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

Eduardo Augusto Froiman Carmona

Simulação experimental de sinais eletrocinéticos de potencial espontâneo em testes de bombeamento para caracterização de aquíferos

Dissertação de Mestrado em Geofísica

São Paulo

2021

Eduardo Augusto Froiman Carmona

Simulação experimental de sinais eletrocinéticos de potencial espontâneo em testes de bombeamento para caracterização de aquíferos

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Geofísica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Geofísica.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendonça

São Paulo

2021

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, Berta Froiman Carmona e Reinaldo Carmona Gonzalez e à minha avó, Mirian Goldberg, por todo amor, apoio e incentivo ao longo dos anos, principalmente nos períodos de maior dificuldade, sempre me impulsionando para conseguir ir mais longe. Agradeço também por todo investimento na minha educação e formação.

Ao meu orientador, professor doutor Carlos Mendonça por todo conhecimento e sabedoria transmitidos durante o mestrado.

À CAPES pelo financiamento deste projeto ao longo desses 2 anos de trabalhos.

A André Kowalski pelo auxílio na confecção das amostras e montagem do aparato experimental utilizados nesse projeto, além da disposição para ajudar com problemas pontuais e dúvidas relacionadas ao trabalho.

A Júlia Teodorak pelas contribuições tanto na idealização como na confecção de figuras utilizadas nesta dissertação.

A Iran Godoi pelo projeto e confecção do aparato experimental e suas ilustrações esquemáticas e disposição a ajudar em problemas eventuais que encontramos pelo caminho.

A Giovanni Moreira, pelo auxílio na serragem e preparação das amostras.

Finalmente a todos os professores, funcionários e colegas desta universidade que, durante esses anos de mestrado, me transmitiram seu conhecimento e experiência de alguma forma e contribuíram para minha formação.

Lista de Figuras

Figura 1. Ilustração do modelo de geobateria. No ânodo está representada a oxidação do ferro e no cátodo, a redução do oxigênio (adaptado de Castermant et al., 2008)
Figura 2. Modelos de biogeobaterias propostos por Revil et al. (2010) (adaptado). O modelo a) considera somente colônias de bactérias constituindo o corpo condutor, o modelo b) considera também a participação de um ou mais corpos metálicos. No último caso, a intensidade relativa do sinal é maior
Figura 3. Ilustração do potencial de membrana (Adaptado de Telford, 1990). As cargas negativas se movem livremente enquanto as positivas têm mobilidade restrita quando próximas às partículas de argila
Figura 4. a) Ilustração esquemática de um aquífero fraturado (adaptado de Lachassagne, 2008) b) Ampliação de uma fratura preenchida de água com fluxo no sentido indicado carregando os íons da camada difusa e gerando um potencial eletrocinético (adaptado de Masliyah & Bhattacherjee, 2006)
Figura 5. Ilustração esquemática da Dupla Camada Elétrica (E.D.L.). A camada mais próxima à superfície mineral (camada de Stern) fixa grande quantidade de contra-íons, a camada difusa, também apresenta concentração considerável destes, porém, com certo grau de mobilidade
Figura 6. Modelo de dupla camada elétrica na superfície de um grão mineral (a) e seu respectivo gráfico do potencial elétrico em função da distância (b). Ψ s é o potencial da superfície, ψ_d , o potencial de Stern (na prática tratado como potencial ζ) e ζ_2 é a posição teórica do potencial- ζ (adaptado de Masliyah & Bhattacherjee, 2006)
Figura 7. Esquema representativo do mecanismo gerador de potencial eletrocinético em um vão planar de abertura 2h (adaptado de Masliyah & Bhattacherjee, 2006). A corrente de arrasto (primária) carrega partículas ionizadas presentes na camada difusa da EDL originando uma corrente de condução em sentido contrário e, consequentemente, um potencial elétrico observável
Figura 8. Ilustração esquemática da equivalência entre a superfície específica total de uma amostra porosa (a) e a superfície geométrica total das paredes de uma amostra fraturada (b)
Figura 9. Ilustração esquemática do aparato experimental utilizado por Mendonça et al. (2012) (adaptada) para o estudo de diferentes fontes de sinal SP. Os retângulos na parte superior representam os barriletes preenchidos cada um com uma solução de resistividade elétrica diferente ($\rho_w e \rho_f$), M e N representam os eletrodos, e os objetos marcados de v1 a v5 representam as cinco válvulas presentes no equipamento

Figura 16. Componentes da célula utilizada nos experimentos. 1- Peça externa de resina da célula. 2- Amostra cilíndrica de quartzito envolta em PVC
Figura 17. Ilustração esquemática da posição dos barriletes depois dos passos 1 (a) e 5 (b) do roteiro de aquisição dos dados do Experimento 1
Figura 18. Resposta ideal esperada para o protocolo de aquisição de dados do Experimento 1. O degrau 1 representa as medidas realizadas antes de aplicada a função "null" do multímetro, o degrau 2 o nível inicial, o degrau 3 as medidas após o rebaixamento do barrilete móvel, e os subsequentes (4 a 7) representam cada um as medidas depois de cada elevação. As estrelas representam os pontos que delimitam os intervalos utilizados para o cálculo da média de cada patamar
Figura 19. Reta ideal esperada no Experimento 1. O ponto inicial para $\Delta h = 0$ coincidindo perfeitamente no (0,0) e cada ponto subsequente coincidindo com as diferenças de carga hidráulica em cada degrau. O parâmetro de acoplamento eletrocinético L pode ser obtido como sendo o coeficiente angular da reta, ou seja, $L = tan\theta$
Figura 20. Ilustração esquemática da posição dos barriletes depois dos passos 5 (a) e 6 (b) do roteiro de aquisição dos dados do Experimento 2
Figura 21. Resposta ideal esperada para o protocolo de aquisição de dados do Experimento 2. O degrau 1 representa as medidas realizadas antes de aplicada a função "null" do multímetro, o degrau 2 o nível inicial, o degrau 3 as medidas após o posicionamento do calço de madeira, o degrau 4 as medidas após o rebaixamento do barrilete móvel, e os subsequentes (5 a 8) representam cada um as medidas depois de cada elevação. As estrelas representam os pontos que delimitam os intervalos utilizados para o cálculo da média de cada patamar
Figura 22. Reta ideal esperada como resultado para o Experimento 2. Todos os pontos coincidindo com as diferenças de carga hidráulica em cada degrau e o ponto de zero-crossing (x) obtido através do prolongamento da reta (tracejado) coincidindo com o ponto (8,4;0). O parâmetro de acoplamento eletrocinético L pode ser obtido como sendo o coeficiente angular da reta, ou seja, $L = tan\theta$
Figura 23. Ilustração esquemática da posição dos barriletes depois dos passos 1 (a), 5 (b) e 7 (c) do roteiro de aquisição dos dados no Experimento 3
Figura 24. Resposta ideal esperada para o protocolo de aquisição de dados do Experimento 3. O degrau 1 representa as medidas realizadas antes de aplicada a função "null" do multímetro, o degrau 2 o nível inicial, o degrau 3 as medidas após o rebaixamento do barrilete móvel, e os subsequentes (4 a 7) representam as medidas depois de cada elevação. As estrelas representam os pontos que delimitam os intervalos utilizados para o cálculo da média de cada patamar 59
Figura 25. Reta ideal esperada como resultado para o Experimento 3. Todos os pontos coincidindo com as diferenças de carga hidráulica em cada degrau. De acordo com o protocolo de aquisição o sinal no nível inicial é registrado em 2 medições distintas (degraus 2 e 5 na Figura 22), então, idealmente, existem 2 pontos coincidentes em (0,0). O parâmetro de acoplamento

eletrocinético L pode ser obtido como sendo o coeficiente angular da reta, ou seja, $L = tan\theta$ 60

Figura 26. Gráfico do potencial em função do tempo referente ao Experimento 1. Cada ponto vermelho representa uma medida. As estrelas delimitam os intervalos utilizados para o cálculo Figura 27. Gráfico do potencial médio de cada degrau em função da diferença de carga hidráulica referente ao Experimento 1. A reta obtida foi ajustada através de uma regressão linear por mínimos quadrados com um coeficiente de correlação R²=0,99. O parâmetro de acoplamento Figura 28. Gráfico do potencial em função do tempo referente ao Experimento 2. Cada ponto vermelho representa uma medida. As estrelas delimitam os intervalos utilizados para o cálculo Figura 29. Gráfico do potencial médio de cada degrau em função da diferença de carga hidráulica referente ao Experimento 2. A reta obtida foi ajustada através de uma regressão linear por mínimos quadrados com um coeficiente de correlação $R^2=0.99$. O parâmetro de acoplamento eletrocinético L obtido foi de 6.5 + 0.1 mV.m⁻¹. O valor de Δh obtido pelo ponto de zero-Figura 30. Gráfico do potencial em função do tempo referente ao Experimento 1. Cada ponto vermelho representa uma medida. As estrelas delimitam os intervalos utilizados para o cálculo Figura 31. Gráfico do potencial médio de cada degrau em função da diferença de carga hidráulica referente ao Experimento 3. A reta obtida foi ajustada através de uma regressão linear por mínimos quadrados com um coeficiente de correlação R²=0,99. O parâmetro de acoplamento

Figura A 1. Modelo esquemático da primeira versão de uma célula experimental. 1 - peças d resina, 2 - tubo de plástico central, 3 - eletrodos, 4 - amostra porosa, 5 - membrana de plástic transparente	e 0
Figura A 2. Foto dos componentes separados de uma das células. 1 – peças de resina, 2 – lâmin	a
delgada de silicone, 3 – amostra porosa, 4 – membrana de plástico transparente, 5 – o-ring	;s
de borracha	1
Figura A 3. Foto da segunda proposta para contenção de vazamentos dentro da câmara utilizand silicone em gel. a) vista frontal, o silicone foi espalhado por toda essa superfície circula interna que entraria em contato com a amostra, b) vista lateral	o ır 2
Figura A 4. Foto das células montadas e fixadas no suporte metálico em cima da bancada d	0
laboratório	3

Figura A 5. Ilustração esquemática do arranjo experimental com o conjunto de células acoplado ao sistema de barriletes
Figura A 6. Placas de cerâmica utilizadas para a preparação das amostras
Figura A 7. Processo de serragem das placas de cerâmica. a) serra utilizada para preparação das amostras, b) processo de posicionamento da amostra usando um paquímetro para chegar à espessura desejada
Figura A 8. Amostras irregulares obtidas após a serragem e perfuração
Figura A 9. Processo de lixamento final das amostras

Lista de Tabelas

Tabela 1. Resultados do Experimento 1 depois da seleção dos interva	alos de cada degrau 62
Tabela 2. Resultados do Experimento 2 depois da seleção dos interva	alos de cada degrau 65
Tabela 3. Resultados do Experimento 3 depois da seleção dos interva	alos de cada degrau 68

Sumário

Agradecimentos	i
Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	
Resumo	
Abstract	
1. Introdução	
2. Fundamentos teóricos	
2.1 Potencial espontâneo e seus mecanismos geradores	
2.1.1 Potencial redox	
2.1.2 Potencial de junção líquida e potencial de membrana	
2.1.3 Potencial eletrocinético	
2.2 A dupla camada elétrica (EDL)	

2.2.1 O potencial-ζ	28
2.2.2 O comprimento Debye	29
2.3 Processos eletrocinéticos em vãos planares	30
2.4 Fluxos acoplados	32
2.5 Superfície específica e correspondência geométrica	33
3 Aplicações do método SP	35
3.1 Aspectos experimentais	35
3.2 Aspectos de campo - Levantamentos SP em poços	39
4. Experimentos em laboratório	44
4.1 Arranjo experimental	44
4.2 Propriedades da água e da amostra porosa	47
4.3 Experimento 1 – verificação da resposta eletrocinética	49
4.4 Experimento 2 – determinação de uma carga hidráulica inicial desconhecida	53
4.5 Experimento 3 – relação da polaridade do sinal com o sentido do fluxo	57
5. Resultados	61
5.1 Experimento 1	61
5.2 Experimento 2	64
5.3 Experimento 3	67
5.4 Cálculo dos valores para o potencial-ζ	70
6. Discussão	70
7. Conclusões	72
8. Referências bibliográficas	73
9. Apêndice A – Primeira versão do experimento	79
9.1 Aspectos constitutivos do aparato experimental	79
9.2 Preparação de amostras	85
9.3 Razões pelas quais não foi possível prosseguir com a versão inicial	89
10. Apêndice B – Códigos em MATLAB utilizados para o processamento dos dados	91

Resumo

O potencial espontâneo (self-potential, SP) é um método geofísico passivo que mede potenciais elétricos naturalmente gerados no substrato terrestre. Apesar de não ser frequentemente usado em estudos em poços para prospecção de recursos hídricos, esse método pode fornecer informações importantes sobre o fluxo de água subterrânea, uma vez que é sensível ao sentido e magnitude do fluxo e às propriedades químicas, tanto da interface água-mineral, quanto da água de poro. Um estudo recente utilizou levantamentos SP durante um teste de bombeamento sugerindo a possibilidade de se inferir a pressão hidráulica à qual cada uma das fraturas que interceptam o poço está submetida. Isso foi realizado comparando a resposta do sinal SP antes e ao longo da recuperação do nível d'água após seu rebaixamento. O estudo também foi capaz de determinar quais fraturas contribuiriam para o fluxo de água e o sentido de fluxo (entrada ou saída considerando um referencial no poco). No presente trabalho, foram realizados três experimentos em laboratório para verificar alguns dos resultados obtidos nesse estudo de campo, mais especificamente: se é possível observar uma resposta SP associada ao fluxo de água através de uma amostra de rocha; se o sinal medido possui uma relação linear com o gradiente hidráulico entre as duas extremidades do sistema; e se a polaridade do sinal determina a direção do fluxo. Os experimentos consistem em dois barriletes preenchidos com água, cada um conectado a uma extremidade de uma amostra de quartzito. Um dos barriletes foi colocado em uma plataforma móvel de forma que fosse possível incorporar diferentes gradientes hidráulicos entre eles, cada um gerando um potencial elétrico de valor proporcional. O Experimento 1 mostrou que foi possível observar uma resposta eletrocinética e o parâmetro de acoplamento eletrocinético (L) obtido foi de $6,6 \pm 0,1$ mV.m⁻¹. No Experimento 2 foi obtido um parâmetro similar ($6,5 \pm 0,1$ mV.m⁻¹), e foi capaz de inferir a diferença de carga hidráulica entre as duas extremidades do sistema por meio de sinais SP. A diferença de carga hidráulica inicial aplicada foi de $8,4 \pm 0,1$ cm e o resultado do experimento foi de 8,53 cm, uma diferença de 0,13 cm ou 1,55%, na margem do erro experimental. O Experimento 3 mostrou que a polaridade do sinal está diretamente relacionada à direção do fluxo, e quando o sentido do fluxo muda, o mesmo ocorre com a polaridade do potencial medido. Devido a uma pequena diferença entre as condutividades elétricas das águas dos dois barriletes, e um protocolo de aquisição de dados diferente, o Experimento 3 apresentou um parâmetro L um pouco maior com relação aos experimentos anteriores, 7,5 \pm 0,1 mV.m⁻¹. Os experimentos em

laboratórios confirmam, assim, a possibilidade em se usar o monitoramento da variação do sinal SP em testes de poço visando a caracterização do fluxo em fraturas e, mais importante, objetivando a determinação da carga hidráulica à qual as fraturas estão submetidas.

Palavras-chave: geofísica aplicada, hidrogeofísica, potencial espontâneo

Abstract

Self-potential (SP) is a passive geophysical method that measures electrical potentials naturally generated underground. Despite not often used in borehole studies for water resources prospection, this method can provide valuable information about groundwater flow, since it is sensitive to water flow direction, water-mineral interface properties, and pore water chemical properties. A recent study used SP loggings during a pumping test to infer the hydraulic pressure to which each of the fractures intercepting the borehole were subjected. This was achieved by comparing the SP response before and during the water head recovery. The study was also able to determine which fractures mostly contribute to water flow as well as their flow direction (inflow/outflow at the borehole referential). We performed, under laboratory conditions, 3 experiments to verify some of the results obtained from these field studies, more specifically: whether it is possible to observe a SP response associated with water flow through a rock sample, whether the measured signal follows a linear relationship with the hydraulic gradient between the two ends of the system, and whether the polarity of the signal is related to the direction of the flow. The experiments consisted in two water-filled kegs, each connected to one end of a quartzite sample. One of the kegs was placed on a mobile platform so it was possible to incorporate different hydraulic gradients between them, each generating a proportional electric potential. Experiment 1 showed it was possible to observe an electrokinetic response and the eletrokinetic coupling parameter (L) obtained was $6.6 + 0.1 \text{ mV}.\text{m}^{-1}$; experiment 2 presented a similar value for L (6.5 + 0,1 mV.m⁻¹) and was able to infer the hydraulic head difference between the two ends of the system through SP signals. The initial hydraulic head difference applied was $8,4 \pm 0,1$ cm and the experiment result was 8,53 cm, a difference of 0,13 cm or 1,55%; experiment 3 showed that the polarity of the signal is directly related to the direction of the flow, when the direction of the flow

changes, so does the polarity of the measured potential. Due to a small difference between the electrical conductivities of the waters of the two barrels, and a different data acquisition protocol, experiment 3 presented an L parameter a little higher compared to the previous experiments, 7.5 \pm 0,1 mV.m⁻¹.

Keywords: applied geophysics, hydrogeophysics, self-potential

1. Introdução

A Geofísica Aplicada tem como objetivo, através de métodos que se utilizam princípios da Física e das propriedades físicas dos materiais geológicos, investigar de forma específica, feições rasas que existem na crosta terrestre, dentre elas: falhas geológicas, depósitos minerais, aquíferos, entre outras. Essas investigações são de suma relevância para diversas áreas de aplicação, tais como construção civil e exploração de recursos minerais (Parasnis, 1997). A necessidade de exploração de recursos minerais, por exemplo, existe desde os primórdios da humanidade e é de crucial importância o aprimoramento das capacidades exploratórias para atender à crescente demanda por esses recursos. Neste cenário, a geofísica se destaca pela capacidade de, com menor custo, cobrir grandes áreas com a finalidade de encontrar locais promissores para posterior estudo de detalhe com métodos diretos de investigação, sondagens e perfuração de poços em particular.

A combinação de procedimentos e métodos para o estudo dos recursos hídricos subterrâneos definiu um novo campo de estudo, denominado *hidrogeofísica*, que aborda problemas diversos, tais como caracterização hidrogeológica de bacias hidrográficas, prospecção de recursos hídricos, monitoramento de aterros sanitários e plumas de contaminação, mapeamento do substrato visando delimitar unidades com potencial aquífero, entre outras (Rubin e Hubbard, 2006). A hidrogeofísica conta com uma grande variedade de métodos geofísicos de investigação, tais como: potencial espontâneo, eletrorresistividade, polarização induzida, GPR (*Ground Penetrating Radar*), CSEM (*Controlled-Source Electromagnetic*), sísmica rasa e perfilagem geofísica de poços (Rubin e Hubbard, 2006). A sísmica rasa é utilizada quando existe contraste na velocidade de propagação das ondas sísmicas e pode fornecer informações importantes sobre a estratigrafia do substrato e profundidade do topo rochoso. Pugin et al. (2009) utilizaram perfis de sísmica de

reflexão para identificar locais adequados para a exploração de água subterrânea, obtendo sucesso em duas regiões onde o método foi aplicado. Os métodos geoelétricos são aplicados quando existe contraste das propriedades elétricas do meio. A eletrorresistividade permite o mapeamento da distribuição espacial das propriedades resistivas do substrato, sendo uma excelente ferramenta para estudar contrastes dessas propriedades em uma determinada região. Analogamente, a polarização induzida é capaz de mapear a distribuição espacial da cargabilidade do meio (capacidade de temporariamente armazenar carga elétrica após a passagem de corrente no meio), podendo ser aplicada isoladamente ou juntamente com a eletrorresistividade (Rubin e Hubbard, 2006).

Aplicações dos métodos geoelétricos em hidrogeofísica envolvem o monitoramento de aquíferos sujeitos a contaminações com utilização de tomografia de resistividade elétrica para mapear área contaminada por chorume (Moreira et al., 2017); levantamentos IP (polarização induzida) e AEM (airborne electromagnetics) para diferenciar aquíferos contendo água salgada de camadas argilosas (Viezzoli et al., 2016). O método GPR (ground penetrating radar) baseia-se na reflexão de ondas eletromagnéticas (frequências entre 10 e 2.500 Hz), fornecendo alta resolução para a estruturação das feições rasas e propriedades dos materiais que diretamente condicionam o fluxo de água subterrânea (Rubin e Hubbard, 2006). Travassos & Menezes (2004) aplicaram o método para exploração de água subterrânea em terrenos cristalinos identificando a zona saturada como uma área de atenuação e inversão da polaridade da onda refletida. O método CSEM (controlled source electromagnetics), por outro lado, baseia-se nos princípios da indução eletromagnética permitindo investigações mais profundas. O CSEM é sensível à condutividade elétrica fornecendo, porém, uma profundidade de investigação maior do que o GPR e uma resolução superior à da eletrorresistividade, podendo ser aplicado em diversas investigações hidrogeofísicas (Rubin e Hubbard, 2006). Leite et al. (2018) utilizaram levantamentos EM no domínio do tempo (TDEM) e Sondagens Elétricas Verticais (SEVs) na prospecção de água subterrânea. Foram realizadas também inversões conjuntas, uma vez que as SEVs contribuem com informações mais rasas enquanto o TDEM investiga porções em maior profundidade. Os resultados das inversões foram interpretados com base em informações de poços, e os resultados foram promissores tanto para locais com aquífero fraturado quanto para aquíferos sedimentares, com indicação de locais alternativos para exploração de água na região.

O potencial espontâneo é um método passivo, pois baseia-se no registro de potenciais elétricos resultantes de processos naturais que ocorrem no substrato terrestre. Nos estudos de

hidrogeofísica o potencial elétrico gerado pelo fluxo da água subterrânea em meios porosos (potencial de origem eletrocinética) fornece informações importantes sobre a magnitude, direção e sentido do fluxo natural de água subterrânea. O potencial eletrocinético é condicionado pelo fluxo da água, mas sensível também às propriedades químicas da água e da interface mineral que compõe o meio poroso (Revil et al., 2012). Isso se deve ao fato do fluxo de água através de um meio poroso granular ou fissural ser capaz de carregar íons dissolvidos, alterando o campo elétrico local. Tal como descrito por Sill (1983), os fluxos de água e de carga ocorrem de forma acoplada, existindo uma relação direta entre a intensidade, direção e sentido do fluxo primário (no caso, a água no meio poroso) e o fluxo secundário (íons dissolvidos na água), mantendo uma relação de linearidade entre os campos de pressão (campo primário) e elétrico (campo secundário) que define o parâmetro de acoplamento eletrocinético. Este parâmetro dimensiona os regimes de fluxo que ocorrem de forma acoplada, um obedecendo a Lei de Darcy (fluxo primário), o outro obedecendo a Lei de Ohm (fluxo secundário). Experimentalmente, o parâmetro de acoplamento eletrocinético pode ser obtido a partir do coeficiente angular da reta que relaciona o potencial medido em função da diferença de carga hidráulica que gera o fluxo (Sill, 1983).

Um dos principais avanços do método SP na hidrogeofísica decorreu do avanço na formulação teórica para interpretar os sinais medidos com base no modelo de fluxos acoplados que, como tal, permite inferências sobre o fluxo da água subterrânea de forma indireta, não invasiva. Essa formulação foi introduzida por Sill (1983) e serviu como base para diversos estudos. Titov et al. (2005) utilizaram um modelo numérico para reproduzir colunas d'água e sinais de potencial espontâneo experimentais associados a um teste de bombeamento em um aquífero livre. Os resultados mostram uma relação praticamente linear entre o nível d'água e o sinal elétrico medido em superfície, mostrando que o nível d'água pode ser inferido através de medidas geofísicas indiretas. Revil et al. (2007) estudaram aplicações na zona vadosa com simulações numéricas de experimentos de drenagem e embibição para demonstrar que o parâmetro de acoplamento eletrocinético depende não apenas da saturação, mas também das propriedades do material e do histórico de saturação. Também para fluxos em meios insaturados, Linde et al. (2007) utilizaram o conceito de "correntes de convecção", intrínseco à teoria dos fluxos acoplados, para determinar a velocidade do fluido de poro e previsão da amplitude dos sinais SP com estudos numérica. Kuwano et al. (2006, 2007) estudaram sinais eletrocinéticos em fluxos turbulentos, demonstrando a influência mecânica do número de Reynolds nos sinais obtidos de fluxos em

diferentes estados. Uma abordagem de interpretação não utilizando a teoria de fluxos acoplados foi introduzida por Fournier (1989) ao propor um método para mapear a profundidade do lençol freático de um aquífero representando a interface do aquífero livre por uma camada eletrificada. Essa abordagem foi aplicada por diversos autores. Birch (1993, 1998) a utilizou para mapear a superfície do aquífero freático em diferentes ambientes, inclusive em simulações numéricas, obtendo resultados satisfatórios em geral, exceto para modelos com diferentes parâmetros de acoplamento eletrocinético em meios mais complexos. Aubert e Atangana (1996) desenvolveram um modelo de superfície que representa ao mesmo tempo, uma superfície equipotencial para o potencial elétrico SP e a interface entre as zonas saturada e insaturada, sendo possível estimar a profundidade dessa interface. Rizzo et al. (2004) utilizaram o conceito de rede de eletrodos para mapear o fluxo de água em subsuperfície. Essa metodologia possibilitou a visualização de caminhos preferenciais de fluxo durante testes de bombeamento, sendo possível também uma abordagem quantitativa para obtenção da condutividade hidráulica nas vizinhanças de um poço.

Na perfilagem de poços, o método SP é um dos métodos geofísicos mais antigos, sendo tradicionalmente aplicado ao estudo de poços para a exploração de hidrocarbonetos, especialmente com o intuito de distinguir camadas compostas por arenito e folhelho para delimitar os reservatórios de petróleo e gás. No contexto da exploração de hidrocarbonetos, a principal fonte de sinal SP decorre da diferença de potencial eletroquímico entre a água de poro das formações e a água que compõe a lama de perfuração ("filtrado da lama") que preenche o poço (Vereecken et al., 2006). O termo "formação" é utilizado na perfilagem geofísica como termo genérico para descrever a unidade geológica interceptada pelo poço. Embora já consolidadas na indústria do petróleo, as aplicações da perfilagem de poço em hidrogeofísica podem ser consideradas ainda incipientes. Mendonça et al. (2012) apontam alguns fatores que podem ter comprometido a difusão da perfilagem SP nesses estudos, o principal deles decorrendo da baixa magnitude do sinal esperado muito depois da perfuração dos poços. Em poços de petróleo a perfilagem é feita logo após a perfuração, quando ainda existe um forte gradiente de concentração entre as águas do poço e da formação, o que gera um potencial elétrico com magnitude de dezenas de mV (40 mV ou mais). Para poços envelhecidos, normalmente com baixo ou nenhum gradiente de concentração, esse potencial praticamente se reduz ao limiar do ruído utilizando sondas convencionais que utilizam eletrodos metálicos, Kowalski et al. (2021) procurou contornar esse problema, utilizando sondas com eletrodos de Pb-PbCl (chumbo revestido por cloreto de chumbo), o revestimento sendo

obtido com o tratamento da superfície metálica com uma solução de hipoclorito de sódio. Tal como observado experimentalmente, o revestimento da superfície metálica impede a geração de potenciais espúrios de origem galvânica permitindo a observação de potenciais elétricos com menor amplitude.

Com o objetivo de inferir a altura da coluna d'água a que as fraturas de um poço estão submetidas e determinar se o aquífero associado é livre ou confinado, Kowalski et al. (2021) ilustra a aplicação do método do potencial espontâneo em um teste de bombeamento de poço em terreno cristalino fraturado. As fraturas foram mapeadas previamente com a utilização de uma sonda de imageamento óptico (OPTV - optical televiewer) e, durante o teste de bombeamento, pôde-se determinar quais delas contribuíram para o fluxo de água e o sentido do fluxo através de cada uma: do aquífero para o poco ou o contrário e estimar a carga hidráulica do aquífero. Isso é possível devido à relação entre o gradiente hidráulico a qual uma fratura está submetida e o sinal de potencial eletrocinético que o fluxo através dela gera. A intensidade desse sinal é diretamente proporcional ao gradiente hidráulico e sua polaridade indica o sentido do fluxo, dessa forma o ponto de inversão da polaridade (potencial nulo) determina a carga hidráulica na outra extremidade da fratura (aquífero). Embora métodos de investigação indireta, como medidas geofísicas, sejam limitadas para quantificar parâmetros hidráulicos (Day-Lewis et al., 2017), investigações com potencial espontâneo podem ser vantajosas quando comparadas com métodos de investigação direta, principalmente devido ao tempo necessário para aquisição dos dados ser muito menor (Kowalski et al., 2021).

Um dos problemas em simular fraturas em laboratório está relacionado com as dimensões da estrutura desta feição. Em um primeiro momento deste projeto, foi concebida uma célula com uma lâmina delgada de amostra encapsulada para simular uma fratura com suas dimensões factuais. Contudo, nesse caso, a célula se mostrou instável com relação à sua capacidade de vedação. Era necessário aplicar uma quantidade considerável de força para fixar a amostra dentro da célula de forma a evitar possíveis vazamentos, mas, como essa amostra era muito fina, qualquer quantidade mínima de pressão já era suficiente para provocar fraturas em seu corpo. Além disso, uma segunda questão importante abordada durante a reformulação do aparato experimental foi a quantidade de carga elétrica presente na dupla camada elétrica da amostra. Por se tratar de uma lâmina muito fina, sua superfície específica (área total que fica em contato com o fluido de poro) era muito pequena, e como é nesta superfície que ocorre do acúmulo de cargas que origina o

potencial eletrocinético, consequentemente, o sinal gerado apresentava uma ordem de poucos milivolts, dentro da faixa do ruído observacional. Estes problemas foram contornados através do conceito de meio equivalente. Foi idealizado um novo sistema utilizando cilindros mais robustos de amostras em células, com volume suficiente para suportar a pressão exercida pelas partes externas da célula durante o processo de vedação e com superfície específica suficiente para gerar um potencial eletrocinético observável.

Este trabalho tem como objetivos demonstrar a factibilidade de realizar uma simulação de uma fratura através de um meio poroso de superfície específica equivalente, avaliar se é possível observar sinais relacionados ao fluxo de água através desse meio poroso, verificar se o sinal medido apresenta uma relação de linearidade com o gradiente hidráulico presente entre as extremidades da amostra, e se o ponto de inversão da polaridade do sinal de potencial eletrocinético medido determina a carga hidráulica a qual o sistema está submetido. Os resultados obtidos em laboratório foram comparados com resultados obtidos em um poço presente no sítio controlado do IAG-USP. Um segundo escopo deste projeto é estudar a viabilidade da construção de uma sonda de baixo custo com uso de microprocessadores para realização dessas medidas, de forma a tornar a aplicação do método mais acessível sem comprometer sua confiabilidade.

A organização desse trabalho se dá da seguinte forma: o Capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos com ênfase na dupla camada elétrica e origem do potencial eletrocinético; o Capítulo 3 apresenta aplicações do método tanto em aspectos experimentais quanto em campo; o Capítulo 4 apresenta a proposta do experimento, o arranjo experimental utilizado nos três experimentos, e seus respectivos protocolos de aquisição de dados; o Capítulo 5 apresenta os resultados; o Capítulo 6 apresenta a discussão dos resultados, assim como interpretações decorrentes dos experimentos.

2. Fundamentos teóricos

Neste capítulo serão abordados os fundamentos teóricos necessários para o desenvolvimento deste trabalho: os mecanismos geradores de potencial espontâneo, bem como os fenômenos envolvidos, modelos conceituais e ferramentas matemáticas necessárias para seu entendimento. Será apresentada uma visão geral da teoria com ênfase aos conceitos de maior relevância para a

realização dos experimentos e interpretação dos resultados, a saber: a origem do potencial eletrocinético, a estruturação da dupla camada elétrica e suas propriedades, e a teoria dos fluxos acoplados.

2.1 Potencial espontâneo e seus mecanismos geradores

2.1.1 Potencial redox

O potencial espontâneo redox origina-se de processos que envolvem reações químicas de oxirredução, com fluxo acoplados de elétrons por condução eletrônica em minerais condutivos e fluxo de íons no meio encaixante. Reações de oxirredução afetam a valência de elementos envolvidos; o número de valência diminui para o elemento oxidante e aumenta para o elemento redutor (Bockris & Reddy, 1997). Essa troca de cargas e transferência de elétrons em um meio condutor gera um potencial elétrico observável que pode ser medido em superfície. Sato & Mooney (1960) introduziram o conceito de "geobateria" para explicar o fenômeno, suas variáveis e os processos envolvidos. Este modelo considera corpos mineralizados com boa condução eletrônica, tais como minerais sulfetados e grafita. O modelo de geobateria baseia-se em representar esses corpos, em condições apropriadas, como uma célula galvânica, análoga a uma bateria. Uma parte do corpo está situada em um meio oxidante próximo à superfície, e a outra em um meio redutor, em profundidade. A porção do corpo mineralizado próxima da superfície funciona como fonte de elétrons (cátodo), provendo elétrons ao meio encaixante, sua porção inferior funciona como sorvedouro de elétrons (ânodo), recebendo elétrons de sua vizinhança. O potencial redox funciona, então, como campo primário que acarreta o fluxo de elétrons ao longo do condutor. Na geração do potencial secundário (potencial elétrico, ou SP) a porção superior atua como um polo negativo de corrente (convergência de cargas positivas) e sua porção inferior, como polo negativo. A representação dos processos envolvidos é ilustrada na Figura 1. Deve-se ressaltar que o potencial secundário (potencial elétrico) apenas existe quando o gradiente de potencial redox é conectado por um corpo que possibilite a condução eletrônica.



Figura 1. Ilustração do modelo de geobateria. No ânodo está representada a oxidação do ferro e no cátodo, a redução do oxigênio (adaptado de Castermant et al., 2008)

Uma formulação matemática para o modelo de geobateria, considerando processos eletroquímicos de transferência de elétrons na interface sólido-líquido, foi desenvolvida por Stoll et al. (1995) e aplicada em problemas geofísicos por Bigalke and Grabner (1997). O modelo desenvolvido nesses trabalhos tem sido denominado "*modelo do eletrodo inerte*" ou modelo BSG (Bigalke, Stoll e Grabner), em referência a um trabalho preliminar por eles desenvolvido (Mendonça, 2008). Neste modelo, a corrente elétrica no interior do corpo é sustentada por reações que ocorrem nas extremidades do elemento condutor, não necessariamente alterando as propriedades do mineral condutor. Apesar dessa simplificação, o modelo BSG representa satisfatoriamente processos que envolvem a oxidação da massa mineral, tal como demonstrado experimentalmente pela corrosão de uma barra de ferro (Castermant et al., 2008).

Mendonça (2008) desenvolveu uma formulação por diferenças finitas para o cálculo do potencial secundário associado ao modelo BSG em meios com variação 2D de condutividade e diferentes regimes de potencial redox. Nessa formulação a subsuperfície é representada por uma malha de prismas justapostos de condutividade variável e valores discretos de potencial elétrico são atribuídos aos seus nós. Termos com fontes de corrente, tais como previstos no modelo BSG, são calculados na interface do corpo condutor e o potencial elétrico de cada nó da malha é obtido através da resolução de um sistema linear. Este cálculo pode ser otimizado devido ao fato de que poucos pontos da malha (normalmente na superfície do condutor) são efetivamente medidos e a ordem do sistema linear a ser resolvido é reduzida considerando a resposta do modelo para fontes de correntes unitárias situadas nos pontos de observação, genericamente consideradas como sendo funções de Green para o problema em questão.

O modelo BSG baseia-se nas equações de Maxwell no regime quasi-estático para determinar a densidade de corrente elétrica na interface do meio com condução eletrônica. A densidade de corrente é dada (Stoll et al., 1995; Bigalke e Grabner, 1997) de acordo com a equação 1:

$$j_s = j_0 \frac{nF}{RT} (V_e - V_{h,i} - V_i),$$
(1)

sendo j_0 a densidade de corrente de troca na superfície do corpo metálico (A.m⁻²), *n*, o número de equivalentes molares transferido durante a reação de troca entre o condutor eletrônico e o meio em que está inserido, *F*, a constante de Faraday (9,65.10⁴ C.mol⁻¹), *R*, a constante dos gases (8,31 J.K⁻ 1.mol⁻¹), *T*, a temperatura (K), *V_e*, o potencial do eletrodo (V), *V_{h,i}*, o potencial redox da célula e *V_i*, o potencial elétrico da i-ésima interface (V). O potencial do condutor, considerando um corpo muito condutivo, pode ser considerado como constante definindo uma equipotencial em sua interface. O termo de densidade de corrente *j_s* é nulo em qualquer posição exceto na superfície do corpo metálico.

A equação 2 fornece o termo de fonte da densidade de corrente j_s . Multiplicando esse termo pela área de um círculo de raio r (m) obtém-se o termo de corrente i (A) para uma amostra cilíndrica cuja seção seja o círculo descrito:

$$i = j_s \pi r^2. \tag{2}$$

Pela Lei de Ohm, o potencial elétrico V (V) dessa amostra cilíndrica pode ser obtido multiplicando o termo de corrente pela resistência $R_e(\Omega)$, dessa forma, obtém-se a equação 3:

$$V = R_e \pi r^2 j_0 \frac{nF}{RT} (V_e - V_{h,i} - V_i).$$
(3)

Como se trata de apenas uma interface, $V_i = V$ e $V_{h,i} = V$. Reescrevendo $R_e \pi r^2 j_0 \frac{nF}{RT} = C$, chegase na equação 4:

$$V = \frac{c}{c+1}(V_e - V_h) \quad , \tag{4}$$

mostrando que o potencial elétrico de origem redox é função da diferença entre os potenciais redox $(V_{h,i})$ e potencial de eletrodo V_e . O potencial de eletrodo depende da condutividade do elemento condutor, mas também da condutividade do meio que o circunda.

O mecanismo do potencial redox é muito comum em ambientes contendo minerais com condução eletrônica (sulfetos, grafita, magnetita) e conexão textural adequada que permita o fluxo de corrente (Castermant et al., 2008). Em contextos hidrogeológicos, este potencial pode ocorrer nas bordas de uma pluma de contaminação contendo compostos orgânicos (Naudet et al., 2003). Nesses casos, a anomalia negativa gerada pelo potencial redox pode ser da ordem de centenas de milivolts, enquanto no modelo BSG são da ordem de dezenas de milivolts, possibilitando identificar a fonte de origem do potencial. Revil et al. (2010) idealizaram um modelo de "biogeobateria", relacionando processos biogeoquímicos e sinais de potencial espontâneo observados através da geofísica. Neste modelo, eles explicam as duas principais contribuições eletroquímicas oriundas de áreas contaminadas, cada uma associada ao gradiente de atividade de um transportador de carga: elétrons e íons. No primeiro caso, as bactérias presentes realizam o papel de um catalisador, diminuindo a energia de ativação necessária para as reações químicas entre os elementos oxidantes e redutores, intermediando a troca de elétrons, com filamentos bacterianos constituídos com capacidade de condução eletrônica servindo como meio de transporte. O modelo de biogeobateria prescreve dois mecanismos de transferência de elétrons nas vizinhanças de uma pluma de contaminação: um deles considerando somente a presença do contaminante e das bactérias, e outro considerando também a presença minerais granulares com condução eletrônica que facilitariam a passagem de corrente. No ânodo da biogeobateria a atividade bacteriana oxida a matéria orgânica do meio, os elétrons livres gerados canalizados por redes com filamentos e minerais condutivos até níveis mais superficiais onde ocorre a redução do oxigênio, ou outro receptor potencial de elétrons (nitrato dissolvido na água, por exemplo). Esses dois modelos estão representados na Figura 2.



Figura 2. Modelos de biogeobaterias propostos por Revil et al. (2010) (adaptado). O modelo a) considera somente colônias de bactérias constituindo o corpo condutor, o modelo b) considera também a participação de um ou mais corpos metálicos. No último caso, a intensidade relativa do sinal é maior

2.1.2 Potencial de junção líquida e potencial de membrana

Este tipo de potencial é gerado quando, em um determinado volume, existe uma distribuição não uniforme das cargas na solução eletrolítica devido a um gradiente de atividade iônica e essas cargas possuem contraste de mobilidade. Como uma das regiões tem maior concentração de cargas, o sistema tende a voltar ao equilíbrio por difusão, ocasionando assim, um fluxo dessas

cargas no sentido da região de maior concentração para a região de menor concentração, dando origem a um potencial elétrico observável. Em situação de poço, a diferença de potencial (V) gerada pode ser obtida (Bockris e Reddy, 1998) pela equação de Planck-Henderson (equação 5),

$$\Delta V = -\frac{RT}{F} \sum_{i} \frac{t_i}{z_i} \log(\frac{a_{i,1}}{a_{i,2}}), \tag{5}$$

sendo R = 8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹ a constante dos gases, T a temperatura (K), F = 96485 C.mol⁻¹ é a constante de Faraday, $a_{i,1} e a_{i,2}$ são as atividades da iésima espécie iônica nas posições 1 e 2 respectivamente, z_i é sua valência e t_i o número microscópico de transporte de Hittorf. Este número expressa a fração da corrente elétrica transportada por cada espécie iônica. No contexto da perfilagem de poços, as posições 1 e 2 respectivamente representam as concentrações da água de formação e a água no interior do poço.

Para a interpretação de dados de poços, suposições adicionais são necessárias com base na equação 5. A água de poço é considera como sendo uma solução binária (1:1), como tal contendo apenas um tipo de sal dissolvido (geralmente NaCl), cada íon com valência unitária. Outra simplificação assume que o número de transporte do cátion é nulo por causa da adsorção seletiva de cargas positivas na superfície do mineral que geralmente é negativa. Assumindo soluções diluídas, condição que se aplica à maioria dos estudos de poço, pode-se considerar que a razão das atividades iônicas pode ser aproximada pela razão das condutividades (Revil, 1999) ou, de forma análoga, pela razão das resistividades. Dessa forma a equação 5 pode ser simplificada para a equação 6:

$$\Delta V = -\frac{RT}{F} \log(\frac{\rho_2}{\rho_1}),\tag{6}$$

sendo $\rho_1 e \rho_2$, respectivamente, as resistividades elétricas (Ω .m) da solução nas posições 1 e 2. Considerando que, para soluções diluídas, a resistividade está linearmente relacionada à concentração iônica, pode-se reescrever a equação 6 como a equação 7:

$$\Delta V = -\frac{RT}{F} \log(\frac{c_2}{c_1}),\tag{7}$$

sendo c_1 e c_2 as concentrações iônicas (mol.L⁻¹) nos meios 1 e 2 respectivamente. A equação 7 pode ser considerada como sendo a mais utilizada para interpretação de dados de potencial espontâneo oriundos de frentes de concentração (Telford et al., 1990).

Um fenômeno similar, conhecido como potencial de membrana, acontece quando somente uma das cargas na solução possui mobilidade, conforme ilustrado na Figura 3. Considerando que a superfície mineral é negativa, os íons positivos são atraídos enquanto os negativos repelidos da interface fluido-grão. Essa concentração de íons positivos nas vizinhanças da superfície pode chegar até a ordem de dezenas de nanômetros. Se a dimensão do poro for dessa mesma ordem de grandeza, os íons negativos vão se acumular em uma extremidade da região e se afastar da outra quando um potencial DC é aplicado e, quando essa polarização acontece, o fluxo de corrente elétrica se torna impossibilitado. A partir do momento em que a corrente passa a deixar de existir, os íons retornam às suas posições originais, levando um determinado intervalo de tempo para tal (Telford et al., 1990).



Figura 3. Ilustração do potencial de membrana (Adaptado de Telford, 1990). As cargas negativas se movem livremente enquanto as positivas têm mobilidade restrita quando próximas às partículas de argila

Quando íons de ambas as cargas possuem mobilidade, caracteriza-se o potencial de junção líquida, quando só uma delas possui mobilidade enquanto a outra fica retida devido à uma superfície eletrificada, caracteriza-se um fenômeno conhecido como potencial de membrana, sendo muito comum em rochas onde existem minerais argilosos, devido às dimensões particularmente pequenas dos poros neste tipo de meio geológico.

2.1.3 Potencial eletrocinético

O potencial eletrocinético é gerado quando os contra-íons da camada difusa da dupla camada elétrica são arrastados devido à presença de um gradiente de pressão, dessa forma, passa a existir uma corrente de arrasto (*drag current*) e, consequentemente, uma diferença de potencial elétrico. O sistema busca uma posição de equilíbrio através de uma corrente elétrica de condução em sentido contrário à corrente de arrasto. Desse fenômeno origina-se o potencial elétrico denominado eletrocinético. O potencial- ζ controla tanto a magnitude quanto a polaridade do potencial elétrocinético, como pode ser observado na equação 8 (Delgado et al., 2017):

$$\Delta V = -\frac{\epsilon \zeta}{\eta} \frac{\rho_w g}{\sigma_f (1+2\mathrm{Du})} \Delta P, \tag{8}$$

sendo ϵ a permissividade elétrica do fluído de poro (F.m⁻¹), η a sua viscosidade (Pa.s), e σ_f sua condutividade elétrica (S.m⁻¹). O termo Du (número de Dukhin) expressa a razão entre as condutividades elétricas da superfície e da solução (Delgado et al., 2007; Bolève et al., 2007). O termo $\Delta P = \rho g \Delta H$ relaciona a diferença de pressão ΔP (Pa), responsável pelo fluxo de água, em função da diferença de carga hidráulica ΔH (m). A constante g é a aceleração gravitacional (m.s⁻²), e ρ_w é a densidade volumétrica do fluido (kg.m⁻³).

A diferença potencial ΔV é comumente escrita na forma da equação 9:

$$\Delta V = L \Delta H, \tag{9}$$

sendo *L* conhecido como parâmetro de acoplamento eletrocinético e calculado de acordo com a equação 10:

$$L = -\frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \frac{\rho g}{\sigma_f (1+2\mathrm{Du})}.$$
 (10)

Esse parâmetro pode ser obtido experimentalmente como sendo o coeficiente angular da reta que relaciona o potencial medido com a diferença de carga hidráulica a qual um sistema está

submetido. Em muitos procedimentos experimentais é a partir do parâmetro de acoplamento que se obtém o potencial- ζ característico de tal sistema, que por sua vez fornece informações importantes sobre o fluido e a dupla camada elétrica que se desenvolve na interface mineral.

A Figura 4 ilustra esquematicamente um aquífero fraturado, ambiente geológico onde ocorre a geração de sinais de potencial eletrocinético devido a uma diferença de carga hidráulica. A carga hidráulica H₁ na zona de recarga é maior do que a carga hidráulica H₂ na zona de descarga. Essa diferença faz com que exista um fluxo de água através da rede de fraturas. Esse fluxo é responsável pelo transporte dos íons da camada difusa da dupla camada elétrica estabelecendo uma corrente elétrica de arrasto. Essa corrente, por sua vez, gera uma diferença de potencial que induz uma corrente de condução em sentido contrário e, consequentemente, o potencial eletrocinético observável.



Figura 4. a) Ilustração esquemática de um aquífero fraturado (adaptado de Lachassagne, 2008)
b) Ampliação de uma fratura preenchida de água com fluxo no sentido indicado carregando os íons da camada difusa e gerando um potencial eletrocinético (adaptado de Masliyah & Bhattacherjee, 2006)

2.2 A dupla camada elétrica (EDL)

A dupla camada elétrica, a ser referida como EDL (*electrical double layer*), é um fenômeno que ocorre na interface do grão mineral com a água de poro presente em sua vizinhança. Quando um grão, que tenha sílica (SiO2) em sua composição por exemplo, entra em contato com água, sua superfície fica eletricamente carregada devido a reações químicas de adsorção que ocorrem em sua superfície. A polaridade da interface depende do pH da solução, sendo geralmente negativa para valores entre 5 e 8 (Revil & Jardani, 2013).

A dupla camada elétrica consiste basicamente em duas camadas: a primeira, mais próxima à superfície do grão mineral é chamada de camada de Stern, em homenagem ao cientista que a teorizou. Stern (1924) propôs um modelo em que o limite interno da dupla camada elétrica é dado pela distância de 1 (um) raio do íon hidratado, limite esse que passou a ser conhecido como plano de Stern. A camada de Stern é definida, portanto, como sendo a distância entre a superfície do mineral e o plano de Stern. Nesta camada existe uma grande concentração de contra-íons (geralmente positivos) presos à superfície mineral, constituindo assim uma camada imóvel contendo um excesso de cargas na vizinhança da superfície. A segunda camada é conhecida como camada difusa, que começa no plano de Stern e vai até aproximadamente a distância onde o potencial cai para um terço do valor do potencial na superfície. A parte mais interna da camada difusa está localizada entre um e dois raios iônicos de distância da superfície do mineral, este limite é conhecido como shear plane. Este é um plano de fundamental importância, por ser nele que se define o potencial eletrocinético ou potencial- ζ (Masliyah & Bhattachergee, 2006). Na camada difusa existe ainda uma grande concentração dos contra-íons, mas não tanto como na camada de Stern. Mas, diferente desta, os íons da camada difusa possuem certa mobilidade, podendo ser arrastados por um fluxo de água percolando os poros ou fraturas de uma rocha. A presença da dupla camada elétrica apresenta duas consequências importantes: a primeira é que a água de poro nunca está eletricamente neutra, o que faz que surjam correntes elétricas associadas ao seu fluxo, e, portanto, geração de sinais de potencial espontâneo. A segunda consequência é que existe um excesso de condutividade nas proximidades da superfície do mineral em contato com a água de poro, diretamente relacionada às propriedades elétricas do meio, como condutividade elétrica e

cargabilidade, fundamentais para estudos de eletrorresistividade e polarização induzida (Revil et al., 2012). A Figura 5 ilustra uma representação esquemática do modelo convencional da EDL.



Figura 5. Ilustração esquemática da Dupla Camada Elétrica (E.D.L.). A camada mais próxima à superfície mineral (camada de Stern) fixa grande quantidade de contra-íons, a camada difusa, também apresenta concentração considerável destes, porém, com certo grau de mobilidade

2.2.1 O potencial-ζ

O potencial- ζ é definido como o potencial elétrico no plano que separa a parte mais interna da camada difusa (entre um e dois raios iônicos) da parte mais externa conhecido como *shear plane* (Masliyah & Bhattacherjee, 2006). Muitas vezes esse potencial é tratado como equivalente ao potencial de Stern, que seria o potencial elétrico gerado no plano que divide a camada de Stern e a camada difusa, e apesar de serem diferentes em magnitude, experimentalmente os erros induzidos são negligenciáveis (Shaw, 1980). O potencial- ζ está presente nas equações que constituem a base do método do potencial espontâneo, e pode ser obtido através da equação de Helmholtz-Smoluchovsk dada por (Overbeek, 1952 apud Kim, 2005):

$$\zeta = \frac{L\eta \sigma_w}{\epsilon \rho_w g},\tag{11}$$

sendo *L* o parâmetro de acoplamento eletrocinético (V.m⁻¹), η a viscosidade do fluido de poro (Pa.s), σ_w sua condutividade elétrica (S.m⁻¹), ϵ sua permissividade dielétrica (F.m⁻¹), ρ_w sua densidade volumétrica (Kg.m⁻³) e *g* a aceleração da gravidade local (m.s⁻²). O valor de *g* utilizado é 9,8 m.s⁻². Para a viscosidade e densidade volumétrica da água utilizam-se valores tabelados, respectivamente 1,002.10⁻³ Pa.s e 1000 kg.m⁻³ (Masliyah & Bhattacharjee, 2006).

2.2.2 O comprimento Debye

O comprimento Debye (k^{-1}) é uma medida que traz informação sobre a espessura da dupla camada elétrica (EDL), representando a distância da superfície até o ponto em que o potencial elétrico decai para um terço (aproximadamente 33%) do potencial presente na superfície e, apesar de não corresponder exatamente à espessura da EDL, é normalmente tratado dessa forma (Masliyah & Bhattacherjee, 2006). Esse comprimento característico pode ser obtido conforme a equação 12:

$$k^{-1} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon k_B T}{2e^2 z^2 n_{\infty}}\right)},\tag{12}$$

sendo k^{-1} o comprimento Debye (m), ϵ , a permissividade dielétrica da solução (F.m⁻¹), k_B a constante de Boltzman (1,38.10⁻²³ J.K⁻¹), *T* a temperatura (K), *e* a carga elementar, e *z* a valência do íon em solução (solução simétrica 1:1 assumida) e n_{∞} a concentração iônica da solução (m⁻³) no estado neutro, distante da interface. Essa concentração pode ser estimada pelo produto da molaridade M da solução (mol.L⁻¹) pelo número de Avogrado (N_A= 6,022.10²³ mol⁻¹).

O comprimento Debye é uma propriedade da solução eletrolítica, devendo ser notado que esse parâmetro contém informações sobre a permissividade dielétrica do solvente, a valência dos

íons em solução e suas concentrações, mas não traz nenhuma informação sobre a superfície mineral (Masliyah & Bhattacherjee, 2006).

A Figura 6 mostra a interface de um grão mineral com o fluido de poro, a dupla camada elétrica, a posição do potencial-ζ, e a distância delimitada pelo comprimento Debye.



Figura 6. Modelo de dupla camada elétrica na superfície de um grão mineral (a) e seu respectivo gráfico do potencial elétrico em função da distância (b). Ψs é o potencial da superfície, ψ_d, o potencial de Stern (na prática tratado como potencial ζ) e ζ₂ é a posição teórica do potencial-ζ (adaptado de Masliyah & Bhattacherjee, 2006)

2.3 Processos eletrocinéticos em vãos planares

Um caso particular do potencial eletrocinético, de grande relevância para o estudo de meios fraturados, é o modelo de vão planar, que pode ser utilizado para calcular a diferença de potencial presente entre as duas extremidades de uma fratura, sendo descrito pela equação 13:

$$\Delta V = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta \sigma} \left[1 - \frac{\tanh(kh)}{kh} \right] (P_2 - P_1), \tag{13}$$

sendo ΔV (V) a diferença de potencial entre as duas extremidades do sistema planar, ζ , o potencial- ζ (V), *h*, a metade da abertura da fratura (m), *k* o inverso do comprimento Debye (m⁻¹), e P_1 e P_2 as pressões (Pa) respectivamente nas extremidades 1 e 2. Como pode-se observar, quando o gradiente de pressão for nulo, ou seja, $P_1 = P_2$, o potencial também o será.

A Figura 7 ilustra uma representação esquemática de um potencial eletrocinético sendo gerado através do fluxo de água através de uma fratura de acordo com o modelo de vão planar com abertura 2h. O fluxo primário tem sentido da região de maior pressão para a região de menor pressão (P1>P2). A intensidade do fluxo é diretamente proporcional ao gradiente de pressão assim como o potencial elétrico gerado com o fluxo. A interface com potencial- ζ estabelece a distância, a partir da superfície mineral, que dá início à camada difusa da dupla camada elétrica. As cargas móveis presentes na camada são arrastadas enquanto as cargas da camada de Stern (mais próxima à superfície mineral) permanecem fixas.



Figura 7. Esquema representativo do mecanismo gerador de potencial eletrocinético em um vão planar de abertura 2h (adaptado de Masliyah & Bhattacherjee, 2006). A corrente de arrasto (primária) carrega partículas ionizadas presentes na camada difusa da EDL originando uma corrente de condução em sentido contrário e, consequentemente, um potencial elétrico observável

2.4 Fluxos acoplados

Independentemente do mecanismo responsável por sua origem, o potencial espontâneo está associado a fontes de corrente devido à divergência não-nula da corrente de convecção oriunda de um fluxo primário (gradientes de pressão ou temperatura, por exemplo). Assim, o método do potencial espontâneo é baseado em medidas de gradientes de potencial elétrico que ocorrem naturalmente e são gerados por fontes eletrocinéticas, eletroquímicas e termoelétricas (Sill, 1983). A diferença de pressão hidráulica a qual uma fratura ou meio poroso estão submetidos gera um fluxo da solução eletrolítica percolante, caracterizando assim, o fluxo primário. Este fluxo de água subterrânea é responsável por um campo elétrico devido ao acoplamento eletrocinético entre a velocidade de Darcy e a densidade de corrente elétrica (Rizzo et al., 2004). Este campo elétrico, por sua vez, origina um fluxo de partículas ionizadas no sentido contrário, ou seja, uma corrente elétrica, definindo o fluxo secundário. A equação geral utilizada para descrever fluxos acoplados pode ser escrita de acordo com a equação 14:

$$\Gamma_i = \sum_j L_{ij} X_j, \tag{14}$$

sendo Γ_i os fluxos a serem considerados (carga, massa, calor, etc.), X_j , as diversas forças termodinâmicas que podem estar agindo sobre o sistema (gradientes de potencial elétrico, pressão, temperatura, etc.) e L_{ij} , os respectivos coeficientes de acoplamento. Na prática considera-se as correntes elétricas secundárias derivadas de um fluxo primário e, quando os efeitos do potencial elétrico secundário sobre o fluxo primário são negligenciáveis, a equação do fluxo primário se torna desacoplada, resultando na equação 15 (Sill, 1983):

$$\Gamma_1 = -L_{11}\nabla\zeta \tag{15}$$

e na equação 16:

$$J_t = \Gamma_2 = -L_{21}\nabla\zeta - \sigma\Delta\Phi,\tag{16}$$

sendo Γ_1 é o fluxo primário, L_{11} , a condutividade primária, e ζ o potencial primário (V). J_t é a densidade de corrente total (A.m⁻²), L_{21} é a "condutividade generalizada" de acoplamento cruzado, σ a condutividade elétrica ordinária (S.m⁻¹), e Φ o potencial elétrico (V).

Analogamente ao processo descrito no potencial redox, através das equações de Maxwell no regime quasi-estático, a equação 17 ilustra que a densidade de corrente total J_t (A.m⁻²) pode ser considerada como a soma de dois termos de corrente, o primeiro decorrente da Lei de Ohm e representando uma corrente de condução, o segundo representando uma corrente associada ao fluxo primário. Dessa forma tem-se a equação constitutiva:

$$J_t = \sigma_0 E + J_S, \tag{17}$$

sendo *E* o campo elétrico (V.m⁻¹), σ_0 a condutividade elétrica DC do meio (S.m⁻¹) e J_S (A.m⁻²) o fluxo de corrente primário. Assumindo a densidade total de corrente como sendo conservativa, o termo total de corrente possui divergente nulo. Existe então, uma equação de continuidade: (Sill, 1983)

$$\nabla J_t = 0. \tag{18}$$

Combinando as equações 17 e 18 obtem-se a equação 19 (tipo Poisson), que tem como solução o campo de potencial espontâneo ψ :

$$\nabla . \left(\sigma_0 \nabla \psi \right) = \nabla . J_S. \tag{19}$$

Nesse caso, quando o potencial espontâneo for gerado por gradientes combinados de pressão e concentração, o termo de fonte J_S pode ser descrito (Revil & Jardani, 2013) conforme a equação 19:

$$J_{S} = \frac{Q_{V}U}{S_{W}} - \frac{K_{B}T\sigma_{0}(2T_{(+)}-1)\nabla\log\sigma_{W}}{e},$$
(20)

sendo Q_V a densidade volumétrica de carga (C.m⁻³), U a velocidade de Darcy (m.s⁻¹), S_W a saturação do meio poroso, K_B a constante de Boltzmann (J.K⁻¹), T o número macroscópico de Hittorf, sendo $T_{(+)}$ em relação ao cátion, σ_W , a condutividade elétrica e e, a carga elementar (C).

2.5 Superfície específica e correspondência geométrica

Os principais problemas práticos para realizar um experimento utilizando uma fratura real são as dimensões incompatíveis com escala de laboratório. Uma das maneiras de se contornar tal problema consiste em utilizar uma amostra com porosidade granular que tenha uma superfície específica equivalente à superfície geométrica de uma fratura com extensões comparáveis às fraturas observadas no ambiente de poço. Isso é possível porque tanto a quantidade de carga quanto a superfície específica dos meios com porosidade granular e fissurada podem ser equivalentes. A superfície específica define a quantidade de área por unidade de volume existente em uma determinada. A superfície específica, S_p , é uma grandeza expressa em m⁻¹, equivalente a m²/m³. Para modelo de feixe de capilares, a superfície específica pode ser obtida por relação empírica descrita por Bear (1967, apud Santos, 2016):

$$S_p = \sqrt{\frac{0.4\varphi^3}{K(1-\varphi)^2}},$$
 (21)

sendo φ a porosidade (adimensional dada em %), e *K*, a permeabilidade em mili-darcy (md).

A superfície associada a uma fratura S_f pode ser obtida geometricamente considerando o modelo de vão planar em que cada parede da fratura tem sua área aproximada por uma área retangular A (m²), que seria correspondente a uma superfície específica S_f contida em um volume V (m³). Com base nessa correspondência chega-se à equação 22:

$$2A = VS_f, (22)$$

o volume V podendo representar também o volume do vão planar associado à fratura. A Figura 8 ilustra esquematicamente esse princípio de equivalência. O volume representativo de amostra porosa possui uma ordem de grandeza muito menor do que o da amostra fraturada. Isso se deve ao fato de que, dependendo dos parâmetros $\varphi \in K$, um volume muito pequeno de um material poroso, da ordem de alguns cm³, pode conter centenas de m² de superfície específica. A soma das duas áreas *A* de cada parede do vão planar ilustrado equivale à soma de todas as superfícies dos grãos da amostra porosa que estão em contato com a água de poro.



Figura 8. Ilustração esquemática da equivalência entre a superfície específica total de uma amostra porosa (a) e a superfície geométrica total das paredes de uma amostra fraturada (b)
A principal consequência desse princípio de equivalência é que, para fins práticos, a superfície específica de uma fratura estudada em ambiente de campo pode ser simulada em laboratório utilizando uma amostra com porosidade granular com volume muito menor. Esse princípio é válido com relação a grandezas relacionadas a superfície mineral em contato com a solução percolante, como é o caso da distribuição superficial de cargas. Tanto em relação à superfície específica de uma amostra porosa, quanto à superfície geométrica das paredes de um vão planar, como a área total em contato com a água é a mesma, a quantidade de cargas e, consequentemente, as propriedades eletrocinéticas de ambos os meios, também serão.

Dessa forma, de acordo com as equações 21 e 22, conhecidos os valores dos parâmetros φ e *K* de uma amostra porosa, é possível estimar a área *A* de cada uma das paredes da fratura com superfície específica equivalente.

3 Aplicações do método SP

Neste capítulo serão abordadas aplicações do método SP em contextos hidrogeológicos de relevância para este projeto. A seção 3.1 apresenta aspectos experimentais do uso de respostas eletrocinéticas para caracterização de fluxos de água subterrânea; e a seção 3.2 apresenta uma aplicação recente desse método em ambiente de campo, cujos resultados serão qualitativamente comparados com os resultados dos experimentos realizados neste trabalho.

3.1 Aspectos experimentais

Existem situações em que diversos tipos de mecanismos geradores de fontes de potencial espontâneo podem estar presentes simultaneamente e, embora costumem gerar gradientes de potencial de ordens de magnitude diferentes, nem sempre é trivial determinar a contribuição individual de cada um. Mendonça et al. (2012) demonstram que pode haver alternativas quando não é possível distingui-los através de um modelo de interpretação relativamente simples. Em um experimento de laboratório simulando uma perfilagem de poço, é possível isolar a contribuição do

potencial eletrocinético e do potencial eletroquímico modificando levemente as condições do poço, respectivamente a carga hidráulica e a concentração iônica da água. Os aspectos principais desse trabalho são descritos nessa seção.

A Figura 9 ilustra o modelo experimental utilizado, em que um reservatório com uma solução de resistividade ρ_w . Essa mesma solução é utilizada para saturar o interior de um cilindro de cerâmica, que tem tanto sua base como seu topo selados com silicone, e então é confinado em uma câmara de pressão de PVC. Esse meio poroso simula a zona virgem do poço, e o poço em si é simulado por um furo axial localizado no meio do cilindro. Essa câmara é inundada (de 8 a 10 horas) pela solução de resistividade ρ_w de forma a homogeneizar o sistema. Após a homogeneização, essa solução é drenada pelo poço e substituída (no interior do poço) por uma solução com resistividade ρ_f gerando assim um gradiente de concentração. O sentido do fluxo e as etapas de mistura de soluções são controladas por válvulas (v1 a v5 na Figura 9). A medida do potencial espontâneo é feita por eletrodos M e N localizados respectivamente no furo axial e no anel exterior da câmara.

As diferenças de potenciais entre esses eletrodos foram registradas por um voltímetro de alta impedância em intervalos regulares, sendo a deriva (*drift*) entre eles abaixo de 0.2 mV por hora. Depois de registradas algumas medidas com a câmara preenchida pela solução ρ_w , para checar a deriva dos eletrodos e medir o *shift* (cerca de 4 mV), todas as medidas subsequentes foram corrigidas com relação a esse *shift*. Na continuidade, a solução ρ_w foi substituída no interior do poço pela solução ρ_f e o sinal SP foi monitorado até atingir um valor constante. Em seguida, os sinais SP foram medidos por 120 segundos para vários valores diferentes de Δ H (0, 20, 40, 60, 80 e 100 cm). Dessa forma, a resposta SP oriunda somente do potencial eletroquímico, pode ser inferida em Δ H=0, e as respostas combinadas de ambos os potenciais, eletroquímico e eletrocinético, são observadas nas outras alturas.



Figura 9. Ilustração esquemática do aparato experimental utilizado por Mendonça et al. (2012) (adaptada) para o estudo de diferentes fontes de sinal SP. Os retângulos na parte superior representam os barriletes preenchidos cada um com uma solução de resistividade elétrica diferente ($\rho_w e \rho_f$), M e N representam os eletrodos, e os objetos marcados de v1 a v5 representam as cinco válvulas presentes no equipamento.

Os resultados desse experimento são gráficos da evolução do sinal SP com o tempo para medidas repetidas em dois dias diferentes. Desses gráficos pode-se tirar informações importantes, como a forma da curva para cada etapa do experimento. Além disso das variações do sinal SP em função da altura pode-se obter parâmetro de acoplamento L_s como pode ser observado na Figura 10 a seguir:



Figura 10. Resultados do experimento SP com sobreposição de potenciais eletroquímico e eletrocinético (Mendonça et al., 2012). a) curvas da evolução temporal do sinal SP durante as diferentes etapas do experimento obtidas em dois dias distintos (1 e 2). Trecho AB: registro de medidas para checagem da deriva e medição e aplicar a correção "shift" do voltímetro. No instante B ocorre a substituição da solução de resistividade ρ_w pela solução de resistividade ρ_f . A partir do instante C acontecem as variações da altura ΔH (primeiramente de forma ascendente e posteriormente de forma descendente) ocasionando esse característico padrão de escada. b) e c) zoom das curvas 1 e 2 respectivamente, a partir do instante C onde ocorrem as variações de altura. d) potencial eletrocinético em função da variação de altura (ΔH) para determinação do parâmetro de acoplamento eletrocinético L_S

Este trabalho, além de fornecer uma noção de como identificar e separar as contribuições de diferentes fontes de potencial espontâneo e apresentar uma maneira de se obter o parâmetro de acoplamento eletrocinético experimentalmente, também ilustra a relação entre o gradiente hidráulico e o potencial eletrocinético medido, sendo possível determinar ΔH com base nessas medições.

3.2 Aspectos de campo - Levantamentos SP em poços

O fluxo de água subterrânea em subsuperfície está relacionado à porosidade das rochas. Essa porosidade pode ser classificada (Freeze & Cherry, 1979) como primária (espaços criados durante a formação das rochas), secundária (espaços que se formam após a formação das rochas) ou terciária (espaços gerados por dissolução). Rochas cristalinas geralmente possuem baixa porosidade primária restringindo o fluxo de água ao longo de fraturas (Busse et al, 2016). Dessa forma, se faz necessária uma caracterização mais detalhada das propriedades hidráulicas destas fraturas (densidade, abertura e conectividade) para modelagem do fluxo de água subterrânea nesses ambientes. Um trabalho recente de Kowalski et al. (2021) teve como objetivo caracterizar o fluxo em fraturas através de uma perfilagem de potencial espontâneo com baixo ruído. Essa seção é baseada nesse trabalho, pois servirá como base para os experimentos em laboratório. Tal como descrito por Kowalski et al. (2021) o teste para monitoramento do potencial espontâneo consiste em rebaixar alguns metros o nível da água no poço e, durante a fase de recuperação, medir o potencial eletrocinético associado ao fluxo de água para dentro do poço até o retorno ao nível estático. Durante esse processo, as fraturas ao longo do poço respondem de forma distinta e podem ser caracterizadas através das variações de sinal de potencial espontâneo.

Para realização desse estudo, inicialmente foi utilizada uma sonda óptica (OPTV, *Optical Televiwer*) que identificou 36 fraturas ao longo do poço. Em seguida, foi utilizada uma sonda SP de baixo ruído para realização do levantamento. Essa sonda foi desenvolvida com 3 eletrodos de chumbo, sendo o eletrodo superior, utilizado como referência nas medidas de diferença de potencial (ddp). Esses eletrodos foram polidos e revestidos com hipoclorito de sódio (NaClO), de forma a evitar o contato direto do chumbo metálico com a água, uma fonte de ruídos provenientes de processos eletroquímicos associados à oxidação do metal. A Figura 11 ilustra as respostas esperadas para o sinal SP e para as medidas de ddp obtidas conforme a sonda percorre o poço. Uma fratura que apresenta fluxo para dentro do poço é associada a uma ddp (Δ V) positiva, tal como ilustra a Figura 11b). De acordo com Kowalski et al. (2021), pode-se observar variações positivas e negativas ou mesmo mudanças de polaridade à medida que o nível estático é recuperado. Uma fratura que teria fluxo inicial concêntrico (em direção ao poço) evoluindo para a

direção oposta à medida que o nível estático se recupera. Por medir uma ddp para cada profundidade, o efeito de uma fratura com a água entrando no poço forneces um sinal sigmoidal tal como ilustrado na Figura 11c.



Figura 11. Representação esquemática de uma fratura em um poço e a resposta SP esperada (adaptado de Kowalski et al., 2021). a) Ilustração de um poço e uma fratura destacada na profundidade Z_F . b) Medida de potencial espontâneo esperada para essa fratura quando o fluxo de água se encontra no sentido formação-poço. M e N representam os eletrodos (sendo N, o de referência), V, o potencial medido por M e V_b o potencial de fundo (background). c) Resposta tipo positiva-negativa esperada do ΔV ao longo do poço para uma fratura com fluxo no sentido formação-poço (associada a um ΔV positivo (b)). A posição onde o gráfico cruza o eixo da profundidade é a profundidade da fratura e tem-se a condição de $\Delta V=0$

Os valores máximos das diferenças de potencial, considerando uma única fratura, são esperados justamente quando um dos eletrodos está no mesmo nível da fratura, dessa forma, as variações positivas e negativas para cada fratura devem ter a mesma amplitude. Quando o fluxo através da fratura tem sentido da formação para o poço, ela será associada a uma diferença de potencial positiva e a resposta será do tipo positiva-negativa, conforme representado na Figura 11c. Dessa forma, é possível através das medidas de potencial espontâneo, identificar quais fraturas contribuem com fluxo e seus respectivos sentidos.

O teste de bombeamento/recuperação proposto por Kowalski et al. (2021) também é capaz de inferir a carga hidráulica à qual uma fratura está submetida. Durante a fase de recuperação, sabese que há fluxo de água através de fraturas no sentido do aquífero para o poço. Assumindo uma fratura em uma profundidade Z_i (m), a pressão p_i (Pa) que atua nessa fratura pode ser calculada conforme a equação 23:

$$p_i = \rho g Z_i, \tag{23}$$

sendo ρ a densidade da água (kg.m⁻³) e g a aceleração da gravidade (m.s⁻²).

A Figura 12 ilustra a determinação da carga hidráulica responsável pelo fluxo através de uma fratura F localizada a uma profundidade Z. Após o rebaixamento do nível d'água do poço (Figura 12b), são realizadas medidas do potencial espontâneo durante a recuperação, até que o nível d'água retorne à sua posição original (nível estático Z_E). Essas medidas são plotadas em um gráfico em função da elevação do nível d'água do poço (Figura 12c). O ponto Z_c onde o gráfico cruza o eixo da elevação é chamado de ponto de cruzamento (*zero-crossing*) e nesse ponto a diferença de potencial medida é nula, ou seja, não existe fluxo nenhum na fratura. Não havendo fluxo, isso necessariamente implica que a carga hidráulica atuante em ambas as extremidades da fratura deve ser a mesma. Como a carga hidráulica no poço pode ser medida, determina-se assim a carga hidráulica atuando na outra extremidade da fratura. O ponto de cruzamento determina, então, a carga hidráulica a qual a fratura está submetida. Essa análise é repetida para cada fratura mapeada no poço; a existência de uma carga hidráulica comum sendo indicativa de um regime conectado da rede de fraturas.



Figura 12. Obtenção da carga hidráulica atuante em uma fratura através da perfilagem do potencial espontâneo durante um teste de bombeamento (adaptado de Kowalski et al., 2021). a) modelo representativo de um poço antes do bombeamento. À esquerda o reservatório do poço e à direita o reservatório do aquífero. Z_F representa a profundidade da fratura F, Z_E representa o nível estático da água e Z_c a carga hidráulica do aquífero. A seta indica o sentido do fluxo através da fratura. b) Mesmos poço e aquífero da situação anterior, mas depois do bombeamento. Z_R representa o nível d'água logo após o rebaixamento. c) Gráfico dos registros de medidas de variação do potencial espontâneo na posição da fratura durante a fase de recuperação do poço. O ponto marcado por Z_c representa o ponto de cruzamento ("zerocrossing"), e a elevação em metros (Z_c) representa a carga hidráulica a qual essa fratura está submetida

De acordo com a Figura 12 é possível observar que, antes do bombeamento (Figura 12a), o fluxo através da fratura F apresenta sentido do poço para o aquífero, mas após o bombeamento (Figura 12b), o fluxo passa a seguir no sentido oposto. No gráfico da diferença de potencial em função da elevação do nível d'água (Figura 12c), a polaridade do sinal medido identifica o sentido do fluxo: quando Δ SP>0 o fluxo se desenvolve no sentido do aquífero para o poço e, quando Δ SP<0, o fluxo acontece em sentido contrário (poço-aquífero). O monitoramento da variação SP também pode fornecer informações sobre a conectividade de cada fratura: uma fratura que tem Z_C = Z_E - Z_F está conectada a um aquífero livre, enquanto nas condições em que Z_C > Z_E - Z_F caracteriza uma fratura conectada em regime confinado. Em um ambiente com aquíferos livre e confinado torna-se possível com esse teste determinar quais fraturas estão conectadas a um aquífero livre ou em regime de confinamento.

No estudo de campo conduzido por Kowalski et al., (2021), foram obtidas três medidas de potencial espontâneo em diferentes estágios da recuperação do nível do poço conforme indicado na Figura 13. Com esses valores foi possível obter, através de uma regressão por mínimos quadrados, a reta que melhor ajusta esses pontos.



Figura 13. Variação do potencial espontâneo em função da coluna d'água no poço durante a fase de recuperação do nível estático. Reta obtida por ajuste por quadrados mínimos e extrapolada (em tracejado) até o ponto onde a variação de potencial é nula (zero-crossing) para determinação da carga hidráulica atuante nesta fratura (Kowalski et al., 2021)

Prolongando essa reta até que cruze o ponto onde $\Delta SP = 0$ (*zero-crossing*) é possível determinar a carga hidráulica a qual essa fratura está submetida. Para uma dada posição do nível d'água em que o potencial SP é nulo pode-se inferir que não existe fluxo através da fratura. Nessa condição é razoável assumir que as cargas hidráulicas atuantes em ambas as extremidades da fratura se equiparam. Dessa forma, sabendo a altura da coluna d'água no poço, é possível estimar a carga hidráulica na extremidade oposta da fratura.

4. Experimentos em laboratório

Os experimentos realizados neste projeto de pesquisa tiveram como objetivo responder questões de fundamental importância para a aplicação do método SP em testes de bombeamentoe-recuperação de poço, tal como proposto por Kowalski et al. (2021). Inicialmente, analisar a assinatura geofísica da resposta elétrica à variação do gradiente hidráulico entre duas extremidades de um sistema hidrogeológico, se pode ser observado o característico "padrão de escada" no gráfico de potencial por tempo para diferentes cargas hidráulicas aplicadas. Outro ponto importante consiste em verificar se existe relação de linearidade com o gradiente hidráulico aplicado e se o processo é reversível, duas características intrínsecas aos fenômenos SP de origem eletrocinética. Também relevante é verificar se a polaridade do sinal determina o sentido do fluxo e se o ponto de inversão dessa polaridade no qual Δ SP=0, de fato determina a carga hidráulica aplicada ao sistema.

Este capítulo está subdividido em cinco partes: na seção 4.1 será apresentado o arranjo experimental utilizado nos experimentos realizados, bem como seus componentes e procedimentos de montagem; a seção 4.2 apresenta as propriedades da amostra porosa utilizada e sua correspondência com um meio fraturado conforme o princípio de equivalência discutido na secção 2.5; as três últimas subseções (4.3, 4.4 e 4.5) abordam, respectivamente, os experimentos realizados, seus respectivos protocolos de aquisição de dados e resultados esperados.

4.1 Arranjo experimental

O aparato experimental consiste em duas células de resina, cada uma conectada com uma amostra porosa cilíndrica de diâmetro 2,5cm e altura 3cm em seu interior conforme mostrado na Figura 14. A Figura 14a) ilustra o processo de montagem da célula e a Figura 14b) representa o equipamento montado com a devida identificação de cada componente. O sistema é completamente vedado de forma que não haja nenhum vazamento.



Figura 14. Ilustração esquemática da célula utilizada nos experimentos. a) esquema do processo de montagem e encaixes. b) célula montada com seus componentes identificados: 1 - corpo principal, 2 - O' ring maior, 3 - amostra porosa,4 - capa da amostra, 5 - espigão, 6 - plug de PVC, 7 – o-ring menor, 8 - tampa do bucin, 9 - corpo do bucin, 10 – eletrodo de prata, 11 - suporte da placa de contato, 12 - placa de contato, 13 - eletrodo da placa de contato

Em cada lado da célula está acoplado um eletrodo de prata que será utilizado para realização das medições. Estes eletrodos foram polidos com o uso de uma micro retífica e

revestidos com uma solução de hipoclorito de sódio (NaClO), criando uma cobertura em toda sua extensão com a finalidade de evitar sinais de potencial oriundos de processos de oxirredução em sua superfície (que seriam considerados um tipo de ruído para este experimento).

A Figura 15 mostra como a célula está conectada ao sistema de barriletes e elevador, permitindo medições com diferentes cargas hidráulicas. Acopladas a cada uma das câmaras da célula está uma mangueira, que por sua vez, está acoplada a um barrilete preenchido com água de resistividade elétrica ρ_w . Um dos barriletes se encontra em uma altura fixa representando a carga hidráulica aplicada ao sistema aquífero, enquanto o outro se encontra em um elevador que pode ser manipulado mecanicamente através de uma manivela que controla sua altura, representando a carga hidráulica de um poço.



Figura 15. Arranjo experimental montado utilizado em todos os experimentos e seus componentes (fora de escala)

As medições são feitas por um multímetro digital de alta impedância interna (Agilent U1252A) conectado a um computador. Os registros são realizados pelo próprio software do multímetro (Agilent GUI Data Logger Basic Edition) na frequência de 1 dado por segundo, e salvos em planilhas de dados de formato .csv para serem processados posteriormente.

4.2 Propriedades da água e da amostra porosa

A água utilizada nesse experimento foi retirada de uma torneira comum. Sua condutividade elétrica foi medida com a utilização do condutivímetro SevenEasy METTLER TOLEDO. O aparelho foi calibrado utilizando uma solução de condutividade elétrica conhecida e então utilizado para medir a condutividade da água dos barriletes. O valor médio obtido foi de σ_w = 88,04 \pm 0,01 µS.cm⁻¹ (89,7 \pm 0,01 µS.cm⁻¹ para a água do barrilete fixo e 87,1 \pm 0,01 µS.cm⁻¹ para a do barrilete móvel), ou equivalente em resistividade elétrica: ρ_w = 113,58 Ω.m, a uma temperatura ambiente de 17,5 °C (290,65 K). Essa água pode ser tratada como uma solução de um único sal: cloreto de sódio (NaCl), dessa forma, com o valor de resistividade obtido, utilizando a curva de calibração proposta por Santos (2016) em condições similares, é possível determinar a concentração de NaCl:

$$\log C_{\text{NaCl}} = 2,596 - 0,923 \log \rho_w - 0,082 \log(\rho_w^2)$$
(24)

sendo C_{NaCl} a concentração do cloreto de sódio (mol m⁻³). Essa curva de calibração foi proposta para a temperatura de 20 °C (293,15 K), então é necessário corrigir a condutividade elétrica da água medida em laboratório para este valor. Isso pode ser feito de acordo com a equação 25 (Revil et al., 2012):

$$\sigma(T_1) = [1 + 0.023(T_1 - T_0)]\sigma T_0, \tag{25}$$

sendo T_1 (°C) a temperatura para a qual deseja-se corrigir o valor de condutividade elétrica medida em T_0 (°C). Substituindo esses valores respectivamente por 20 e 17,5, obtém-se o valor de 93,10 μ S.cm⁻¹ para a condutividade elétrica da água a 20 °C, ou seu equivalente em resistividade elétrica: 107,41 Ω .m.

Então de acordo com essa curva de calibração, o valor obtido para a concentração de NaCl na água utilizada durante os experimentos é de 2,44 mol.m⁻³ ou 2,44.10⁻³ mol.L⁻¹.

Conforme descrito na seção 2.2.2, o comprimento Debye é uma propriedade da solução eletrolítica e traz informações sobre a espessura da dupla camada elétrica. Para uma solução com tal concentração, seu valor pode ser obtido de acordo com a equação 12:

$$k^{-1} = \sqrt{\left(\frac{6,95.10^{-10} \times 1,38.10^{-23} \times 293,15}{2 \times 2,57.10^{-38} \times 2 \times 2,44 \times 6,02.10^{23}}\right)}.$$

O valor obtido para k^{-1} para essa solução é de 4,32.10⁻⁹ m.

A amostra porosa utilizada nesse trabalho foi um quartzito. Trata-se de um cilindro de $3,00 \pm 0,01$ cm de altura por $2,54 \pm 0,01$ cm de diâmetro obtida através da utilização de uma broca diamantada e envolta em um tubo de PVC de diâmetro compatível, conforme ilustrado na Figura 16.



Figura 16. Componentes da célula utilizada nos experimentos. 1- Peça externa de resina da célula. 2- Amostra cilíndrica de quartzito envolta em PVC

Essa amostra teve suas propriedades físicas descritas por Santos (2016). Sua superfície específica foi obtida experimentalmente através da utilização de ferrofluido e o valor obtido foi de $3,82.10^5 \text{ m}^{-1} (\pm 15\%)$.

Com esse dado é possível estimar a área da superfície retangular de cada parede da fratura de superfície específica equivalente conforme descrito na seção 2.5. Utilizando o valor de superfície

específica obtida experimentalmente por Santos (2016), e volume de $1,52 \times 10^{-5}$ m³, a área de cada parede da fratura simulada de superfície específica equivalente a essa amostra pode ser obtida de acordo com a equação 22:

$$A = \frac{3,82 \times 10^5. \ 1,52 \times 10^{-5}}{2} \to A = 2,90 \text{ m}^2.$$

Isso significa que toda superfície específica contida dentro do volume da amostra porosa e, consequentemente, todo fenômeno de interface que ocorre em contato com a água de poro, seria reproduzido, considerando o modelo de vão planar, por uma fratura em que cada uma de suas paredes tem 2,90 m² de área.

4.3 Experimento 1 – verificação da resposta eletrocinética

Este experimento inicial consiste em verificar se é possível observar um sinal de potencial espontâneo oriundo de uma diferença de carga hidráulica aplicada entre os dois extremos da amostra através das assinaturas geofísicas características desse tipo de resposta: o padrão de "escada" observado no gráfico das medidas de potencial em função do tempo e a relação de linearidade do potencial com a diferença de carga hidráulica a qual o sistema está submetido. Para isso foi elaborado o seguinte roteiro para aquisição dos dados:

- passo 1 certificar-se que os barriletes estão nivelados
- passo 2 iniciar as medidas de potencial com o multímetro (registro por 60 s)
- passo 3 aplicar a função "null" do multímetro a fim de desconsiderar o shift;
- passo 4 registrar por 60 s o potencial elétrico no nível inicial;
- passo 5 rebaixar o barrilete que está no elevador a uma altura conhecida de 37,5 \pm

0,1 cm e registrar as medidas por 60 s;

- passo 6 elevar barrilete em 7,5 \pm 0,1 cm e registrar o potencial por 60 s;
- passo 7 repetir o passo 6 até que o barrilete retorne ao nível inicial (mais 4 elevações);
- passo 8 salvar as medidas em uma planilha de dados para posterior processamento.

A Figura 17a) apresenta a posição dos barriletes referente à situação inicial do experimento (Passo 1), e a Figura 17b) apresenta a posição dos barriletes após o rebaixamento (passo 5).



Figura 17. Ilustração esquemática da posição dos barriletes depois dos passos 1 (a) e 5 (b) do roteiro de aquisição dos dados do Experimento 1

As medições são realizadas automaticamente pelo software do multímetro e os valores então salvos em uma planilha de dados no formato .csv. O arquivo de dados é utilizado como entrada em um código escrito e executado no *software* MATLAB 2007 (MathWorks®). O Apêndice B apresenta todos os códigos utilizados para o processamento dos dados. Esse programa gera como saída um gráfico dos valores de potencial medidos em função do tempo, conforme ilustrado na Figura 18.



Figura 18. Resposta ideal esperada para o protocolo de aquisição de dados do Experimento 1.
O degrau 1 representa as medidas realizadas antes de aplicada a função "null" do multímetro, o degrau 2 o nível inicial, o degrau 3 as medidas após o rebaixamento do barrilete móvel, e os subsequentes (4 a 7) representam cada um as medidas depois de cada elevação. As estrelas representam os pontos que delimitam os intervalos utilizados para o cálculo da média de cada patamar

A Figura 18 representa o que seria aproximadamente o padrão da resposta esperada com o protocolo de aquisição descrito. O padrão de escada observado nesse gráfico tem uma relação direta com o protocolo empregado: o potencial é medido em cada patamar e as medidas registradas por 60 s. Dessa maneira, se a resposta observada for oriunda do processo eletrocinético, é de se esperar que o potencial medido sofra variação somente quando a diferença de carga hidráulica se modificar, retomando a posição para a carga hidráulica original.

O programa de processamento permite selecionar nesse gráfico os intervalos que serão utilizados para o cálculo do valor médio do potencial espontâneo de cada nível (na figura os intervalos estão representados por estrelas). Os intervalos selecionados (a partir do nível inicial, degrau 2) são marcados em um novo gráfico contendo a variação do potencial em função do tempo. A partir do ajuste desses pontos através de uma regressão linear por mínimos quadrados, é obtida uma reta, conforme ilustrado na Figura 19.



Figura 19. Reta ideal esperada no Experimento 1. O ponto inicial para $\Delta h = 0$ coincidindo perfeitamente no (0,0) e cada ponto subsequente coincidindo com as diferenças de carga hidráulica em cada degrau. O parâmetro de acoplamento eletrocinético L pode ser obtido como sendo o coeficiente angular da reta, ou seja, L = tan θ

Tal como na Figura 19, a reta que ajusta os valores de potencial denota a relação de linearidade entre a diferença de carga hidráulica aplicada e o potencial elétrico medido, e seu coeficiente angular (tan θ) representa o parâmetro de acoplamento eletrocinético (*L*) do sistema. Conforme descrito na seção 2.2.3, esse parâmetro provê informações importantes sobre a água de poro.

4.4 Experimento 2 – determinação de uma carga hidráulica inicial desconhecida

O Experimento 2 tem como objetivo determinar a carga hidráulica atuante na extremidade da fratura conectada ao aquífero (barrilete fixo) através de medidas de potencial espontâneo. Para tal, o arranjo experimental inicial considera os barriletes em níveis diferentes. Um calço de madeira com $8,4 \pm 0,1$ cm foi utilizado para elevar o barrilete localizado na plataforma fixa, sendo essa a diferença de carga hidráulica que o experimento visa determinar. Analogamente ao experimento anterior, foi elaborado o seguinte roteiro para aquisição dos dados:

passo 1 - certificar-se que os barriletes estão nivelados;

passo 2 - iniciar as medidas de potencial com o multímetro e registrar as medidas por 60s;

passo 3 - aplicar a função "null" do multímetro a fim de desconsiderar o shift;

passo 4 - registrar por 60 s o potencial elétrico no nível inicial;

passo 5 - posicionar o calço de 8,4 \pm 1 cm sob o barrilete na plataforma fixa e registrar as medidas por 60 s;

passo 6 - rebaixar o barrilete que está no elevador a uma altura conhecida de $37,5 \pm 0,1$ cm e registras as medidas por 60 s;

passo 7 - elevar esse barrilete em 7,5 \pm 0,1 cm e registrar o potencial por 60 s;

passo 8 - repetir o passo 6 até que o barrilete retorne ao nível inicial (mais 4 elevações);

passo 9 - retirar o calço de madeira e registrar o sinal por 60 s;

passo 10 - salvar as medidas em uma planilha de dados para posterior processamento.

A Figura 20a) apresenta a posição dos barriletes referente à situação inicial do experimento (passo 5), e a Figura 20b) apresenta a posição dos barriletes após o rebaixamento (passo 6).



Figura 20. Ilustração esquemática da posição dos barriletes depois dos passos 5 (a) e 6 (b) do roteiro de aquisição dos dados do Experimento 2

Analogamente ao Experimento 1, os dados do Experimento 2 são salvos em uma planilha de dados e processados por programas escritos em MATLAB. De acordo com a Figura 21, que representa a resposta ideal esperada conforme o protocolo de aquisição utilizado para este experimento, novamente observa-se o padrão de escada característico da resposta eletrocinética, mas com a presença de 1 degrau adicional (3), que representa a incorporação da diferença de carga hidráulica inicial a ser determinada. Pode-se notar que a diferença de potencial do degrau 2 para o 3 é maior, já que o calço utilizado tem 8,4 cm enquanto a diferença entre os patamares é de 7,5 cm.



Figura 21. Resposta ideal esperada para o protocolo de aquisição de dados do Experimento 2.
O degrau 1 representa as medidas realizadas antes de aplicada a função "null" do multímetro, o degrau 2 o nível inicial, o degrau 3 as medidas após o posicionamento do calço de madeira, o degrau 4 as medidas após o rebaixamento do barrilete móvel, e os subsequentes (5 a 8) representam cada um as medidas depois de cada elevação. As estrelas representam os pontos que delimitam os intervalos utilizados para o cálculo da média de cada patamar

Neste experimento o nível inicial (degrau 2) é ignorado durante a seleção dos intervalos para o cálculo das médias de cada patamar que serão plotadas no gráfico do potencial em função da diferença de carga hidráulica. Isso porque é justamente a diferença de altura da coluna d'água entre os degraus 2 e 3 que será determinada com o procedimento, sendo assim o nível 0 (degrau 2) tratado como desconhecido.

De acordo com o modelo conceitual descrito na seção 3.2, quando o potencial é nulo, isso necessariamente implica que não existe fluxo no meio, o que ocorre quando as pressões hidráulicas em ambos os lados são iguais. Dessa forma, é possível determinar a carga hidráulica atuante na extremidade oposta do sistema (barrilete na plataforma fixa) através do gráfico do potencial em função da diferença de carga hidráulica. Para tal, basta extrapolar a reta até que cruze o eixo de potencial nulo e então projetar esse ponto no eixo da diferença de cargas hidráulicas. O valor obtido é, portanto, correspondente à carga hidráulica responsável pelo fluxo através da amostra. A Figura 22 ilustra graficamente esse processo, apresentando a reta obtida pelo ajuste dos pontos experimentais através de uma regressão linear por mínimos quadrados (linha vermelha contínua), o prolongamento (linha vermelha tracejada) realizado para determinação do ponto de zero-crossing (representado pelo "x") e a projeção desse ponto no eixo horizontal para determinação da diferença inicial de carga hidráulica do sistema.



Figura 22. Reta ideal esperada como resultado para o Experimento 2. Todos os pontos coincidindo com as diferenças de carga hidráulica em cada degrau e o ponto de zero-crossing

(x) obtido através do prolongamento da reta (tracejado) coincidindo com o ponto (8,4;0). O parâmetro de acoplamento eletrocinético L pode ser obtido como sendo o coeficiente angular da reta, ou seja, $L = \tan \theta$

Esse processo também pode ser realizado analiticamente substituindo-se o valor de potencial por zero e obtendo-se o valor de diferença de carga hidráulica correspondente.

4.5 Experimento 3 – relação da polaridade do sinal com o sentido do fluxo

Este experimento foi concebido com a finalidade de verificar se é possível determinar o sentido do fluxo através da polaridade do sinal de potencial espontâneo medido. De acordo com o experimento anterior, o ponto em que o valor de potencial é nulo determina a situação sem fluxo. É razoável, portanto, assumir que se o sinal tem sua polaridade invertida, isso necessariamente implica que o sentido do fluxo também foi invertido. Para testar essa hipótese foi elaborado o seguinte roteiro para aquisição dos dados:

passo 1 - certificar-se que os barriletes estão nivelados;

passo 2 - iniciar as medidas de potencial com o multímetro e registrar as medidas por 60s;

passo 3 - aplicar a função "null" do multímetro a fim de desconsiderar o shift;

passo 4 - registrar por 60 s o potencial elétrico no nível inicial;

passo 5 - rebaixar o barrilete que está no elevador a uma altura conhecida de $15,0 \pm 0,1$ cm e registrar as medidas por 60 s;

passo 6 - elevar esse barrilete em 7,5 \pm 0,1 cm e registrar o potencial medido por 60 s;

passo 7 - repetir o passo 6 mais 3 vezes de forma que ele termine na posição de elevação $15,0 \pm 0,1$ cm;

passo 8 - salvar as medidas em uma planilha de dados para posterior processamento.

A Figura 23a) apresenta a posição dos barriletes referente à situação inicial do experimento (passo 1), a Figura 23b) apresenta a posição dos barriletes após o rebaixamento (passo 5) e a Figura 23c) apresenta a situação com o barrilete móvel elevado em relação ao fixo, ao final do passo 7.



Figura 23. Ilustração esquemática da posição dos barriletes depois dos passos 1 (a), 5 (b) e 7 (c) do roteiro de aquisição dos dados no Experimento 3

Dessa forma, parte das medições é realizada com o fluxo no sentido do barrilete fixo para o barrilete móvel (Figura 23b), outra parte com o fluxo no sentido oposto, do móvel para o fixo (Figura 23c). A Figura 24 ilustra a resposta esperada para esse protocolo, com os degraus posicionados de forma que dois dos patamares estejam no nível inicial (2 e 5), dois abaixo desse nível (3 e 4) e 2 acima (6 e 7).



Figura 24. Resposta ideal esperada para o protocolo de aquisição de dados do Experimento 3.
O degrau 1 representa as medidas realizadas antes de aplicada a função "null" do multímetro, o degrau 2 o nível inicial, o degrau 3 as medidas após o rebaixamento do barrilete móvel, e os subsequentes (4 a 7) representam as medidas depois de cada elevação. As estrelas representam os pontos que delimitam os intervalos utilizados para o cálculo da média de cada patamar

Uma vez que os valores médios de cada patamar sejam plotados em função da diferença de carga hidráulica será possível observar se, de fato, a inversão da polaridade do sinal está associada a inversão do sentido do fluxo conforme ilustrado na Figura 25.



Figura 25. Reta ideal esperada como resultado para o Experimento 3. Todos os pontos coincidindo com as diferenças de carga hidráulica em cada degrau. De acordo com o protocolo de aquisição o sinal no nível inicial é registrado em 2 medições distintas (degraus 2 e 5 na Figura 22), então, idealmente, existem 2 pontos coincidentes em (0,0). O parâmetro de acoplamento eletrocinético L pode ser obtido como sendo o coeficiente angular da reta, ou seja, $L = \tan \theta$

Idealmente o resultado apresentaria uma simetria com relação ao ponto (0,0), visto que o protocolo de aquisição contempla exatamente os mesmos valores absolutos de Δh , tanto para o rebaixamento quanto para elevação do barrilete móvel.

5. Resultados

Neste capítulo serão apresentados os respectivos resultados referentes aos três experimentos planejados, tais como descritos no capítulo anterior.

5.1 Experimento 1

Este experimento tinha como principal objetivo observar uma resposta eletrocinética à variação de diferenças de cargas hidráulicas e analisar a relação dessas diferenças com o potencial medido. A Figura 26 apresenta o gráfico de potencial em função do tempo obtido para este experimento conforme o protocolo de aquisição de dados descrito na seção 4.3. Pode-se notar o característico padrão de escada (em que cada degrau representa o conjunto de medidas para a respectiva posição do barrilete móvel) e os intervalos selecionados para o cálculo do valor médio de potencial para cada patamar (intervalos delimitados pelas estrelas). Os intervalos foram selecionados de forma a abrangerem os trechos onde se notou maior estabilidade dos dados.



Figura 26. Gráfico do potencial em função do tempo referente ao Experimento 1. Cada ponto vermelho representa uma medida. As estrelas delimitam os intervalos utilizados para o cálculo da média de cada degrau

Depois de selecionados os intervalos, o programa tem como saída uma tabela que reúne os resultados do experimento e está apresentada abaixo (Tabela 1):

Δ <i>H</i> (cm)	Potencial Médio (mV)	Desvio Padrão (mV)	Número de medidas
0,0	0,06	0,01	8
-37,5	-2,43	0,01	7
-30,0	-1,97	0,00	9
-22,5	-1,48	0,01	10
-15,0	-0,99	0,01	11
-7,5	-0,47	0,01	9

Tabela 1. Resultados do Experimento 1 depois da seleção dos intervalos de cada degrau

Os valores médios na Tabela 1 são plotados em função da diferença de carga hidráulica conforme ilustrado na Figura 27:



Figura 27. Gráfico do potencial médio de cada degrau em função da diferença de carga hidráulica referente ao Experimento 1. A reta obtida foi ajustada através de uma regressão linear por mínimos quadrados com um coeficiente de correlação R^2 =0,99. O parâmetro de acoplamento eletrocinético L obtido foi de 6,6 <u>+</u> 0,1 mV.m⁻¹

Através do gráfico pode-se notar que a curva que melhor ajusta os pontos é uma reta de coeficiente angular positivo, demonstrando assim a proporcionalidade e linearidade entre o potencial medido e a diferença de carga hidráulica aplicada, e a reta que melhor ajusta os pontos é obtida através de uma regressão por mínimos quadrados. O coeficiente angular dessa reta é numericamente igual ao parâmetro de acoplamento eletrocinético (L), $6,6 \pm 0,1$ mV.m⁻¹.

5.2 Experimento 2

Este experimento partiu de um arranjo inicial onde existia uma diferença de carga hidráulica desconhecida a ser determinada através de medidas de potencial espontâneo. A Figura 28 representa os patamares obtidos seguindo o protocolo de aquisição de dados descrito na seção 4.4 e os intervalos selecionados para o cálculo dos valores médios de cada patamar (intervalos delimitados pelas estrelas). O nível zero não foi considerado durante a seleção dos intervalos porque é justamente o gradiente hidráulico inicial que será determinado através do experimento.



Figura 28. Gráfico do potencial em função do tempo referente ao Experimento 2. Cada ponto vermelho representa uma medida. As estrelas delimitam os intervalos utilizados para o cálculo da média de cada degrau

Depois de selecionados os intervalos, o programa tem como saída uma tabela que reúne os resultados do experimento e está apresentada abaixo (Tabela 2):

ΔH (cm)	Potencial Médio (mV)	Desvio Padrão (mV)	Número de medidas
0,0	-0,52	0,00	8
-37,5	-2,97	0,00	8
-30,0	-2,53	0,00	9
-22,5	-2,06	0,00	10
-15,0	-1,56	0,00	11
-7,5	-1,064	0,00	12

Tabela 2. Resultados do Experimento 2 depois da seleção dos intervalos de cada degrau

Esses valores médios são plotados em função da diferença de carga hidráulica conforme ilustrado na Figura 29. Nota-se que, diferentemente do experimento anterior, no ponto em que a diferença de carga hidráulica é nula, o potencial é diferente de zero, isso se deve ao fato de existir uma diferença de carga hidráulica inicial que será determinada, conforme descrito na seção 4.4.



Figura 29. Gráfico do potencial médio de cada degrau em função da diferença de carga hidráulica referente ao Experimento 2. A reta obtida foi ajustada através de uma regressão linear por mínimos quadrados com um coeficiente de correlação $R^2=0,99$. O parâmetro de acoplamento eletrocinético L obtido foi de 6,5 \pm 0,1 mV.m⁻¹. O valor de Δ h obtido pelo ponto de zero-crossing foi de 8,53 cm

Novamente nota-se que a melhor curva que ajusta os pontos experimentais é uma reta, corroborando com o resultado obtido no experimento anterior. O parâmetro de acoplamento eletrocinético (coeficiente angular da reta) obtido foi de $6,5 \pm 0,1$ mV.m⁻¹, podendo ser considerado igual ao anterior dentro da margem de erro.

A determinação da diferença de carga hidráulica inicial (Δh_0) pode ser realizada graficamente prolongando a reta até que cruze o eixo de potencial nulo (zero-crossing) e projetando esse ponto no eixo de Δh . Analiticamente, basta substituir na equação da reta o valor de potencial por zero. Como L é o coeficiente angular dessa reta, sua equação pode ser escrita da forma $S(\Delta h) = L. \Delta h + b$, sendo *S* o potencial e *b* o coeficiente linear. Substituindo os valores dos coeficientes (L = 0,065 e b = -0,56) e igualando *S* a zero, obtém-se a diferença de carga hidráulica inicial $\Delta h_0 = 8,53$ cm.

5.3 Experimento 3

Este experimento tem como objetivo mostrar a relação entre a polaridade do sinal medido e o sentido do fluxo responsável por esse sinal. A Figura 30 mostra o gráfico do potencial em função do tempo. Nesse gráfico pode-se observar que há 2 degraus no nível inicial, 2 abaixo e 2 acima com a finalidade de analisar a resposta eletrocinética tanto com o fluxo no sentido do barrilete móvel para o fixo, quanto do barrilete fixo para o móvel.



Figura 30. Gráfico do potencial em função do tempo referente ao Experimento 1. Cada ponto vermelho representa uma medida. As estrelas delimitam os intervalos utilizados para o cálculo da média de cada degrau

Depois de selecionados os intervalos, o programa tem como saída uma tabela que reúne os resultados do experimento e está apresentada abaixo (Tabela 3):

ΔH	Potencial	Desvio	Número de
(cm)	Médio (mV)	Padrão (mV)	medidas
0,0	0,08	0,00	9
-37,5	-1,10	0,00	10
-30,0	-0,61	0,01	9
-22,5	-0,09	0,01	9
-15,0	-0,53	0,01	9
-7,5	-1,15	0,01	10

Tabela 3. Resultados do Experimento 3 depois da seleção dos intervalos de cada degrau

Analogamente aos experimentos anteriores, foram selecionados intervalos para o cálculo da média do valor de cada patamar (delimitados pelas estrelas), e esses valores foram plotados em função das diferenças de cargas hidráulicas conforme representado na Figura 31.



Figura 31. Gráfico do potencial médio de cada degrau em função da diferença de carga hidráulica referente ao Experimento 3. A reta obtida foi ajustada através de uma regressão linear por mínimos quadrados com um coeficiente de correlação R²=0,99. O parâmetro de acoplamento eletrocinético L obtido foi de 7,5 <u>+</u> 0,1 mV.m⁻¹

Como pode-se observar no gráfico, a polaridade do sinal medido está diretamente relacionada ao sentido do fluxo. Para valores negativos de Δh , que caracteriza o fluxo no sentido do barrilete fixo para o móvel, o potencial medido também é negativo. Já para valores positivos de Δh , que caracteriza o fluxo no sentido oposto, do barrilete móvel para o fixo, o potencial medido também é positivo.

5.4 Cálculo dos valores para o potencial-ζ

Conforme descrito na seção 2.2.1, o potencial- ζ é uma grandeza de suma importância em estudos envolvendo potencial eletrocinético por condicionar a magnitude do potencial espontâneo. Depois de obtido experimentalmente o parâmetro de acoplamento eletrocinético (*L*), o potencial- ζ pode ser calculado de acordo com a equação 11. Dessa forma, para os experimentos 1 e 2, o potencial- ζ deverá ser o mesmo e seu cálculo está apresentado a seguir:

$$\zeta_{1,2} = \frac{6,5.10^{-3}.1,002.10^{-3}.8,804.10^{-3}}{6,95.10^{-10}.10^{3}.9,8} = 8,42.10^{-3} V \text{ ou } 8,42 \text{ mV}$$

O Experimento 3 apresentou um valor um pouco maior para o parâmetro L, então, consequentemente, o valor para o potencial-ζ obtido, também será maior:

$$\zeta_3 = \frac{7,5.10^{-3}.1,002.10^{-3}.8,804.10^{-3}}{6,95.10^{-10}.10^3.9,8} = 9,71.10^{-3} V \text{ ou } 9,71 \text{ mV}.$$

Ambos os potenciais obtidos estão na mesma ordem de grandeza com uma diferença de 1,29 mV ou aproximadamente 13%.

6. Discussão

Conforme descrito no capítulo 4, os resultados esperados para os três protocolos de medições utilizados obedeceriam a um padrão de escada, em que cada degrau representasse as medidas obtidas para cada posição do barrilete móvel. Os resultados obtidos em todos os experimentos satisfizeram esse padrão, implicando que em todos foi possível medir uma resposta eletrocinética derivada da aplicação de diferenças de cargas hidráulicas.

O Experimento 1 verificou a relação de proporcionalidade e linearidade da diferença de carga hidráulica aplicada e o respectivo potencial medido, sendo mais uma prova de consistência do procedimento experimental. O parâmetro de acoplamento eletrocinético obtido neste
experimento (6,6 \pm 0,1 mV.m⁻¹), dentro do esperado para o tipo de amostra e condutividade da água utilizada no experimento.

O Experimento 2 demonstrou ser possível a determinação de uma diferença de carga hidráulica desconhecida através de medidas de variação de potencial espontâneo. O gradiente hidráulico inicial aplicado foi de 8,4 + 0,1 cm e o resultado obtido experimentalmente foi de 8,53 cm, o que acarreta um erro de 0,13 cm ou 1,55%. A principal consequência desse resultado é a possibilidade de inferir uma carga hidráulica desconhecida atuante na extremidade de uma fratura conectada a um aquífero, ao medir o potencial espontâneo na extremidade conectada a um poço, corroborando com os resultados obtidos em campo por Kowalski et al. (2021). Por se tratar das mesmas amostras, tanto da água quanto do meio poroso, do mesmo aparato experimental e de um protocolo de aquisição similar, pode-se notar também que o parâmetro de acoplamento eletrocinético neste experimento ($6,5 + 0,1 \text{ mV.m}^{-1}$) ficou muito próximo ao anterior, com uma diferença de 0,1 mV, exatamente o valor previsto de erro.

O Experimento 3 provou que a polaridade do sinal medido está relacionada com o sentido do fluxo. Quando o barrilete móvel se encontrava rebaixado em relação ao fixo, o fluxo estava no sentido do fixo para o móvel, e o sinal registrado apresentava polaridade negativa; e quando o barrilete móvel se encontrava elevado em relação ao fixo, o fluxo possuía sentido oposto, do móvel para o fixo, e o sinal registrado apresentava polaridade positiva. Isso implica que, durante uma perfilagem de poço, e considerando uma sonda de baixo ruído, simplesmente ao registrar a polaridade do sinal SP nas proximidades de uma fratura, é possível inferir o sentido do fluxo através dela, se naquele momento está contribuindo para o abastecimento ou drenagem do poço, conforme descrito por Kowalski et al. (2021).

O parâmetro de acoplamento eletrocinético (L) obtido no experimento 3 (7,5 \pm 0,1 mV.m⁻¹) divergiu um pouco dos parâmetros obtidos pelos experimentos 1 e 2 (respectivamente 6,6 \pm 0,1 mV.m⁻¹ e 6,5 \pm 0,1 mV.m⁻¹). Isso pode ter sido causado por uma diferença de condutividade entre a água do barrilete fixo e do barrilete móvel, uma vez que o experimento 3 foi o único no qual houve inversão do sentido do fluxo. Apesar das condutividades das águas de ambos os barriletes serem muito próximas (89,7 μ S.cm⁻¹ para o barrilete fixo e 87,1 μ S.cm⁻¹ para o barrilete móvel), essa pequena diferença (aproximadamente 2,9%) pode ter sido responsável pela alteração do

parâmetro L com relação aos experimentos anteriores. Embora seja notada essa discrepância, os valores para potencial- ζ obtido para os 3 experimentos estão na mesma ordem de grandeza, sendo $\zeta_{1,2} = 8,42$ mV e $\zeta_3 = 9,71$ mV, com uma diferença de aproximadamente 13,3%.

7. Conclusões

Nos três experimentos foi possível observar uma clara resposta eletrocinética à variação da diferença de carga hidráulica aplicada entre as extremidades do sistema, e a relação observada entre essas duas grandezas foi de proporcionalidade e linearidade. Para as três situações propostas também foi possível obter seus respectivos parâmetros de acoplamento eletrocinético *L* através do coeficiente angular da reta obtida no gráfico do potencial em função da diferença de carga hidráulica.

O Experimento 2 demonstrou ser possível a determinação de uma diferença de carga hidráulica desconhecida através de medidas de variação de potencial espontâneo com uma precisão de 98,45%. Isso abre um precedente importante para utilização desse método com a finalidade de mapear um campo de pressão em fraturas específicas ao longo de um poço e inferir a carga hidráulica a qual cada uma está submetida.

O Experimento 3 foi capaz de mostrar que a polaridade do sinal medido está diretamente relacionada ao sentido do fluxo e, quando o sentido do fluxo é invertido, a polaridade do sinal medido também será, e apesar de ter apresentado um parâmetro de acoplamento eletrocinético (L) um pouco maior, ainda está dentro do limite considerando seu protocolo de medições diferenciado.

Por se tratar de um estudo em andamento, esses resultados preliminares parecem muito promissores, uma vez que puderam ser comparados qualitativamente com resultados de testes de campo. Futuras pesquisas poderão abordar sistemas com fluxo através de múltiplas fraturas simultaneamente, cada grupo sujeito a uma pressão hidráulica diferente com a finalidade de simular situações em que um mesmo poço é influenciado por diferentes aquíferos (um livre e um confinado, por exemplo). Outra perspectiva futura é o desenvolvimento de uma sonda de baixo custo para realização das medidas através do uso de microprocessadores.

8. Referências bibliográficas

Aubert, M., Atangana, Q. Y. (1996) Self-Potential Method in Hydrogeological Exploration of Volcanic Areas, Groundwater, Vol. 34, No 6, doi: 10.1111/j.1745-6584.1996.tb02166.x

Bigalke, J., Grabner, E. W. (1997) The geobattery model: A contribution to large-scale electrochemistry. Electrochimica Acta 42, 3443–3452, doi: 10.1016/S0013-4686(97)00053-4

Birch, F. S. (1993) Testing Fournier's method for finding water table from self-potential, Groundwater, vol. 31, No 1, doi: 10.1111/j.1745-6584.1993.tb00827.x

Birch, F. S. (1998) Imaging the Water Table by Filtering Self-Potential Profiles, Groundwater, vol. 36, No 5, doi: 10.1111/j.1745-6584.1998.tb02195.x

Bockris, J. O'M., Reddy, A. K. N. (1998) Modern electrochemistry 1: Ionics: Plenum Press, Nova Iorque, NY, EUA

Bolève, A., Crespy, A., Revil, A., Janod, F., Mattiuzzo, J. L. (2007) Streaming potentials of granular media: Influence of the Dukhin and Reynolds numbers. Journal of Geophysical Research, Solid Earth, 112, B08204, doi: 10.1029/2006JB004673

Busse, J., Paillet, F. L., Hossack, A., Bringemeier, D., Scheuermann, A., Li, L. (2016) Field performances of the heat pulse flow meter: Experiences and recommendations, Journal of Applied Geophysics, 126: 158–171, doi:10.1016/j.jappgeo.2016.01.021

Castermant, J., Mendonça, C.A., Revil, A., Trolard, F., Bourrié, G. (2008) Redox potential distribution inferred from self-potential measurements associated with the corrosion of a burden metallic body. Geophysical Prospecting 56, 269–282, doi:10.1111/j.1365-2478.2007.00675.x

Day-Lewis, F.D., Slater, L. D., Robinson, J., Johnson, C. D., Terry, N., Werkema.D. (2017) An overview of geophysical technologies appropriate for characterization and monitoring at fractured-rock sites, Journal of Environmental Management 204: 709–720, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.04.033

Delgado, A. V., González-Caballero, F., Hunter, R. J., Koopal, L. K., Lyklema, J. (2007) Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. Journal of Colloid and Interface Science, 309, 194–224, doi: 10.1016/j.jcis.2006.12.075

Fournier, C. (1989) Spontaneous potentials and resistivity surveys applied to hydrogeology in a volcanic area: case history of the Chaîne des Puys (Puyde-Dôme, France). Geophysical Prospecting 37:647-668, doi: 10.1111/j.1365-2478.1989.tb02228.x

Freeze, R. A., Cherry. J. A. (1979) Groundwater, printed by Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ 07632, EUA

Kim, S., Heinson, G., Joseph, J. (2005) Laboratory measurements of electrokinetic potential from fluid flow in porous media, School of Earth and Environment Sciences, University of Adelaide, SA, 5005, 176-178

Kowalski, A. C. G., Mendonça C. A., Ofterdinger, U. S. (2021) Fracture Flow Characterization with Low-Noise Spontaneous Potential Logging. Groundwater. doi: 10.1111/gwat.13009

Kuwano, O., Nakatani, M., Yoshida, S. (2006) Effect of the flow state on streaming current. Geophysical Research Letters 33:L21309, doi:10.1029/2006GL027712

Kuwano, O., Nakatani, M., Yoshida, S. (2007) Reply to comment by A. Revil on "Effect of the flow state on streaming current". Geophysical Research Letters 34:L09312, doi:10.1029/2006GL029136

Lachassagne, P. (2008) Overview of the Hydrogeology of Hard Rock Aquifers: Applications for their Survey, Management, Modelling and Protection, Groundwater Dynamics in Hard Rock Aquifers, chapter 3: pp 40-63, Springer, E.U.A.

Leite, D. N., Bortolozo, C. A., Porsani, J. L., Couto Jr, M. A., Campaña, J. D. R., dos Santos, F. A. M., Rangel, R. C., Hamada, L. R., Sifontes, R. V., de Oliveira, G. S., Stangari, M. C. (2018) Geoelectrical characterization with 1D VES/TDEM joint inversion in Urupês-SP region, Paraná Basin: Applications to hydrogeology, Journal of Applied Geophysics 151: 205–220, doi: 10.1016/j.jappgeo.2018.02.022

Linde, N., Jougnot, D., Revil, A., Matthaï, S. K., Arora, T., Doussan, C. (2007) Streaming current generation in two-phase flow conditions. Geophysical Research Letters 34(3):L03306, doi:10.1029/2006GL028878

Masliyah, J. H., Bhattacharjee, S. (2006) Electrokinetic and colloid transport phenomena. John Willey & Sons, Inc., Hoboken, NJ, EUA

Mendonça, C. A. (2008) Forward and inverse self-potential modeling in mineral exploration. Geophysics vol. 73, doi: 10.1190/1.2821191

Mendonça, C. A., Dotti, G. C., Maida, C., Silva, N. (2012) Tank experiments with borehole selfpotential data. Geophysics, v. 77(1), doi: 10.1190/geo2011-0176.1

Moreira, C. A., Carrara, A., Helene, L. P. I., Hansen, M. A. F., Filho, W. M., Dourado, J. C. (2017) Electrical resistivity tomography (ERT) applied in the detection of inorganic contaminants in suspended aquifer in Leme city (Brazil), Brazilian Journal of Geophysics, 35(3):213-225, doi: 10.22564/rbgf.v35i3.848

Naudet, V., Revil, A., Bottero, J. -Y. (2003) Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater. Geophysical Research Letters, 30(21), doi: 10.1029/2003GL018096

Parasnis, D. S. (1997) Principles of Applied Geophysics 5^a edição. Chapman and Hall, Nova Iorque, NY, EUA

Pugin, A., J.-M., Pullan, S. E., Hunter, J. A., Oldenborger, G. A. (2009) Hydrogeological prospecting using P- and S-wave landstreamer seismic reflection methods. Near Surface Geophysics 2009, 315-327, doi: 10.3997/1873-0604.2009033

Revil, A. (1999) Ionic diffusivity, electrical conductivity, membrane and thermoelectric potentials in colloids and granular media: A unified model. Journal of Colloid and Interface Science 212, 503-522, doi: 10.1006/jcs/1998.6077

Revil, A., Linde, N., Cerepi, A., Jougnot, D., Matthäi, S., Finsterle, S. (2007) Electrokinetic coupling in unsaturated porous media. Journal of Colloid and Interface Science 313(1):315–327, doi:10.1016/j.jcis.2007.03.037

Revil, A., Mendonça, C. A., Atekwana, Kulessa, E. A. B., Hubbard, S. S., Bohlen, K. J. (2010) Understanding biogeobatteries: Where geophysics meets microbiology, Journal of Geophysical. Research, 115, G00G02, doi:10.1029/2009JG001065

Revil, A., Karaoulis, M., Johnson, T., Kemna, A. (2012) A review: some low-frequency electrical methods for subsurface characterization and monitoring in hydrogeology. Hydrogeology Journal, v. 20 (4), doi: 10.1007/s10040-011-0819-x

Revil, A., Jardani., A. (2013) The Self-Potential Method: Theory and Applications in Environmental Geosciences. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido

Rizzo, E., Suski, B., Revil, A., Straface, S., Troisi, S. (2004) Self-potential signals associated with pumping tests experiments. Journal of Geophysical Research, 109, B10203, doi:10.1029/2004JB003049

Rubin, Y., Hubbard, S. S. (2006) Hydrogeophysics. Water Science and Technology Library volume 50. Springer, Dordrecht, Países Baixos

Santos, J. C. A., Modelo Petrofísico para a Condutividade/Resistividade Elétrica de Arenitos Saturados com Soluções Aquosas. Monografia de graduação apresentada ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil

Sato, M., Mooney, H. M. (1960) The electrochemical mechanism of sulfide self-potentials. Geophysics 25:226-249, doi: 10.1190/1.1438689

Shaw, D. J. (1980) Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 3^a edição. Butterworths, Londres, Reino Unido

Sill, W. R. (1983) Self-potential modeling from primary flows. Geophysics 48:76–86, doi: 10.1190/1.1441409

Stern, O. (1924), Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. Zeitschrift Für Elektrochemie, 30, 508–516. doi: 10.1002/bbpc.192400182

Stoll, J., Bigalke, J., Grabner, E.W. (1995) Electrochemical modelling of self-potential anomalies. Surveys in Geophysics 16, 107–120, doi: 10.1007/BF00682715

Telford, W.M., Geldart, L.P. and Sheriff, R.E. (1990) Applied Geophysics, 2^a edição. Cambridge Univ. Press, Cambridge, Reino Unido

Titov, K., Revil, A., Konasovsky, P., Straface, S., Troisi, S. (2005) Numerical modeling of selfpotential signals associated with a pumping test experiment. Geophysical Journal International 162:641-650, doi: 10.1111/j.1365-246X.2005.02676.x

Travassos, J. de M., Menezes, P. de T. L. (2004) GPR exploration for groundwater in a crystalline rock terrain, Journal of Applied Geophysics 55: 239 – 248, doi:10.1016/j.jappgeo.2004.01.001

Vereecken, H., Binley, A., Cassiani, G., Revil, A., Titov, K. (2006) Applied Hydrogeophysics, IV Earth and Environmental Sciences – Vol. 71. Springer, P.O. Box 17, 3300 AA Dordrecht, Países Baixos Viezzoli, A., Kaminski, V., Ebner, N., Menghini, A. (2016) Extracting IP information from AEM data to improve the hydrogeological interpretation, ASEG-PESA-AIG 2016, 25th Geophysical conference and exhibition, Adelaide, Australia

9. Apêndice A – Primeira versão do experimento

Neste Apêndice serão apresentados os aspectos constitutivos do aparato experimental e o processo de preparação das amostras, e discutidos os motivos pelos quais não foi possível proceder com essa primeira versão do experimento.

9.1 Aspectos constitutivos do aparato experimental

A primeira versão do aparato experimental era conceitualmente muito parecida com a atual. O arranjo consistia em duas células, cada uma composta por 2 partes encaixantes de resina em formato circular, uma membrana de plástico transparente que se encaixava no meio, um tubo de plástico que interceptava perpendicularmente o meio das peças e 2 eletrodos, cada um acoplado a uma das partes conforme ilustrado na Figura A1. Cada uma dessas células seria responsável por simular uma fratura em ambiente de poço, e o tubo central simularia o poço em si.



Figura A 1. Modelo esquemático da primeira versão de uma célula experimental. 1 - peças de resina, 2 – tubo de plástico central, 3 – eletrodos, 4 – amostra porosa, 5 – membrana de plástico transparente

Com o objetivo de fixar a amostra de forma adequada dentro da câmara e evitar vazamentos, inicialmente foram utilizadas membranas delgadas de silicone sólido e 2 o-rings de borracha, cada um posicionado em uma das partes de resina, conforme ilustrado na Figura A2.



Figura A 2. Foto dos componentes separados de uma das células. 1 – peças de resina, 2 – lâmina delgada de silicone, 3 – amostra porosa, 4 – membrana de plástico transparente, 5 – orings de borracha

Essa ideia inicial falhou porque a lâmina de silicone não tinha uma superfície regular adequada e, sempre que pressionada para fixar a amostra, esta acabava se partindo. A fim de solucionar esse problema, substituiu-se a lâmina de silicone por uma camada de silicone em gel, distribuído uniformemente na superfície da célula que entraria em contato com a amostra, conforme ilustrado na Figura A3.



Figura A 3. Foto da segunda proposta para contenção de vazamentos dentro da câmara utilizando silicone em gel. a) vista frontal, o silicone foi espalhado por toda essa superfície circular interna que entraria em contato com a amostra, b) vista lateral

Apesar dos esforços infelizmente essa proposta também não se mostrou eficaz, e acarretou um problema adicional: uma vez que a amostra quebrava, se tornava muito difícil realizar a troca, porque ao contrário da lâmina de silicone, que ficava solta, o silicone em gel agiu como uma cola, dificultando a abertura da câmara.

Depois de montadas, as duas células foram sobrepostas e fixadas em um suporte metálico com 3 pernas em forma de parafuso e niveladas com a utilização de uma bolha de nível. Os tubos centrais das células foram conectados através de um terceiro tubo preso com braçadeiras e as mangueiras foram acopladas às suas respectivas posições. A Figura A4 apresenta a situação final pronta para a aquisição dos dados.



Figura A 4. Foto das células montadas e fixadas no suporte metálico em cima da bancada do laboratório

As mangueiras foram conectadas cada uma a um barrilete preenchido com água de resistividade elétrica ρ_w , sendo 2 deles posicionados em uma plataforma fixa, e o outro em uma

plataforma móvel com a finalidade de poder incorporar diferentes gradientes hidráulicos ao sistema, conforme ilustrado na Figura A5.



Figura A 5. Ilustração esquemática do arranjo experimental com o conjunto de células acoplado ao sistema de barriletes

Cada uma dessas células representaria uma fratura em um nível diferente, sendo possível vários protocolos de aquisição diferentes, considerando cada uma individualmente, ou em conjunto, de forma a simular situações diversas.

Analogamente aos experimentos apresentados nesta dissertação, as medidas seriam registradas por um multímetro digital de alta impedância conectado a um computador e os dados salvos em planilhas de dados para posterior processamento.

9.2 Preparação de amostras

As amostras utilizadas nesse experimento foram preparadas a partir de placas de cerâmica com 2 de granulometrias diferentes: meshs de 200 e 320 conforme apresentado na Figura A6.



Figura A 6. Placas de cerâmica utilizadas para a preparação das amostras

Essas placas foram utilizadas para produzir várias amostras em formato de disco de espessura aproximada 5mm e diâmetro aproximado 85mm com um furo no meio de diâmetro aproximado 10,5mm. Para isso, inicialmente elas foram cortadas em lâminas finas com aproximadamente 5 mm de diâmetro com a serra presente na sala de preparação de amostras do IAG-USP conforme mostrado na Figura A7. Foi utilizado um paquímetro para posicionar as placas de forma a conseguir os cortes de espessura desejada.



Figura A 7. Processo de serragem das placas de cerâmica. a) serra utilizada para preparação das amostras, b) processo de posicionamento da amostra usando um paquímetro para chegar à espessura desejada

Depois de obtidas algumas lâminas com a espessura aproximada necessária, foram feitos os desenhos dos círculos internos e externos com o molde apropriado para as dimensões necessárias para a realização do experimento. Uma vez desenhados as amostras foram serradas novamente para chegar o mais perto possível da forma final, dessa vez com uma serra mais fina, também presente na sala de preparação de amostras do IAG-USP. O furo interno foi feito com o uso de uma furadeira. A Figura A8 apresenta as diversas amostras obtidas após esses processos. Vale ressaltar que, devido à fragilidade do material, várias amostras acabaram se quebrando durante o processo de serragem, levando um certo tempo para entender a melhor forma de se realizar esses processos com o mínimo de risco possível.



Figura A 8. Amostras irregulares obtidas após a serragem e perfuração

Finalmente, para chegar ao formato final desejado, as bordas foram lixadas com uma lixadeira elétrica como mostrado na Figura A9.



Figura A 9. Processo de lixamento final das amostras

As amostras de mesh 200 se mostraram muito fragéis, impossibilitando a passagem por todo processo de preparação sem que houvesse rupturas. As amostras de mesh 320 se mostraram mais resistentes nesse aspecto e, portanto, a preparação foi principalmente focada nelas.

9.3 Razões pelas quais não foi possível prosseguir com a versão inicial

O primeiro motivo pelo qual o experimento se tornou inviável foi a inerente incapacidade de conter os vazamentos no aparato experimental. Como a amostra tinha que ser muito fina (da ordem de poucos milímetros), ela também se tornou muito frágil. Isso impossibilitava fixá-la adequadamente dentro da câmara, visto que qualquer excesso de pressão em qualquer extremidade resultava em rupturas.

O segundo motivo também está relacionado às dimensões da amostra. Tanto sua espessura quanto seu raio eram muito pequenos, o que resultou em um volume também muito pequeno. Um volume pequeno, acarreta uma superfície específica muito pequena, e, consequentemente, uma quantidade de cargas muito pequena na interface. De acordo com a teoria eletrocinética descrita por Maslyiah & Bhatacharjee (2006), a corrente elétrica gerada pelo movimento dessas cargas também seria muito pequena e o potencial eletrocinético da ordem de 10⁻⁴ V, fora do alcance observável do multímetro (10⁻³ V). Isso é evidenciado pelo cálculo aproximado da ordem de grandeza desse potencial apresentado a seguir e pela ausência do padrão característico de escada durante aquisição dos dados, indicando a impossibilidade de medir qualquer sinal de origem eletrocinética.

O material cerâmico que compõe a amostra foi escolhido, por simular suficientemente bem, rochas porosas com propriedades similares a um arenito médio. Considerando que as amostras possuem um volume de 27.939,56 mm³ ou 2,79.10⁻⁵ m³ e a porosidade média de um arenito é de aproximadamente 17,5% (Freeze & Cherry, 1979), pode-se estimar que o volume de água contido nos poros da amostra é de 4,9.10⁻⁶ m³.

Admitindo que a água utilizada seja uma solução exclusivamente de NaCl e que a concentração do sal seja de 2,44 mol.m⁻³ (seção 4.2), pode-se estimar que a densidade volumétrica dos íons contidos nos poros da amostra é da ordem de 2,94.10²⁴ m⁻³ o que representa uma densidade volumétrica de carga de 4,70.10⁵ C.m⁻³.

O fluxo de água através da amostra é regido pela Lei de Darcy, dessa forma, de acordo com a equação A1 (Freeze & Cherry, 1979) é possível determinar a velocidade do fluxo no meio poroso¹:

$$q = -K\frac{\Delta h}{\Delta l},\tag{A1}$$

sendo q o fluxo (m.s⁻¹), K o coeficiente de condutividade hidráulica (m.s⁻¹), Δh o gradiente hidráulico (m) e Δl o caminho percorrido (m). O valor negativo para K é uma convenção já que o sentido do fluxo é da região de maior potencial hidráulico para a região de menor.

Considerando que o fluxo aconteça radialmente, Δl será a diferença dos raios maior e menor do disco, igual a 0,375 m. Assumindo que um arenito tenha valores médios de K da ordem de 10⁻⁸ m s⁻¹ (Freeze & Cherry, 1979), e o gradiente hidráulico máximo seja de 0,35 m pode-se estimar que a velocidade máxima da água na amostra é da ordem de 9,33.10⁻⁹ m.s⁻¹.

Como o potencial a ser estudado neste caso é derivado apenas de um gradiente de pressão hidráulica, o termo de fonte de densidade de corrente pode ser obtido a partir de uma simplificação da equação 20:

$$J_S = \frac{Q_V U}{S_W}.$$
 (A2)

Assumindo que a amostra esteja saturada, a densidade superficial de corrente teria um valor da ordem de $4,39.10^{-3}$ A.m⁻².

A fim de simplificar a geometria, pode-se considerar que o volume total da amostra seja um cilindro equilátero (sua altura é igual ao diâmetro de sua base). Dessa forma, a densidade de corrente passaria por uma seção de área $8,49.10^{-4}$ m², e isso implica em uma corrente elétrica *I* da ordem de $3,73.10^{-6}$ A ($3,73 \mu$ A).

Considerando que a resistência elétrica entre o par de eletrodos acoplados à amostra não passou de 100 Ω (experimentalmente), e aplicando a Lei de Ohm (equação A4):

$$V = RI, \tag{A4}$$

¹ Para o cálculo da real Velocidade de Darcy é necessário dividir o fluxo pela porosidade efetiva do meio, mas como esta informação da amostra não está disponível e tratando-se apenas de uma aproximação, essa etapa será ignorada e o valor obtido para o fluxo será considerado como a velocidade da água.

sendo *V* o potencial eletrocinético (V). Então, pode-se estimar que a ordem máxima de grandeza do potencial eletrocinético que seria gerado pelo fluxo de água através dessa amostra seria em torno de $3,73.10^{-4}$ V, abaixo do alcance observável pelo multímetro, ou na melhor das hipóteses, no limiar do ruído. Isso implica que, pela limitação do equipamento de medição, seria impossível observar um sinal eletrocinético, impossibilitando a realização do experimento.

10. Apêndice B – Códigos em MATLAB utilizados para o processamento dos dados

Neste apêndice serão apresentados os códigos utilizados para processamento dos dados experimentais e confecção dos gráficos apresentados no capítulo 5. Os trechos de código estão transcritos na cor azul.

O programa principal tem como primeiro objetivo ler a planilha de dados e, a partir desses valores, construir o gráfico do potencial medido em função do tempo. O trecho de código que realiza esse processo está descrito abaixo. Para isso, primeiramente, ele chama o código "readcsv" (linha 2), que tem como objetivo ler a planilha no formato .csv e salvar os dados em variáveis que serão fornecidas como entrada para o programa principal. A saída desse programa é um gráfico auxiliar de potencial em função do tempo que servirá como base para o gráfico principal que foi apresentado no capítulo 5 (Figuras 26, 28 e 30 respectivamente para os experimentos 1, 2 e 3).

Código principal:

figure; file='planilhadedados.csv'; u=readcsv(file,1000); (chama o código readcsv) subplot(111) h=plot(u(:,1),u(:,2),'bs'); set(h,'MarkerSize',2); xlabel('Tempo (s)'); ylabel('Potencial (mV)') sci=-5; scf=+5;

```
w=axis;w(3:4)=[sci scf];axis(w);
wa=axis;
axis square
grid on
```

Código de leitura (readcsv):

```
function v=readcsv(filename,fac)
fid=fopen(filename);
 a=fgetl(fid);disp(a)
a=fgetl(fid);
a=fgetl(fid);
k=findstr(a,',');
u(1,1)=str2num(a(k(2)-8:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-4))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+str2num(a(k(2)-6))/60+st
2:k(2)-1))/3600;
u(1,2)=str2num(a(k(3)+1:k(4)-1))*fac;
 v=u;V=a;
 a=fgetl(fid);
 while logical(a \sim = -1)
                                                                   k=findstr(a,',');
                                                                 u(1,1)=str2num(a(k(2)-8:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5:k(2)-7))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5))+str2num(a(k(2)-5))+str2num(a(k(2)-5))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5)))+str2num(a(k(2)-5))))+str2num(a(k(
                                                                   4))/60+str2num(a(k(2)-2:k(2)-1))/3600;
                                                               u(1,2)=str2num(a(k(3)+1:k(4)-1))*fac;
                                                                   v = [v;u];
                                                                   V=strvcat(V,a);
                                                                   a=fgetl(fid);
 end
fclose(fid);
```

Em seguida, o programa principal recebe o valor em centímetros de cada degrau e o número total de degraus e monta um vetor com essa quantidade de valores unitários que servirá para armazenar os valores médios calculados de cada degrau conforme mostra o trecho de código abaixo:

```
hh=[0. -37.5 -30.0 -22.5 -15.0 -7.5]';
nh=6;
iv=[1 1 1 1 1 1];
```

A seguir, o programa principal chama o código de digitação, que plota o gráfico principal do potencial em função do tempo e pede ao usuário que selecione os intervalos de cada patamar. Esses valores são utilizados para calcular o valor médio de potencial de cada degrau, que são armazenados no vetor descrito no parágrafo anterior. Esse programa tem como saída uma tabela que contem o valor em centímetros da variação da carga hidráulica aplicada (degraus), o valor médio de potencial medido em cada dergau, o desvio padrão do potencial e o número de medidas que foi utilizada para o cálculo desse valor médio. Essas tabelas estão apresentadas no capítulo 5 (Tabelas 1, 2 e 3 respectivamente para os experimentos 1, 2 e 3).

tb=DGT(u,wa,iv,hh);

Código de função de digitação (DGT):

```
function tb=DGT(a,wa,iv,c)
figure
ns=length(c);
subplot(111)
h=plot(a(:,1),a(:,2),'sr');
set(h,'markersize',2)
axis(wa);grid on
jv=digita_aux(iv,a,ns);
axis square
tb=zeros(ns,4);
k=0;
for L=1:ns
       k=k+1:
       w=shiftdim(a(jv(k,1):jv(k,2),2));
       for i=2:iv(L)
              k=k+1:
               w=[w;shiftdim(a(jv(k,1):jv(k,2),2))];
       end
       U=[w];
       tb(L,1)=c(L);
       tb(L,2)=mean(U);
       tb(L,3)=std(U);
       tb(L,4)=length(U);
end
return
function jv=digita_aux(iV,a,ns)
k=sum(iV);
```

```
jv=zeros(k,2);
ij=0;
hold on
for i=1:ns
for j=1:iV(i)
ij=ij+1;
x=ginput(1);
jv(ij,1)=dsearchn(a(:,1),x(1,1));
plot(a(jv(ij,1),1),a(jv(ij,1),2),'pk')
x=ginput(1);
jv(ij,2)=dsearchn(a(:,1),x(1,1));
plot(a(jv(ij,2),1),a(jv(ij,2),2),'pk')
end
end
hold off
```

Finalmente, o programa principal chama o código de regressão linear (lab_regress) apresentado abaixo. Esse código utiliza as tabelas de dados que saem do programa de digitação para realizar uma regressão linear por mínimos quadrados com a finalidade de encontrar a reta que melhor ajusta esse conjunto de pontos. O programa plota essa reta em um gráfico de potencial em função da diferença de carga hidráulica conforme apresentado nas Figuras 27, 29 e 31 do capítulo 5, respectivamente para os experimentos 1, 2 e 3.

[L,dL,p,sp,yht,mse,R]=lab_regress(tb,1,cht)

Código de regressão linear por mínimos quadrados (lab_regress):

```
function [L,dL,p,sp,yht,mse,R]=lab_regress(tb,ipl,cht)
x=tb(:,1);
y=tb(:,2);
sy=tb(:,3);
nx=length(x);
G=[ones(nx,1) x];
M=inv(G'*G);
p=M*G'*g;
yht=G*p;
sp=M*G'*diag(sy.*sy)*G*M;
L=p(2);dL=sqrt(sp(2,2));
b=p(1);db=sqrt(sp(1,1));
ym=mean(y);
rr=y-yht;mse=rr'*rr;
```

```
rr=y-ym;SST=rr'*rr;
rr=yht-ym;SSReg=rr'*rr;
R=SSReg/SST;
if ipl==1
       figure
       h=errorbar(x,y,sy,'ko');
       set(h,'MarkerSize',10,'MarkerFaceColor','y');
       hold on
       L=round(1000*p(2))/10;
       dL=ceil(1000*sqrt(sp(2,2)))/10;
       chL=['L= ' num2str(L) '\pm' num2str(dL) ' (mV/m)'];
       chR = ['R^{2} = 'num2str(floor(100*R)/100)];
       xi=min(x);xf=max(x);x0=0.6*(xf-xi)+xi;
       yi=min(y);yf=max(y);y0=0.9*(yf-yi)+yi;dy=0.10*(yf-yi);
       axis([floor(xi) ceil(xf) floor(yi) ceil(yf)])
       text(x0,y0,chL);
       text(x0,y0-dy,chR);
       h=plot(x,yht,'r-');
       set(h,'LineWidth',2)
       ylabel('Potencial (mV)');
       xlabel('{\Delta h} (cm)')
       title(cht)
       axis square
       hold off
disp (['L=num2str(L')])
disp (['dL=num2str(dL')])
disp (['b=num2str(b')])
disp (['db=num2str(db')])
end
```

O código lab_regress também tem como saída os coeficientes angular (L, parâmetro de acoplamento eletrocinético) e linear (b) da reta ajustada, seus respectivos desvios padrões e o coeficiente de correlação da regressão.