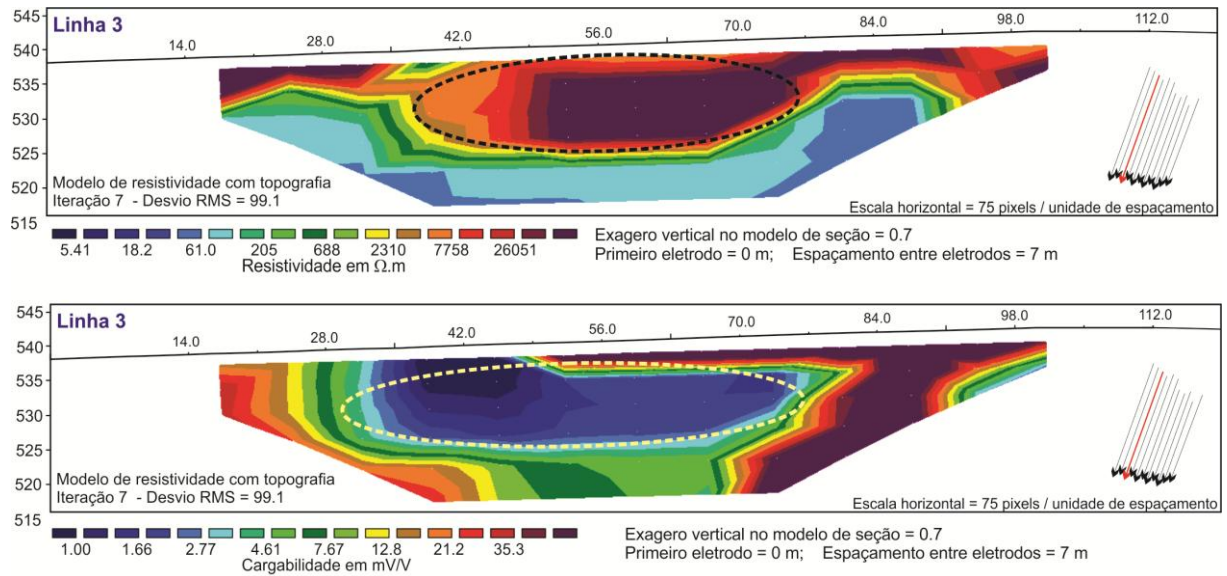


Figura 7.6 - Correspondência entre zonas de alta resistividade e baixa cargabilidade (linha 3).

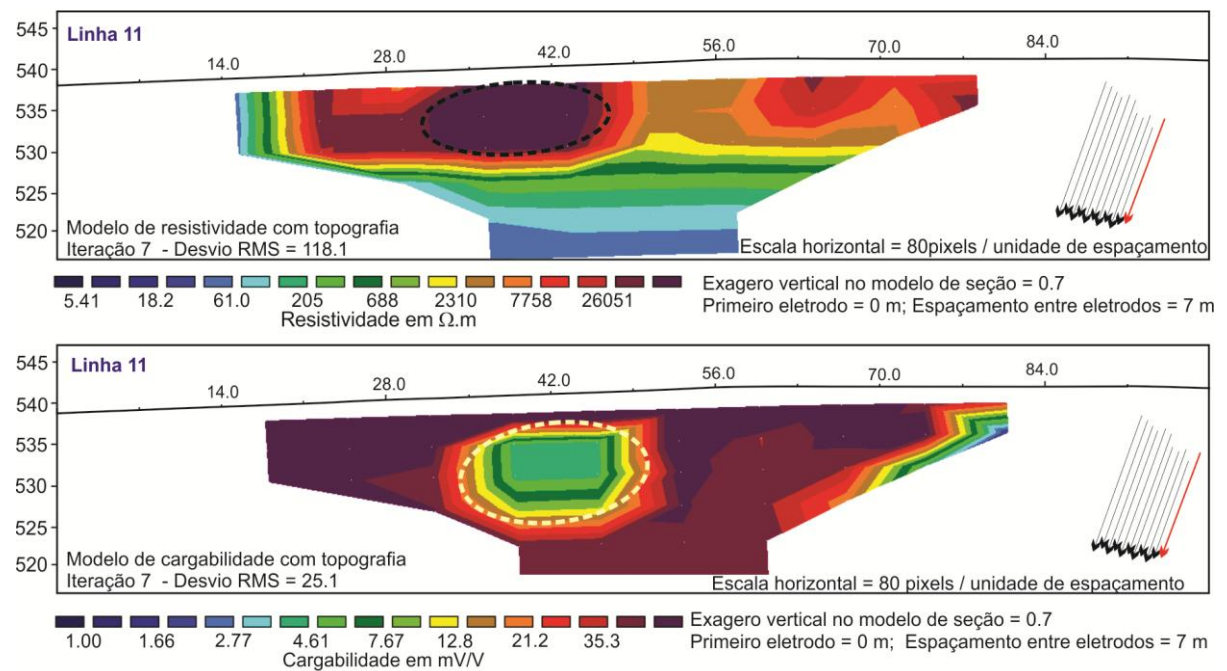


Figura 7.7 - Correspondência entre zonas de alta resistividade e baixa cargabilidade (linha 11).

Foi observada ainda uma correspondência entre valores de baixa resistividade e valores de alta cargabilidade (Figura 7.8 e 7.9).

A relação espacial entre as assinaturas geofísicas dos dois parâmetros investigados pode ser um indicador da presença de produtos da atenuação natural dos contaminantes, onde os valores pouco resistivos estariam associados à resposta geofísica dos contaminantes em estágio final de biodegradação e os padrões de elevada cargabilidade estariam associados

presença de minerais metálicos formados em decorrência da alteração das condições naturais do meio pelos produtos da biodegradação.

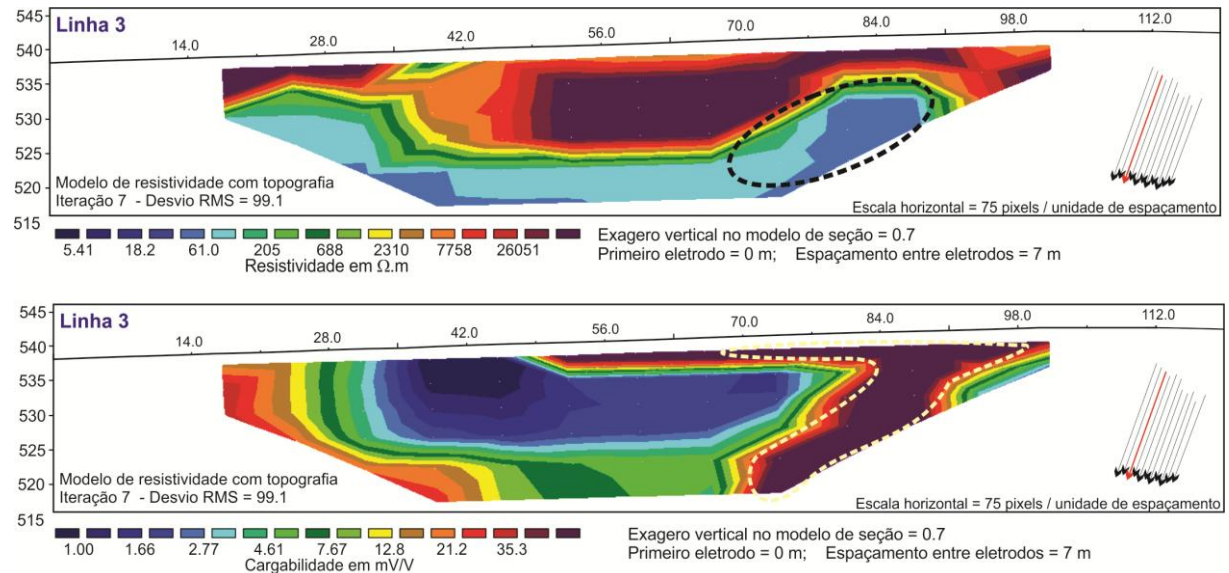


Figura 7. 8– Destaque da correspondência entre zonas pouco resistivas com zonas de elevada cargabilidade (Linha 3).

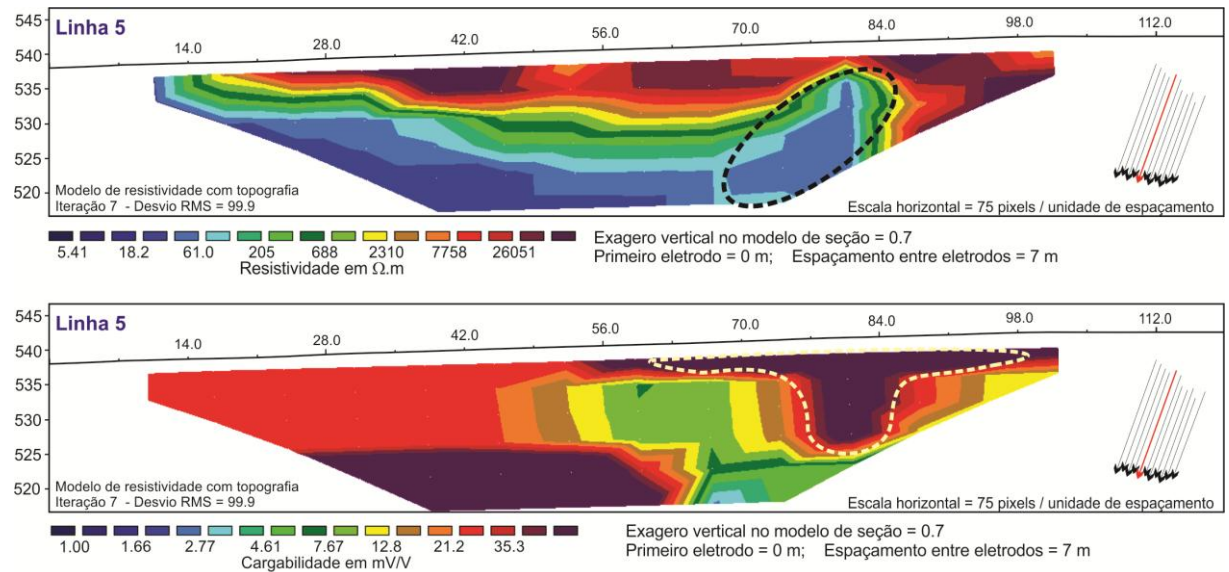


Figura 7. 9 – Destaque da correspondência entre zonas pouco resistivas com zonas de elevada cargabilidade (Linha 5).

7.2. Análise integrada dos resultados

Os mapas de profundidade apresentados e discutidos neste item proporcionam uma visão geral da distribuição espacial dos parâmetros. Por meio de seções horizontais dos blocos de visualização 3D para resistividade e cargabilidade modeladas, foram analisadas as

profundidades de 1m, 3m, 5m e 7m. A seleção dos níveis de profundidade para geração dos mapas enfatizou as zonas rasas, onde os contrastes apresentados nos modelos de inversão ficaram mais evidentes.

A região a norte dos mapas corresponde em superfície à área de menor cota topográfica (próxima à drenagem). A região sul dos mapas corresponde em superfície à área de maior cota topográfica (próxima aos trilhos do trem, local do acidente) (Figura 7.10). As escalas de cores e valores utilizadas correspondem às escalas dos modelos de inversão 2D.

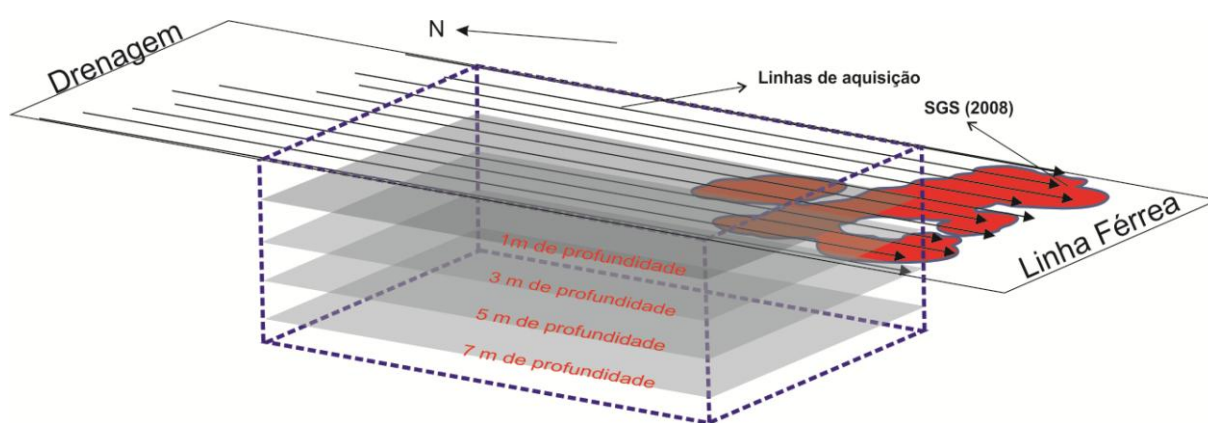


Figura 7. 10– Cubo de visualização 3D e mapas de profundidade em relação às linhas do levantamento.

7.2.1. Mapas de profundidade para resistividade modelada

A análise dos mapas de profundidade para resistividade modelada revela um predomínio das cores quentes, ou seja, valores de alta resistividade em todos os níveis analisados (Figura 7.11). O predomínio e homogeneidade destes valores, tanto em profundidade quanto lateralmente, possivelmente refletem as condições naturais da área.

A efetividade do processo de biodegradação é favorecida pelas características físicas do ambiente na área de estudo: porosidade e permeabilidade elevadas e alta condutividade hidráulica ($2,7 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$). Isto provavelmente contribuiu para uma maior oxigenação do ambiente, o que facilita a ocorrência da biodegradação aeróbia que é o mais eficiente dentre os processos de biodegradação.

Apesar do padrão geral de elevada resistividade ($15.000 \Omega \cdot \text{m}$), também ocorrem valores de baixa resistividade ($200 \Omega \cdot \text{m}$) na região NE do bloco, principalmente no mapa de 7m de profundidade. O padrão de aumento de área de ocorrência em profundidade e a distância da fonte de contaminação sugerem, respectivamente, influência da umidade e ausência de correlação com a área contaminada.

No mapa a 1m de profundidade, foram destacadas duas zonas de baixa resistividade com valores centrais em torno de $5\Omega.m$: uma anomalia a SW e outra a SSW que, em profundidade, é expandida para o centro. Os núcleos menos resistivos diminuem em profundidade e chegam a valores em torno de $150\Omega.m$, a 7m de profundidade (Figura 7.11).

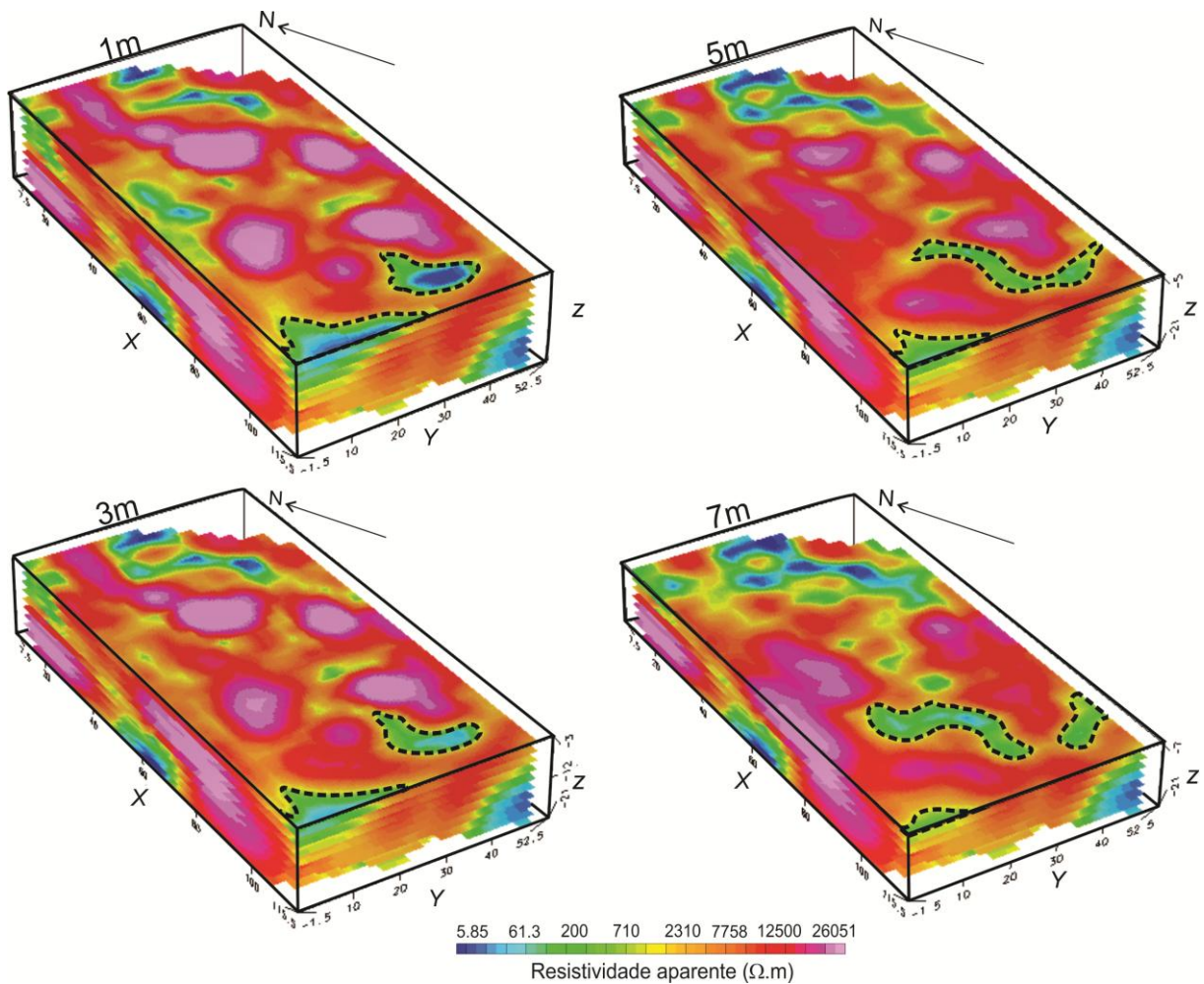


Figura 7. 11 – Mapas de profundidade para resistividade com destaque das zonas rasas de baixa resistividade (tracejado preto).

Estas áreas de baixa resistividade identificadas na porção sul dos mapas de profundidade (realçadas nos modelos) estão próximas a fonte de contaminação.

É o caso da anomalia a SW da área próxima cerca de 15m do local do tombamento. A anomalia de caráter pouco resistivo a SSW possui formato de meia-lua no mapa de 1m e, à medida que fica relativamente mais resistiva ($150\Omega.m$) em profundidade, expande para a região central dos mapas (Figura 7.11).

O padrão de distribuição espacial destas duas regiões é análogo ao descrito nos mapas de sondagem de gases no solo – metano (Capítulo 2), nos quais as maiores concentrações

estão a SW e centro da área (áreas de infiltração de diesel). A presença de gases constatada em dezembro de 2008 após a contaminação em concentrações acima de 1040ppm indica a ocorrência de processos de biodegradação.

Os processos de infiltração, oxidação, dispersão e biodegradação dos poluentes proporcionaram a quebra das cadeias dos hidrocarbonetos e a liberação de íons. A principal consequência destes processos ao ambiente geológico é a queda da resistividade elétrica (ABDEL AAL et al, 2004).

Os trabalhos utilizados na revisão bibliográfica estabelecem uma relação de redução da resistividade proporcional ao tempo de residência dos contaminantes mediante a ocorrência dos processos de atenuação natural, especialmente no que diz respeito à biodegradação. A contaminação na área de estudos ocorreu devido a um acidente ferroviário ocorrido 7 anos antes do levantamento realizado, tempo suficiente para a degradação dos produtos.

As zonas rasas de baixa resistividade apresentam continuação em profundidade, e o aumento dos valores pode estar associado a taxas menores de biodegradação ou ao retorno aos padrões naturais do ambiente.

7.2.2. Mapas de profundidade para cargabilidade modelada

Em relação aos mapas de profundidade para cargabilidade modelada, foi destacada a região com valores elevados (36mV/V) correspondente aos padrões descritos para os modelos de inversão 2D. Esta região predomina em aproximadamente 45% da área do mapa de 1m de profundidade e diminui em níveis mais profundos até o mapa de 7m, no qual corresponde a aproximadamente 13% da área (Figura 7.12).

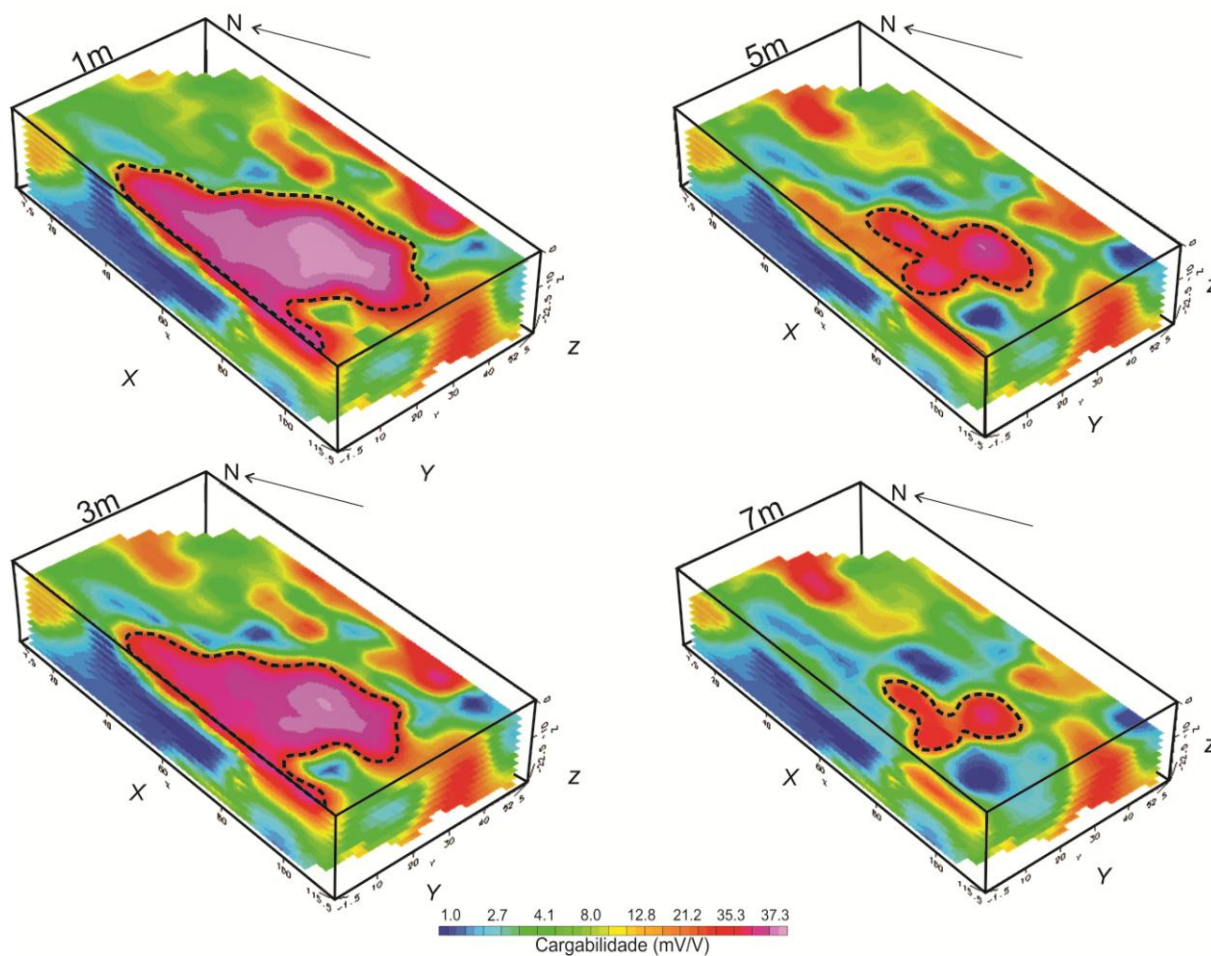


Figura 7. 12 – Mapas de profundidade para cargabilidade com destaque das zonas de elevada cargabilidade (tracejado preto).

Estas áreas podem ser associadas à neoformação de minerais metálicos como sulfetos, a partir do enxofre presente no óleo diesel, e óxidos e hidróxidos de Fe como consequência dos processos de biodegradação dos hidrocarbonetos.

Dessa forma, as áreas de alta cargabilidade indicam processos pretéritos de biodegradação e sugerem um estágio avançado de atenuação natural.

As novas condições de pH e Eh decorrentes dos processos naturais de biodegradação favorecem a neoformação mineral a partir dos novos íons dissolvidos, a fim de estabelecer estruturas de maior estabilidade.

A presença Fe^{+2} e S^{-2} em áreas contaminadas possibilita a formação de minerais metálicos como sulfetos, óxidos e hidróxido no âmbito dos processos de biodegração (LOVLEY, 1999). Segundo a teoria do método da polarização induzida, é sabido que a presença de minerais metálicos proporciona o aumento do efeito de polarização, decorrente do favorecimento da polarização eletrônica, fato que justifica os elevados valores de cargabilidade observados nos resultados.

8. CONCLUSÕES

O diagnóstico geofísico possibilitou a delimitação de uma área residual restrita a sul da área de estudos potencialmente contaminada. Além disso, foi delimitada uma área de maior abrangência possivelmente impactada, não obstante possa ser entendida atualmente como uma área descontaminada por ação de processos naturais.

De modo geral, o conjunto de dados que envolvem os relatórios com o histórico de análises químicas durante quatro anos subsequentes ao derramamento, indicou a presença de contaminantes com contínua redução das concentrações de hidrocarbonetos até valores abaixo do limite de medição na maioria dos poços nas últimas campanhas de monitoramento (2011).

Dados relativos a sondagens e medidas da emissão de gás metano, realizadas em dezembro de 2007 e em novembro de 2008, indicaram a liberação de elevados teores de metano diretamente abaixo da superfície impactada pelo vazamento de diesel. A comparação entre períodos revelou a diminuição das concentrações de gases.

A diminuição das concentrações de contaminantes em solo e águas subterrâneas, aliada a liberação de gás metano sob a área contaminada, são evidências diretas da ação de processos de atenuação natural em curso na área.

Os dados de resistividade elétrica integrados revelam um padrão geral de altos valores (ao redor de $15.000\Omega.m$), com pequenas zonas localizadas na região sul, caracterizadas por baixos valores (abaixo de $150\Omega.m$). Estas áreas de baixa resistividade em profundidade são condizentes com os mapas de emissão de gás metano, que indicaram maiores teores de contaminantes nas regiões sudoeste e central, principais áreas de infiltração de diesel.

A revisão bibliográfica descreve uma relação entre áreas de baixa resistividade e estágios avançados de atenuação natural de hidrocarbonetos. Esta baixa resistividade está relacionada com a quebra das cadeias dos hidrocarbonetos e a liberação de íons, pela ação dos processos de oxidação, dispersão e biodegradação.

Os dados de cargabilidade integrados revelaram zonas com valores elevados (em torno de $35mV/V$) que ocupam aproximadamente 45% da área há 1m de profundidade, e diminuem sua área de abrangência para cerca de 15% há 7m de profundidade. Esta magnitude de valores pode ser atribuída ao fenômeno de polarização eletrônica, originado no ambiente geológico em presença de minerais metálicos neoformados.

Alterações nas condições físico-químicas do ambiente geológico ocorrem devido aos processos de biodegradação. As novas condições estabelecidas viabilizam a neoformação

mineral de sulfetos, óxidos e hidróxidos metálicos que aumentam o efeito de polarização do ambiente.

Desta forma, os valores de elevada cargabilidade foram correlacionados com áreas inicialmente contaminadas e indicam um registro da presença de contaminantes, ora degradados, cujos resíduos dos processos de atenuação natural viabilizaram a provável neoformação mineral a partir de íons metálicos presentes no solo (Fe^{3+} e S^{-2}).

A aplicação conjunta dos métodos geofísicos de Eletrorresistividade e Polarização Induzida permitiu, portanto, a análise de dois diferentes processos ocorridos em momentos distintos: a eletrorresistividade apresentou assinaturas geofísicas condizentes com áreas em estágio final de recuperação, enquanto o método da polarização induzida refletiu um registro pretérito da degradação dos contaminantes.

Por meio deste estudo, é possível afirmar que o uso conjunto destes métodos geoeletricos contribui para o diagnóstico em áreas semelhantes, diante da eficácia do uso de modelos de inversão 2D e mapas de profundidades em proporcionar uma visão qualitativa do atual estágio de contaminação da área.

Portanto, os métodos geofísicos supracitados podem ser utilizados de forma orientativa em casos de contaminações por hidrocarbonetos, além de alternativa para a redução de custos e de impactos causados ao ambiente. O uso do método da Polarização Induzida como investigação de áreas contaminadas é recomendado para situações análogas em contaminações recentes.

O desenvolvimento de estudos futuros deve considerar a amostragem de solo nos locais restritos de ocorrência de zonas rasas de baixa resistividade, para verificação da provável presença de resquícios de contaminantes em fase residual, bem como é recomendada a análise da concentração de Fe^{+2} e S^{-2} , para comprovação da presença dos minerais metálicos nas áreas indicadas pela alta cargabilidade.

REFERÊNCIAS

- ABDEL AAL, G. Z.; ATEKWANA, E. A.; LEE D. SLATER, L. D.; ATEKWANA, E. A. **Effects of microbial processes on electrolytic and interfacial electrical properties of unconsolidated sediments** Geophysical research letters, VOL. 31, L12505, doi:10.1029/2004GL020030, 2004.
- ABDEL AAL G.Z.; SLATER L.D.; ATEKWANA E.A. **Induced-polarization measurements on unconsolidated sediments from a site of active hydrocarbon biodegradation.** Geophysics 71:H13–H24, 2006.
- ABDEL AAL, G. Z. & ATEKWANA, E. A. **Spectral induced polarization (SIP) response of biodegraded oil in porous media.** Geophys. Journal International, 196, 804–817, 2014.
- ABEM – **Terrameter LS, Instruction Manual**, 2012.
- ALLEN, J.P.; ATEKWANA, E.A.; ATEKWANA, E.A.; DURIS, J.W.; WERKEMA, D.D.; ROSSBACH, S. **The microbial community structure in petroleum-contaminated sediments corresponds to geophysical signatures.** Applied and Environmental Microbiology, 73:2860–2870, 2007.
- ALMEIDA, F.F.M.; HASUI, Y.; PONÇANO, W.L.; DANTAS, A. S. L.; CARNEIRO, C.D.R.; MELO, M. S.; BISTRICHI, C.A. **Mapa geológico do estado de São Paulo (escala 1:500.000. Nota Explicativa (v.1).** Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), São Paulo, 1981.
- ALVAREZ, P. J. J. & ILLMAN, W. A. **Bioremediation and natural attenuation: process fundamentals and mathematical models.** Wiley-Interscience. Published by John Wiley & sons, INC., 2006.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 50, de 23.12.2013.** Publicação no Diário Oficial da União em 23.12.2013, 2013.
- ATEKWANA, E. A. & ATEKWANA, E. A. **Geophysical Signatures of Microbial Activity at hydrocarbon Contaminated Sites: A Review.** Surveys Geophysics, 31:247–283, 2010.
- ATEKWANA, E. A.; SAUCK, W. A.; WERKEMA JR., D. D. **Investigations of geoelectrical signatures at a hydrocarbon contaminated site.** Journal of Applied Geophysics 44 . 167–180, 2000.
- BATEZELLI, A.; PERINOTTO, J. A. J.; ETCHEBEHERE, M. L. C.; FÚLFARO, V. J.; SAAD, A. R. **Redefinição litoestratigráfica da unidade Araçatuba e da sua extensão regional na Bacia Bauru, Estado de São Paulo, Brasil.** In: SBG, Simp. Cretáceo do Brasil, 5, Simpósio Cretácico de America del Sur, 1, Serra Negra, *Boletim*, p. 195-200, 1999.
- BORGES, W.R. **Caracterização geofísica de alvos rasos com aplicações no planejamento urbano e meio ambiente: Estudo sobre o Sítio Controlado do IAG/USP.** Tese de

Doutoramento, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, USP, São Paulo, Brasil, 2007.

BLONDEL, A.; SCHMUTZ, M.; FRANCESCHI, M.; TICHANÉ, F.; CARLES, M. **Temporal evolution of the geoelectrical response on a hydrocarbon contaminated site.** Journal of Applied Geophysics 103, 161–171, 2014.

BRAGA, A. C. de O. **Métodos da eletrorresistividade e polarização induzida aplicados nos estudos de captação e contaminação de águas subterrâneas.** Tese (Tese de Livre Docência) - Universidade Estadual Paulista - Unesp, Instituto de Geociências e Ciências Exatas - IGCE, Rio Claro - SP, 2006.

BRAGA, A. C. O.; MOREIRA, C. A.; CARDINALI, M. T. **Variação temporal da resistividade elétrica em contaminação por gasolina.** Revista Geociências - UNESP, v. 27, n.4, p. 517-525, 2008.

CASSIANI, G.; BINLEY, A.; KEMNA, A.; WEHRER, M.; OROZCO, A. F.; DEIANA, R.; BOAGA, J.; ROSSI, M.; DIETRICH, P.; WERBAN, U.; ZSCHORNACK, L.; GODIO, A.; GANDOMI, A. J.; DEIDDA, G. P. **Noninvasive characterization of the Trecate (Italy) crude-oil contaminated site: links between contamination and geophysical signals** Environmental Science and Pollution Research, 21:8914–8931, 2014.

CERNIGLIA, C.E., 1992. **Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons.** Biodegradation 3, 331-338, 1992.

CETESB– COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (Agência de Araraquara) -. **Investigação Ambiental Confirmatória: Santa Ernestina.** Coord. Martins, D.S.; Neto, V. A.. São Paulo, 2007.

CETESB. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (Agência de Araraquara). **Relatório Técnico de Investigação de contaminação de água subterrânea – Santa Ernestina.** Coord. Chiarini, A. P. São Paulo, 2009.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado do São Paulo. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas: 2001.** São Paulo: CETESB, 2001. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/7-manual-de-gerenciamento-das--acs>. Acesso em: Setembro/2014.

CETESB. **Companhia Ambiental do Estado do São Paulo. Emergências Químicas-estatísticas** São Paulo: CETESB, 2015. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/emergencias-quimicas/145-estatisticas>> Acesso em: Outubro de 2015.

DAEE. Departamento de Águas e Energia Elétrica. **Estudo de Águas Subterrâneas - Regiões Administrativas 10 e 11 - Presidente Prudente e Marília.** São Paulo: DAEE, v.1 e 2, 1979.

DAEE. Departamento de Águas e Energia Elétrica. **Plano Estadual de Recursos Hídricos: Primeiro plano do Estado de São Paulo.** São Paulo: DAEE, 140p, 1990.

DECEUSTER, J. & KAUFMANN, O. **Improving the delineation of hydrocarbon-impacted soils and water through induced polarization (IP) tomographies: A field study at an industrial waste land.** Journal of Contaminant Hydrology, 136-137 25–42, 2012.

DECLERCQ, I.; CAPPUYNS, V.; DUCLOS, Y. **Monitored natural attenuation (MNA) of contaminated soils: State of the art in Europe - A critical evaluation.** Science of the Total Environment, 426 (2012) 393–405, 2012.

DeRYCK, S.M.; REDMAN, J.D.; ANNAN, A.P. **Geophysical monitoring of controlled kerosene spill.** In: **Proceedings of the symposium on the application of geophysics to engineering and environmental problems (SAGEEP)**, San Diego, pp 5–19, 1993.

EDWARDS, L. S. **A modified pseudosection for resistivity and induced-polarization.** Geophysics, n. 42, p. 1020–1036. 1977.

EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1995. **Chapter IX: Natural attenuation. How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers.** Washington DC, EPA/510/B-95/007. Disponível em <http://www.epa.gov>.

EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Estimating the potential for occurrence of DNAPL at Superfund sites.** US Environmental Protection Agency, 1992.

EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Dense Nonaqueous Phase Liquids (DNAPLs) Overview, 2014.** Disponível em: [http://www.cluin.org/contaminantfocus/default.focus/sec/Dense+Nonaqueous+Phase+Liquids+\(DNAPLs\)/cat/Overview/](http://www.cluin.org/contaminantfocus/default.focus/sec/Dense+Nonaqueous+Phase+Liquids+(DNAPLs)/cat/Overview/). Acessado em setembro de 2014.

EPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and Underground Storage Tank sites. Office of Solid Waste and Emergency Response, Directive 9200.4 - 17p., 1999.** Disponível em <http://www.epa.gov>. Acesso em: setembro de 2014.

EPA - United States Environmental Protection Agency. 1998. **Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water.** Washington DC, EPA/600/R-98/128., 1998. Disponível em <http://www.epa.gov>. Acesso em: <http://www.epa.gov>, em março/2015.

FERNANDES, L.A. & COIMBRA, A. M. **Revisão estratigráfica da parte oriental da bacia bauru (Neocretáceo).** Revista Brasileira de Geociências 30(4):717-728, 2000.

GAN, S.; LAU, E.V.; NG, H.K. **Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)** Journal of Hazardous Materials 172, 532–549, 2009.

GEOMOTO PROGRAMA. RES2DINV, Version 3.53, **Rapid 2D resistivity & IP inversion using the least-square method - Geoelectrical Imaging 2-D & 3D**, Geotomo Programa, Penang, Malaysia, 129 p., 2003.

HELENE, L. P. I. **Diagnóstico ambiental em área com vazamento de combustíveis por meio da integração de dados geofísicos e geoquímicos no município de São Manuel – SP.**

Trabalho de conclusão do curso de Engenharia Ambiental/ Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) – Unesp/ Rio Claro, 2015.

IRITANI, M. A.; EZAKI, E. **As águas subterrâneas do Estado de São Paulo**. In. Cadernos de Educação Ambiental. Instituto Geológico (IG), p.52-54, 2012.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of Physics.4th. ed.** [S.L.]:Wiley& Sons, Inc, 350 p. Versão brasileira Fundamentos de Física. Tradução e revisão técnica: Denise Helena da Silva Sotero e Gerson Bazo Costamilan, 1993.

JUHASZ, A. L. E NAIDU, R. **Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene** *International Biodeterioration & Biodegradation Journal*, 45 (2000) 57±88, 2000.

KEAREY, P.; BROOKS, M.; HILL, I. **Eletrical surveying**. In. **An introduction to geophysical exploration** Blackwell Science, Australia, 2002.

KOROMA, S.; ARATO, A.; GODIO, A. **Analyzing geophysical signature of a hydrocarbon-contaminated soil using geoelectrical surveys**. *Environ Earth Sci* 74:2937–2948, 2015.

KNÖDEL, K.; LANGE, G.; VOIGT, H.J. **Environmental Geology: Handbook of Field Methods and Case Studies**. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover Federal Institute for Geosciences and Natural Resources. Ed. Springer, 2007.

LOKE, M. H. A. **Practical guide 2-D and 3-D surveys. Eletrical imaging surveys for environmental and engineering studies**. p. 136, 2000.

LOVLEY, D. R. **Dissimilatory Fe(III) and Mn (IV) Reduction**. *Microbiological Reviews: American Society for Microbiology*.vol 55, nº 2, p. 259 - 287, junho/1991.

LOWRIE, W. **Geoelectricity**. In. **Fundamentals of geophysics** - Second edition, Cambridge University Press, p.252-275, 2007.

LUDWIG, R; BARCELONA, M.; POINTEK, K. **Redox process in petroleum site characterization and remediation**.Workshop on Moniotring oxidation-reduction processes for ground-water restoration. Workshop summary. Dallas, Texas- April 25-27, 2000.

MARTINHO, E.; ALMEIDA, F.; MATIAS; M.S. **An experimental study of organic pollutant effects on time domain induced polarization measurements**. *Journal of Applied Geophysical*, 60, 27–40, 2006.

McALLISTER, P. M.; CHIANG, C. Y.**A Practical approach to evaluating Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater**. *Groundwater Monitoring Review Journal*, vol 14, nº 2, p. 161-173, 1994.

MEJU, M.A. **Geoelectrical investigation of old/abandoned, covered landfill sites in urban areas: model development with a genetic diagnosis approach**. *Journal of Applied Geophysics*, v. 44, pp. 115–150, 2000.

MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. **Bacia do Paraná**. B. Geoci. Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.

MILSOM, J. & ERIKSEN, A. **Field Geophysics – The geological field guide series**. 4th Ed., Wiley, 232 p., 2011.

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

MOREIRA, C. A. & BRAGA, A. C. O. **Aplicação de métodos geofísicos no monitoramento de área contaminada sob atenuação natural**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.14 n.2, 257-264, abr/jun 2009.

MOREIRA, C. A. **Geofísica aplicada no monitoramento de área de disposição de resíduos sólidos domiciliares**. Tese de doutorado. PPG Geociências e Meio Ambiente/ IGCE- UNESP- Rio Claro, 2009.

MOREIRA, C. A. HELENE, L. P. I.; CÔRTEZ, A. R. P. **Induced polarization (IP) applied in environmental diagnosis of the diesel contamination in highway accident**. Revista Geociencias Aplicadas Latinoamericanas, *no prelo*.

MULLIGAN, C.N.& YONG, R. N. **Natural attenuation of contaminated soils**. Environmental International; 30: 587–601, 2004.

MUSSET, A.E. & KHAN, M.A. **Looking into the Earth - An Introduction to Geological Geophysics**. Cambridge University Press, 2000.

NAUDET, V. & REVIL, A. **A sandbox experiment to investigate bacteria-mediated redox processes on self-potential signals**. Geophysical Research Letters Volume 32, 2005.

NEWELL, C. J; ACREE, S. D.; ROSS, R. R.; HULING, S. G. **Light Nonaqueous Phase Liquids**. Ground Water Issue. Environmental Protection Agency, EPA/540/S-95/500, pp. 28, 1995.

PANKOW, J.F. E CHERRY, J.A., **Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in Groundwater**. Waterloo Press, pp. 522, 1996.

PAULA E SILVA F. **Geologia de subsuperfície e hidroestratigrafia do Grupo Bauru no Estado de São Paulo**. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Rio Claro. 166 p., 2003.

PAULA E SILVA F., CHANG H. K. & CAETANO-CHANG M. R. **Perfis de referência do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo**. Revista Geociências, 22 (especial): 21-32. 2003.

PAULA E SILVA, F.; CHANG, H. K. & MARIA RITA CAETANO CHANG, M. R. **Estratigrafia de Subsuperfície do Grupo Bauru (K) no Estado De São Paulo**. Revista Brasileira de Geociências 35(1):77-88, março de 2005

QUEIROZ, P.I.B. **Um método numérico para análise de adensamento e transporte de contaminantes no solo** Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, Brasil; 2002.

RABUS, R.; HEIDER, J. **Initial reactions of anaerobic metabolism of alkylbenzenes in denitrifying and sulfate-reducing bacteria.** Archives of Microbiology, v. 170, p. 377-384, 1998.

ROBINSON, E. S. **Geoelectrical surveying.** In. **Basic Exploration Geophysics.** [S.l.]: John Wiley & Sons Inc., p. 445-498, 1988.

SAUCK, W.A. **A conceptual model for the geoelectrical response of LNAPL plumes in granular sediments.** Proceedings of the Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems _SAGEEP '98. Chicago, IL, 805–817, 1998.

SAUCK, W. A. **A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments** Journal of Applied Geophysics 44, 151–165, 2000.

SLATER, L. D. & LESMES, D. **IP interpretation in environmental investigations** GEOPHYSICS, VOL. 67, NO. 1 (); P. 77–88, january-february, 2002

SOARES, P. C.; LANDIM P. M. B.; FÚLFARO V. J. & SOBREIRO NETO A. F. **Ensaio de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru.** Revista Brasileira de Geociências, 10 (3): 177-185, 1980.

TELFORD, W. M. W.; GEDART, L. P.; SHERIFF, R. E. Applied Geophysics. London, UK: Cambridge University Press - Second Edition, 1990.

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

VAUDELET, P.; SCHMUTZ, M.; PESSEL, M.; FRANCESCHI, M.; GUÉRIN, R.; ATTEIA, O.; BLONDEL, A.; NGOMSEU, C.; GALAUP, S.; REJIBA, F.; BÉGASSAT, P. **Mapping of contaminant plumes with geoelectrical methods. A case study in urban context.** Journal of Applied Geophysics 75, 738–751, 2011.

WARD, S. H. **Resistivity and induced polarization methods. Investigations in Geophysics.** Geotechnical and Environmental Geophysics. Society of Exploration Geophysics, v. 1, n. 5, p. 147--198, 1990.

WEIDEMEIER, T.H.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J.; WILSON, J.T. **Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface.** New York: Wiley; 632pg, 1999.

WERKEMA, D. J.; ESTELLA A. ATEKWANA, E. A.; ANTHONY L. ENDRES, L. A.; WILLIAM, A. SAUCK, A. W.; DANIEL P. CASSIDY, D. P. **Investigating the geoelectrical response of hydrocarbon contamination undergoing biodegradation** GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS, VOL. 30, NO. 12, 2003.

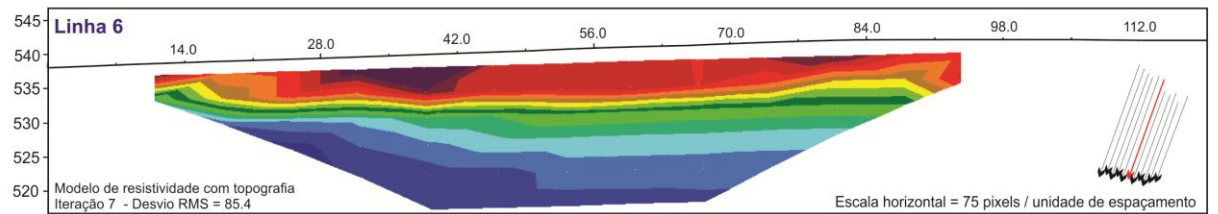
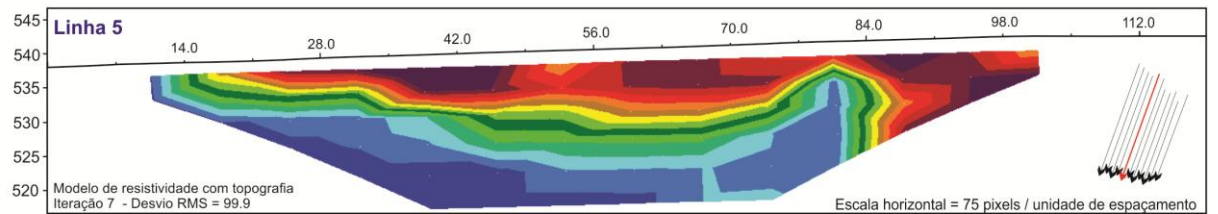
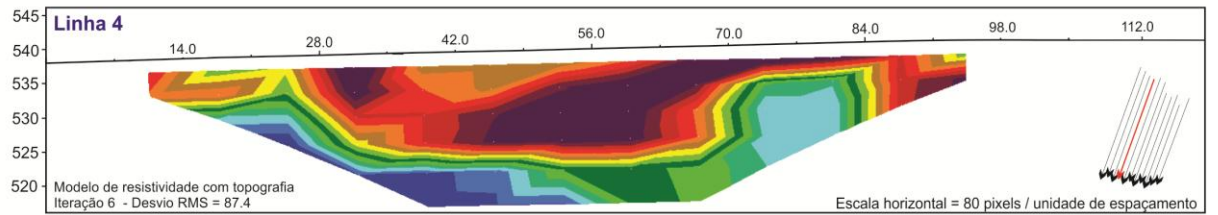
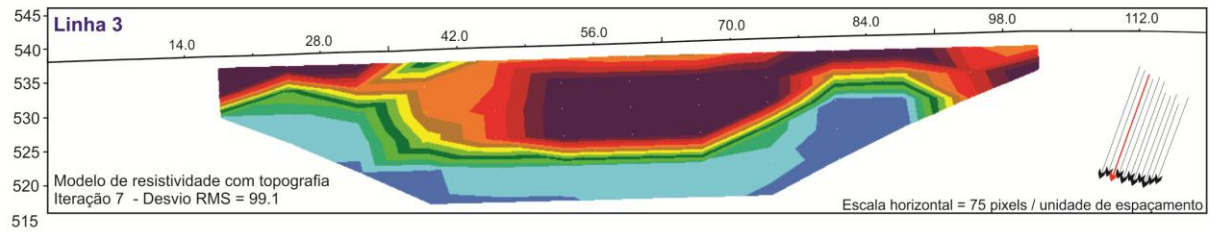
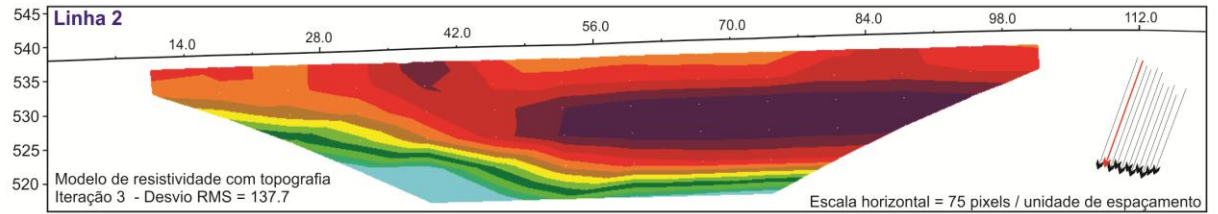
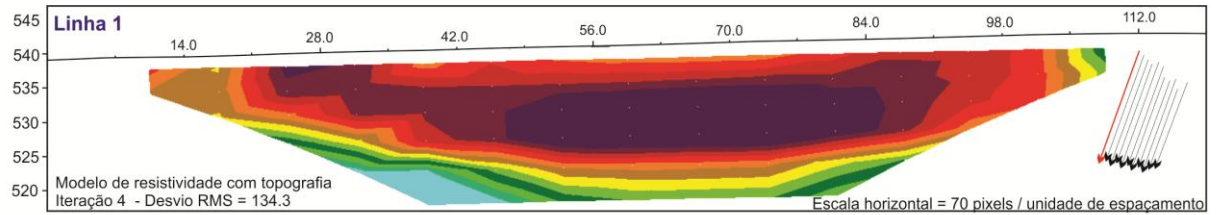
WILSON, S. C. & JONES, K. C. **Bioremediation of soils contaminated with Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs): a review.** Environmental Pollution Journal, vol. 81, p. 229-249, 1993.

ZHDANOV, M. S. **Direct Current and Induced Polarization Methods (Chapter 12).**In. **Geophysical. Electromagnetic Theory and Methods.** Volume 43, Ed. Elsevier.pg.493- 538, 2009.

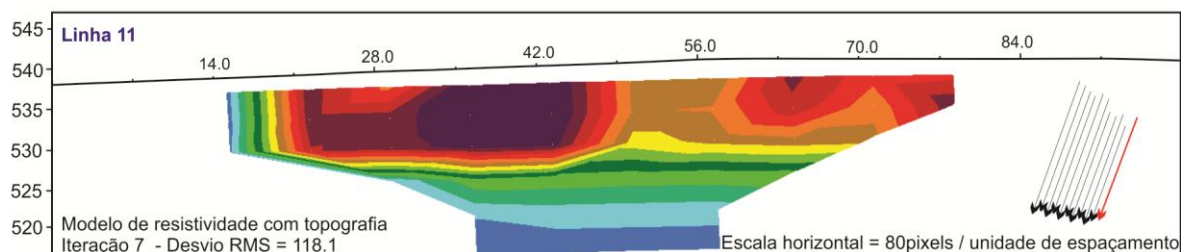
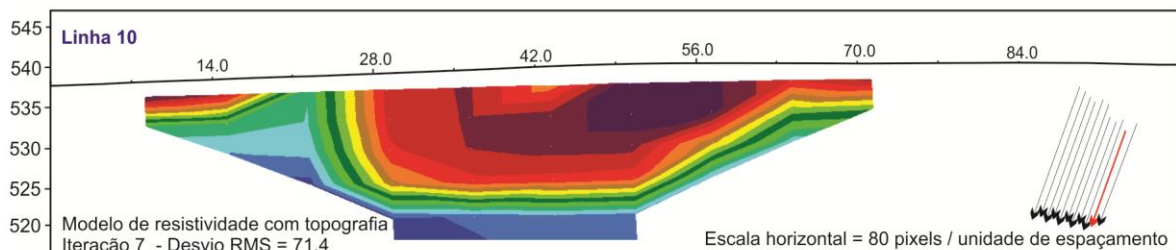
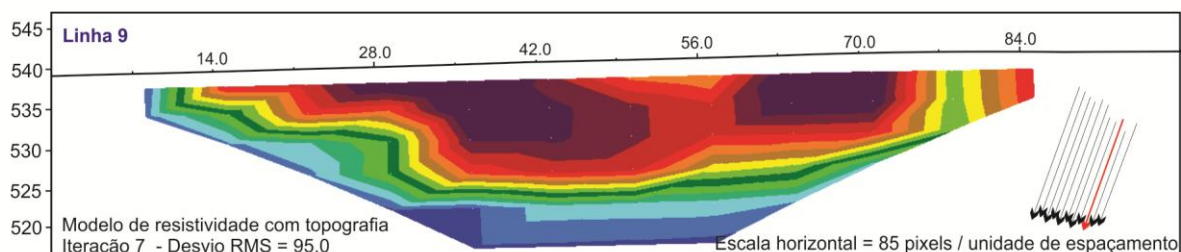
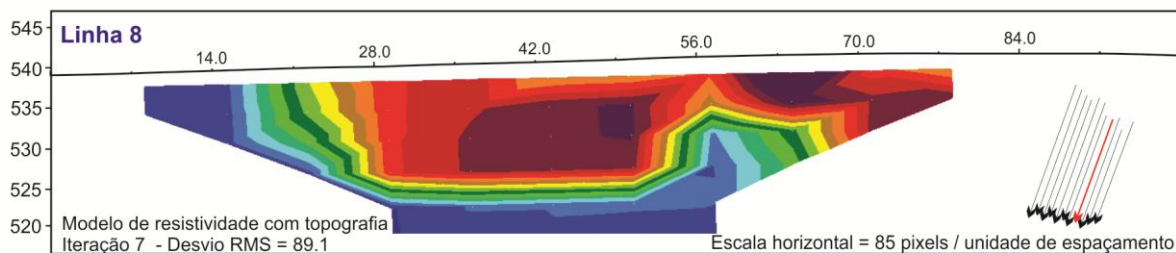
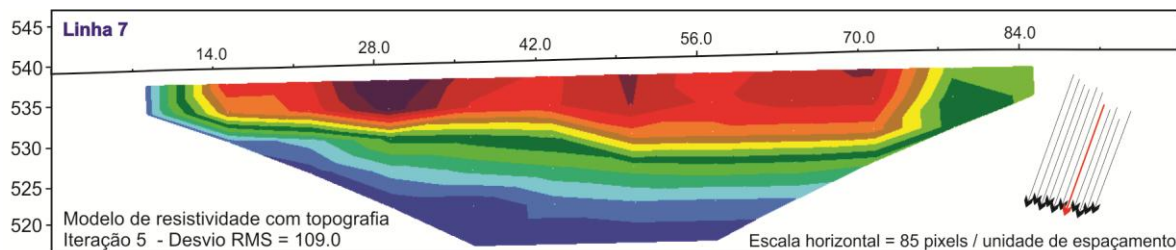
ZOGALA, B.; DUBIEL, R.; ZUBEREK, W. M.; RUSIN-ZOGALA, M.; STEININGER, M. **Geoelectrical investigation of oil contaminated soils in former underground fuel base: Borne Sulinowo, NW Poland** Environmental Geology Journal, 58:1–9, 2009.

APÊNDICE I

Modelos de Inversão 2D para Resistividade



Exagero vertical no modelo de seção = 0.7
Primeiro eletrodo = 0 m
Espaçamento entre eletrodos = 7 m



APÊNDICE II

Modelos de Inversão 2D para Cargabilidade

