



Potencialidades do método do potencial espontâneo no estudo da biodegradação de contaminantes orgânicos

Carlos A Mendonça, IAG/USP

Copyright 2008, SBGF - Sociedade Brasileira de Geofísica

Este texto foi preparado para a apresentação no III Simpósio Brasileiro de Geofísica, Belém, 26 a 28 de novembro de 2008. Seu conteúdo foi revisado pelo Comitê Técnico do III SimBGF, mas não necessariamente representa a opinião da SBGF ou de seus associados. É proibida a reprodução total ou parcial deste material para propósitos comerciais sem prévia autorização da SBGF.

Resumo

Existe um campo de potencial espontâneo associado à biodegradação de uma pluma contaminante orgânica? Discutimos neste trabalho alguns fatores que apontam para uma resposta afirmativa a este questionamento bem como para a existência de pares terminais redox com separação comparável ao tamanho da pluma. Se existente (e mensurável em condições de campo) este sinal poderá auxiliar a caracterização e monitoramento de processos dinâmicos de uma área contaminada.

Introdução

Naudet et al. (2003) verificaram a existência de um sinal de potencial espontâneo (PE) com amplitude de aproximadamente 400 mV nas imediações de uma pluma de contaminação originada em um aterro sanitário desativado. A análise conjunta de dados piezométricos e de medições redox em poços mostrou um sinal de PE com origem minoritariamente eletrocinética e forte correlação com o campo redox medido diretamente na pluma.

Estudos em caixas de areia (Naudet et al., 2005) constataram a geração de um potencial elétrico associado à decomposição de um composto orgânico por microorganismos. O sinal de PE neste contexto é incompatível com os modelos geofísicos ("geobaterias") mais conhecidos (Sato & Mooney, 1960, Bigalke & Grabner, 1997) que prescrevem a existência de um meio com condução eletrônica no interior de um campo redox. Numa geobateria, um campo redox primário, causado pela difusão do oxigênio atmosférico no substrato, produz um fluxo ascendente de elétrons em terrenos com minerais condutivos (grafita ou sulfeto, por exemplo). A parte superior da massa mineral funciona como um polo negativo de corrente (catodo) e a parte inferior como um polo positivo de corrente (anodo).

A impossibilidade de existir minerais condutores (tais como os encontrados em depósitos minerais) numa

pluma de contaminação levaram Naudet et al. (2005) a considerar pares catodo-anodo na interface freática da pluma. Haveria, assim, uma transferência de elétrons a curta distância (genericamente representada por uma superfície com dipolos de corrente), associada à redução do oxigênio atmosférico. Esta concepção passou a ser reconsiderada com a descoberta que estruturas condutivas podem ser naturalmente geradas por comunidades microbianas (Reguera et al., 2005; Gorby et al., 2006). Tais estruturas, denominadas *pilis*, conduzem eletricidade e reconhecidamente interferem nas reações redox (deposição de Fe(III), por exemplo) sugerindo uma função ativa nos processos que envolvem a transferência de elétrons.

Num substrato orgânico a troca de elétrons decorre de processos de respiração extra-celular (Lovley, 1991) nos quais elétrons são produzidos na quebra das cadeias orgânicas e consumidos por agentes oxidantes diversos. A noção de catodo e anodo, neste contexto, subentende a existência de uma fase com condução eletrônica: na porção anódica os elétrons "entrariam" nessa fase; na porção catódica eles a "deixariam". Em ambientes aeróbicos o principal agente oxidante é o oxigênio atmosférico. Em ambientes anaeróbicos, esta função pode ser assumida por diversas substâncias, tanto na fase mineral (Fe(III), Mn(IV), SO₄) quanto nas fases aquosa (NO₃) ou gasosa (CH₄).

Motivados pela descoberta das estruturas tipo *pilis*, Ntarlagiannis et al. (2007) realizaram experimentos em colunas de areia que indicaram que formas microbianas conseguem eletrificar o meio e, neste processo, descarregar elétrons no topo da coluna (no caso aberta ao ar). Inferiu-se do experimento uma separação de polos redox proporcional à extensão da coluna (1 m). A repetição do experimento com variedades mutantes (não-geradoras de pilis) não permitiu degradar o substrato orgânico (lactose) e, conseqüentemente, estabelecer um campo PE na coluna.

O estudo de Ntarlagiannis et al. (2007) é de extrema relevância no entendimento de sinais elétricos gerados em uma pluma contaminante orgânica. A separação anodo-catodo aconteceria em condições de campo? Qual a sua extensão? Embora se reconheça a capacidade condutiva das estruturas tipo pilis, não fica evidente seu

potencial em eletrificar o meio como um todo (vide discussão em Nature, 2007, vol 449,p.388).

Neste trabalho, utilizamos de modelagem numérica para calcular a amplitude de anomalias de PE num modelo geoeétrico compatível com uma pluma de contaminação. Em todos os modelos uma mesma quantidade de corrente (100mA) é utilizada mas sua distribuição espacial é diferente. Como discutido a seguir, é necessário que as correntes tenham uma separação de polos comparável ao tamanho da pluma para que anomalias da ordem de centenas de milivolts, tais como observadas por Naudet et al. (2003), sejam obtidas.

Metodologia

Consideremos um vetor n-dimensional, \mathbf{u} , com n valores de PE medidos em um levantamento. A formulação por funções de Green numéricas, segundo esquemas de diferenças finitas (Mendonca, 2008) estabelece que

$$\mathbf{u} = \mathbf{R}\mathbf{q}$$

sendo \mathbf{R} a matriz de resistência e \mathbf{q} os termos de fonte. As linhas da matriz de resistência contem as respostas do meio a fontes unitárias de corrente colocadas nas posições de medidas. Seu cálculo requer, portanto, o conhecimento prévio do modelo de resistividade.

Num problema inverso (ou de interpretação de dados reais) os dados em \mathbf{u} são conhecidos e o objetivo é estimar as correntes \mathbf{q} no substrato. Num problema direto o objetivo é determinar a anomalia \mathbf{u} correspondente a uma distribuição \mathbf{q} em particular.

Para analisar a amplitude da anomalia de PE numa pluma de contaminação vamos considerar um modelo geoeétrico representado na Figura 1 e diferentes distribuições de correntes (A, B, C, D e E na Figura 2). A distribuição de corrente fica confinada à região do modelo com resistividade de 10 ohm.m, fazendo com que os pares redox fiquem no interior da pluma. A conservação da carga elétrica faz com $\sum_m q_i = 0$, sendo m o número de pontos com corrente. Para efeito de comparação, as distribuições foram normalizadas de forma a fornecer $\sum_m |q_i| = 100 \text{ mA}$, sendo a soma dos polos negativos igual a -50mA e a soma de polos positivos igual a +50mA.

Os programas de cálculo evoluíram três etapas: i) definição do modelo geoeétrico, ii) entrada das distribuições de corrente, iii) cálculo da matriz de resistência (diferenças finitas) e obtenção da anomalia \mathbf{u} . Os vínculos nas distribuições de corrente foram implementados combinando um processo iterativo por interface grafica (para a inserção de pontos com correntes positivas ou negativas) com um procedimento inverso para calcular um conjunto com m pontos de correntes uma vez escolhidos k<m pontos na etapa interativa.

A Figura 2 mostra as distribuições de corrente utilizadas e os resultados obtidos. O modelo A ilustra uma combinação estritamente local de pares anódicos e catódicos. A favor deste modelo pesa o argumento que a eletrificação global do meio não seria viável energeticamente para as comunidades microbianas. Os modelos B, D e E ilustram estágios de separação crescentes entre os polos de oxidação e de redução. O modelo C simula uma distribuição superficial de dipolos de corrente, tal como prevista pelo modelo de Naudet et al. (2005).

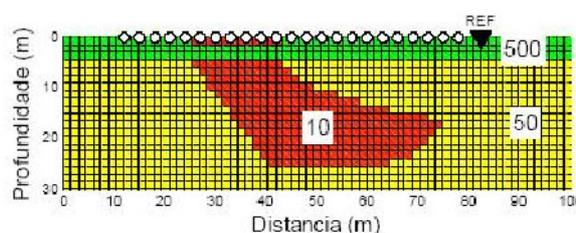


Figura 1 – Modelo geoeétrico com resistividades de 500 ohm.m (zona vadoza), 50 ohm.m (zona saturada) e 10 ohm.m (pluma de contaminação). Posições de medida (círculo) e de referência (triângulo).

Discussão e Conclusões

Os resultados na Figura 2 mostram que uma anomalia de potencial espontâneo, tal como a medida por Naudet et al. (2003), requer uma separação de polos de corrente comparável à dimensão da pluma. Configurações localizadas de pares redox diminuem sensivelmente a amplitude do sinal elétrico. Para pares redox separados, a estimativa das fontes de corrente potencialmente pode indicar locais com reações terminais redox. Conhecendo as reações de meia-cela, seria possível estimar a taxa de conversão química envolvida em cada processo, o que certamente contribuiria no monitoramento da biodegradação de uma pluma orgânica e ou sua resposta perante iniciativas de remediação.

Referências

- Bigalke, J. & Grabner, E. W., 1997, The geobattery model: a contribution to large scale electrochemistry, *Electrochim. Acta*, 42, 3443-3452.
- Gorby, Y. A. et al., 2006, Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms, *PNAS*, 103, 11358-11363.

Naudet, V., Revil, A. & Bottero, J.-Y., 2003, Relationship between self-potential (SP) signals and redox conditions in contaminated groundwater, *Geophysical Research Letters*, 30, 2091.

Naudet, V. & Revil, A., Sandbox experiment to investigate bacteria-mediated redox processes on self-potential signals, *Geophysical Research Letters*, 32, L11405.

Ntarlagiannis, D., Atekwana, E. A., Hill, A. E. & Gorby, Y. Microbial nanowires: Is the subsurface hardwired, 2007, *Geophysical Research Letters*, 34, L17305.

Mendonca, C. A., 2008, Forward and inverse self-potential modeling in mineral exploration. *Geophysics*, 73, F33-F43.

Reguera, G., McCarthy, K. D., Mehta, T., Nicoll, J. S., Tuominen, M. T. & Lovely, D. R., Extracellular electron transfer via microbial nanowires, 2005, *Nature*, 435, 1098-1101.

Sato, M. & Mooney, H.M., 1960, The electrochemical mechanism of sulfide self-potentials, *Geophysics*, 25, 226-249.

Figura 2 – Anomalias de potencial espontâneo correspondentes às distribuições de corrente A, B, C, D, e E. Soma de polos negativos (azul) igual a -50mA, soma de polos positivos (vermelho) igual a +50mA. Zonas de oxidação (vermelho) e redução (azul). Modelos A, B, D e E representando distribuições com separações crescentes entre as terminações redox. Modelo C representando uma distribuição dipolar de corrente na superfície freática. Num contexto de biodegradação, as correntes positivas indicam os locais de consumo do substrato orgânico; as correntes negativas os locais com recepção de elétrons.

