

## Assinaturas magnéticas de processos biogeoquímicos em uma área contaminada por hidrocarbonetos

Moraes C. S.\*<sup>1</sup>, Ustra A. T.<sup>1</sup>, Barbosa A. M.<sup>2</sup>, Tengan C. U.<sup>1</sup>, Imbernon R. A. L.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – USP.

<sup>2</sup>Instituto de Pesquisas Tecnológicas; Dept de Engenharia Química – POLI/USP.

<sup>3</sup>Escola de Artes, Ciências e Humanidades - USP.

Copyright 2022, SBGf - Sociedade Brasileira de Geofísica

*Este texto foi preparado para a apresentação no IX Simpósio Brasileiro de Geofísica, Curitiba, 04 a 06 de outubro de 2022. Seu conteúdo foi revisado pelo Comitê Técnico do IX 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

A contaminação ambiental de solo e águas subterrâneas pode ser estudada por meio da geofísica. Em conjunto com métodos mais tradicionais como a eletrorresistividade, a biogeofísica tem ganhado cada vez mais espaço com o estudo dos efeitos da atividade microbiana e suas alterações no meio a partir da análise de parâmetros como as propriedades magnéticas do ambiente contaminado, fornecendo assim importantes informações sobre a evolução biogeoquímica do meio. Esse projeto tem como objetivo o estudo de propriedades magnéticas de amostras de sedimentos de uma área contaminada por óleo de creosoto, buscando identificar processos ligados a biodegradação dos compostos do óleo que resultem na precipitação de minerais magnéticos.

### Introdução

A poluição de solos e água em subsuperfície causada por hidrocarbonetos é uma das formas mais comuns de contaminação. Nem todas as áreas contaminadas apresentam grandes concentrações de poluente, nessas regiões métodos ativos de remoção de contaminante não se mostram eficientes e, por esse motivo a atenuação natural monitorada tem se tornado um método de escolha para recuperação ambiental (Lund et al., 2017).

As diversas fases do contaminante e os processos de degradação associados a ele alteram as propriedades físicas, químicas e biológicas do meio. Atekwana e Slater (2009) descrevem como as alterações nas propriedades do meio acarretam a mudança das propriedades geofísicas. Os processos de degradação podem resultar da ação de micro-organismos que ocorrem naturalmente no solo. Nesses casos, uma série de alterações causadas pelos micro-organismos podem ser identificadas através do uso da biogeofísica, das quais podemos citar o biofilme produzido pelo aumento da população microbiana, as transformações biogeoquímicas, os subprodutos do metabolismo (ácidos orgânicos, surfactantes, gases biogênicos e minerais magnéticos) e os processos redox. (Atekwana; Slater, 2009). Lovley et al., 1987 propõe que bactérias redutoras de ferro podem utilizar hidrocarbonetos como fonte de carbono e, portanto, a formação de magnetita ultrafina

pode estar associada a degradação de hidrocarbonetos. Portanto o estudo da susceptibilidade magnética pode apresentar importantes informações para identificação e monitoramento de áreas com ocorrência de redução de ferro devido a ação bacteriana (Atekwana et al., 2014).

O objetivo deste trabalho é identificar sinais de transformações minerais resultantes da biodegradação dos hidrocarbonetos através da análise de diversas propriedades magnéticas de amostras de sedimentos não consolidados, oriundas de uma área contaminada por óleo de creosoto. A hipótese que embasa esse trabalho provém da biodegradação governada por bactérias que reduzem o ferro em seu processo metabólico, resultando na transformação desses minerais e na precipitação de minerais magnéticos de granulometria ultrafina. Espera-se associar as assinaturas magnéticas obtidas a processos biogeoquímicos que ocorrem na área, contribuindo assim para o melhor entendimento dos fenômenos que envolvem ferro na degradação de hidrocarbonetos.

### Metodologia/ Problema Investigado

A área de estudo se localiza no bairro do Jaguaré, na zona oeste da cidade de São Paulo. Sua estratigrafia é composta por uma camada de aterro argiloso arenoso com aproximadamente 2 m de espessura que cobre camadas de argila, areia e cascalho com granodrecência ascendente, características de depósitos aluvionares quaternários, localizados acima de depósitos terciários da Bacia de São Paulo (Freitas et al., 2015).

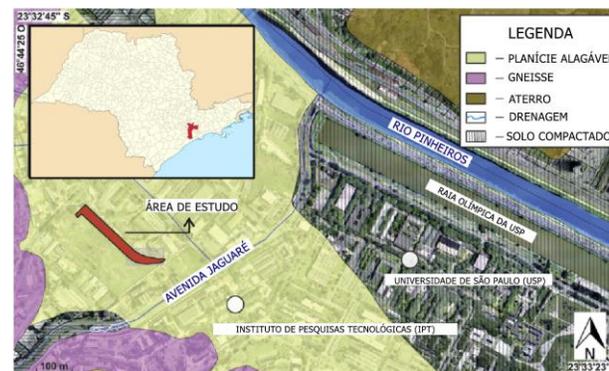


Figura 1 - Área de estudo com a geologia local. É possível observar a localização do sítio de estudo sob a área da planície de inundação do rio Pinheiros (à direita), que contribui para a estratigrafia observada. Modificado de (Netto et al., 2020)

O local abrigou, entre 1974 e 1997, uma usina de tratamento de madeiras, onde eram realizadas todas as etapas do tratamento, que envolviam o corte, a preservação química, realizada com arseniato de cobre cromatado, pentaclorofenato de sódio e óleo de creosoto, e armazenamento das madeiras tratadas. A investigação confirmatória de contaminação realizada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) em 2011, indicou a contaminação principalmente por hidrocarbonetos (Freitas et al., 2015).

Amostras de testemunhos realizados na área foram coletadas e cedidas pelo IPT. Os testemunhos SD23 e SD34 correspondem a uma região não contaminada (background) e a uma região contaminada, respectivamente, tendo sido coletados a cada 30 cm ao longo de ambos os testemunhos. O testemunho SD35 foi amostrado com o auxílio de luz ultravioleta (UV), que é refletida onde há a presença do óleo de creosoto, garantindo a amostragem nas posições contaminadas.



Figura 2 – Escolha das amostras do perfil SD35 com base na reflexão da luz ultravioleta

Foram realizadas análises da susceptibilidade magnética (MS) em temperatura ambiente, e sua variação em função da temperatura (curvas termomagnéticas), análises de dados de magnetização remanescente anisterética (ARM) e magnetização de remanência isothermal (IRM), aquisição e análise de curvas de histerese simples e ciclos de histerese pelo método First-Order Reversal Curves (FORC), aplicação da metodologia Superparamagnetic Concentration and Dipole Moment (SPCDM) para dados de decaimento da magnetização em função do tempo e a interpretação de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As medidas de SM foram realizadas submetendo cada amostra a campo alternado em três frequências (976 Hz, 3904 Hz e 15.616 Hz) no MFK 1 (Agico).

Para a realização das curvas termomagnéticas foram selecionadas seis amostras, que foram submetidas a temperaturas que variaram da temperatura ambiente, cerca de 26°C, até aproximadamente 710°C, em um ciclo de aquecimento seguido de um ciclo de resfriamento. As medidas foram realizadas no susceptibilímetro KLY 2 (Agico) e corrigidas com os arquivos de correção dos termopares AP868F e APP1198.

Para a aquisição da ARM as amostras foram submetidas a um protocolo de desmagnetização por frequência alternada (AF), com valores de campo crescentes entre 0 e 100 mT, superposto a um campo constante de 50  $\mu$ T. A magnetização remanente isothermal (IRM) foi obtida

submetendo as amostras em um magnetizador por pulsos, modelo MMPM10 (Magnetic Measurements Ltd.), a um campo de 1000mT, no sentido da medida e a 300 e 100 mT no sentido oposto ao de medida (backfield). As magnetizações foram medidas no magnetômetro criogênico 755U (2G-Enterprises), localizado em uma sala blindada no laboratório USPMag.

A aquisição das curvas de histerese, FORC e SPCDM foram realizadas no magnetômetro de amostra vibrante (VSM) modelo Micromag 3900 (Lakeshore). As medidas de histerese tiveram campo máximo 1 T, com passos de aquisição a cada 0,01 T. A aquisição FORC se deu em sweep mode discreto, com campo de saturação de 350 mT, averaging time de 300 ms e número de FORCs igual a 150. Para a aplicação da metodologia SPCDM foram aplicados os procedimentos experimental e de inversão desenvolvido por Leite (2018).

Para as análises MEV, as amostras foram fixadas em fita de carbono dupla face, com cobertura de platina, no microscópio eletrônico de varredura Quanta FEG 650 (Thermo Fisher Scientific), e as microanálises foram adquiridas com detector de EDS modelo XFlash 6/60.

## Resultados

A Figura 3 mostra curvas termomagnéticas a 3,9 metros dos três perfis. As curvas mostram a temperatura de Curie concordante com a da magnetita (580°C), indicando a presença do mineral. No perfil SD23 também é possível observar a ocorrência de transformação de fase mineral caracterizada pela diferença entre as curvas de aquecimento e resfriamento.

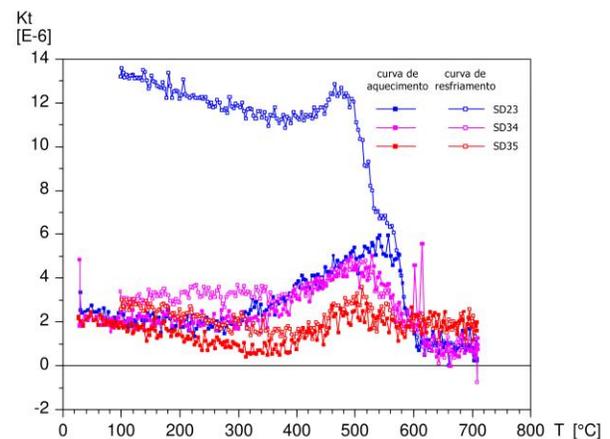


Figura 3 – Curvas termomagnéticas de aquecimento (quadrados preenchidos) e resfriamento (quadrados vazios) para a profundidade de 3,9 metros. A curva azul representa o perfil não contaminado (SD23) e as curvas rosa e vermelho representam os perfis contaminados amostrado de forma equiespaçada (SD34) e por luz UV (SD35)

A Figura 4 apresenta os resultados obtidos em função da profundidade. O perfil de MS (Fig.4a) indica o aumento da susceptibilidade na região da zona saturada para os

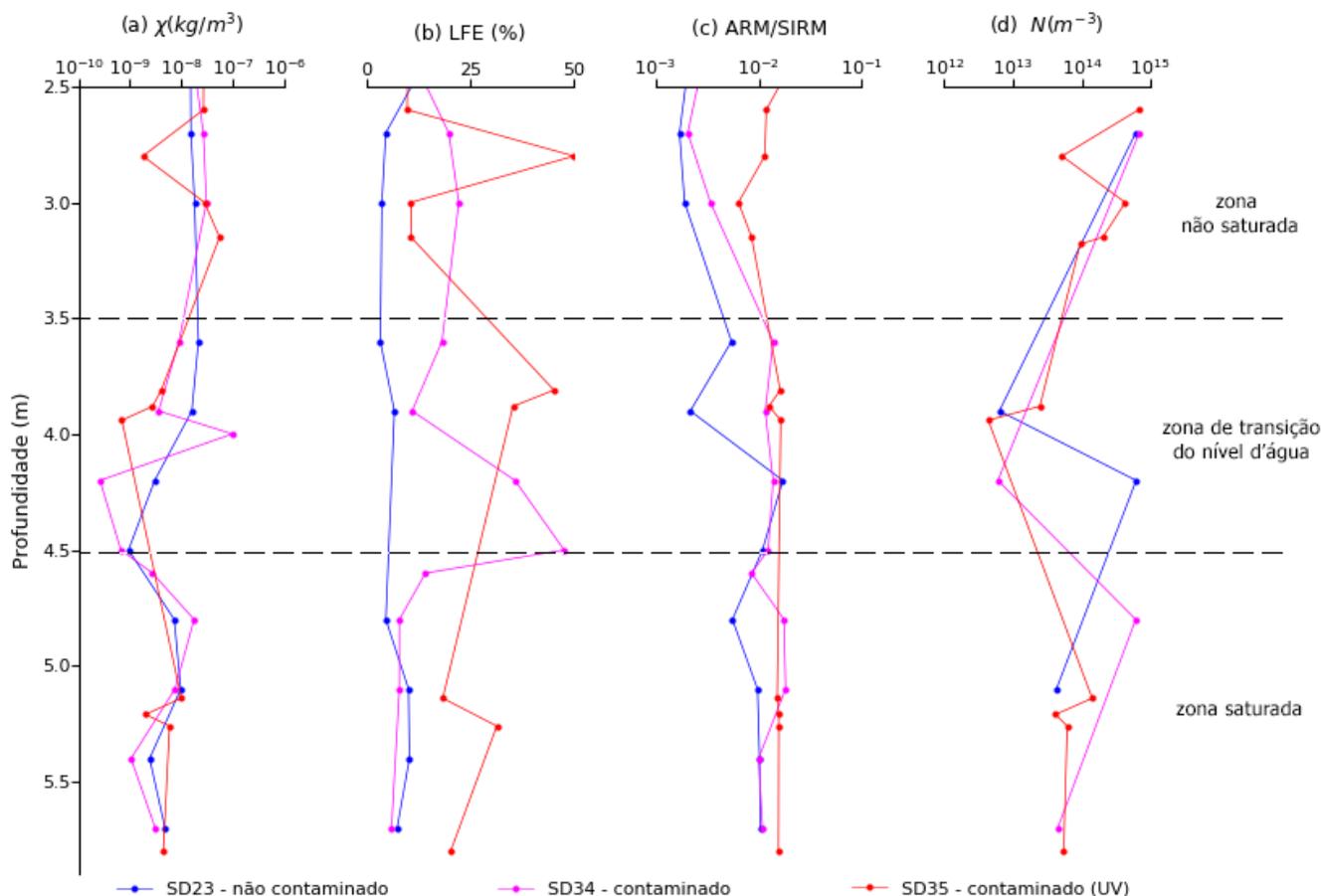


Figura 4 – Perfis em função da profundidade para os poços SD23, SD34 e SD35. (a) Susceptibilidade magnética. (b) Parâmetro LFE. (c) Razão ARM/SIRM. (d) Concentração de minerais paramagnéticos.

três perfis. O parâmetro LFE (Fig. 4b) apresenta maiores valores para os perfis contaminados, refletindo maiores concentrações de minerais ultrafinos, do domínio SP-SSD (Ustra, 2019). Destacam-se ainda os picos correspondentes à interface da zona saturada, uma região biogeoquimicamente mais ativa. Maiores valores da razão ARM/SIRM (Fig. 4c) indicam a diminuição do tamanho dos grãos magnéticos na interface da zona saturada do perfil SD23 e maiores concentrações de minerais menores para os perfis contaminados. O perfil de concentração de partículas SP (Fig. 4d) indica a diminuição da concentração dessas partículas em aproximadamente 4 metros, na interface da zona saturada.

### Discussão e Conclusões

A curva termomagnética do perfil SD23 indica a formação de magnetita durante o aquecimento e resfriamento das amostras, talvez pela transformação de óxidos de ferro/titânio, que, em curvas termomagnéticas, podem produzir uma fase rica em titânio, com a formação de ilmenita e uma outra fase, rica em ferro, com a formação de magnetita (Evans; Heller, 2003). Grande parte das

transformações das fases minerais observadas durante o aquecimento das amostras não contaminadas não foram observadas nas amostras contaminadas. Uma explicação para esse efeito é que o contaminante inibe algumas transformações no ambiente natural, fazendo com que a diversidade mineral seja maior na região não contaminada. Os anéis aromáticos que compõem o creosoto tendem a ser adsorvidos nas partículas sólidas dos sedimentos, devido a sua hidrofobicidade e baixa solubilidade em água (Peluffo et al., 2016). A interação do contaminante com as superfícies minerais pode modificar significativamente a disponibilidade ou o acesso ao ferro, dificultando os processos de transferência de elétrons (bióticos ou abióticos) e, conseqüentemente, inibindo (ou limitando) as transformações minerais. É possível que os efeitos do contaminante nas transformações minerais deixem registros de processos bióticos e abióticos.

As maiores variações da susceptibilidade magnética nas proximidades da zona de transição do nível d'água são concordantes com as observações de Atekwana et al. (2014), que mostram picos de susceptibilidade magnética na interface da zona não saturada com a zona saturada para uma região contaminada por hidrocarbonetos. O

aumento da susceptibilidade na zona do nível d'água é um indício de que as transformações minerais que envolvem o ferro são mais intensificadas nesta região, possivelmente devido aos processos redox que utilizam esse mineral. As variações do nível d'água implicam em variações das condições redox do ambiente, o que pode facilitar ou inibir os processos de transferência de elétrons conduzidos por bactérias anaeróbicas e aeróbicas que são capazes de reduzir e oxidar o ferro do ambiente. A biodegradação de componentes do óleo de creosoto por bactérias Fe-redutoras pode provocar o aumento de partículas de magnetita ultrafinas (SP-SD) no meio, em decorrência de sua atividade metabólica. Utilizando esse argumento, os diversos parâmetros ambientais que identificam a resposta magnética de partículas no intervalo SP-SD podem ser considerados evidências da biodegradação. Todos os métodos de investigação granulométrica magnética apontam para a mesma interpretação. O parâmetro LFE sugere o aumento da quantidade de grãos magnéticos ultrafinos na região do nível d'água apenas para os perfis contaminados, possibilitando uma distinção clara entre os perfis contaminados e não contaminado. Essa distinção não é possível de ser verificada apenas com a análise de susceptibilidade. A razão ARM/SIRM sugere uma granulometria decrescente para os perfis, sendo o perfil SD23 o de maior granulometria e o perfil SD35 o de menor. As diversas propriedades magnéticas analisadas possibilitaram a caracterização quanto a teor, fase mineral e tamanho das partículas magnéticas de amostras sedimentares da área contaminada por óleo de creosoto. As assinaturas magnéticas identificadas sugerem que o contaminante inibe diversas reações geoquímicas, resultando em uma menor diversidade mineral nos locais contaminados. Por outro lado, as assinaturas apontam para a diminuição da granulometria magnética na região contaminada, coerente com assinaturas magnéticas de minerais magnéticos biogênicos na zona de transição do nível d'água, evidenciando a sensibilidade dos processos de biodegradação às condições redox do ambiente. Esse trabalho contribui para o avanço do entendimento de como os processos biogeoquímicos naturais são impactados por ações antrópicas, como a contaminação dos solos, e, até mesmo, por mudanças climáticas, que devem afetar as condições redox dos solos em períodos de secas e alagamentos.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pela bolsa de pesquisa (2019/23677-2). Ao LRAC (Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas), do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo) e ao FIPT (Fundação de Apoio ao Instituto de Pesquisa Tecnológica) pelo apoio e financiamento do projeto do pesquisador Alexandre Muselli Barbosa. Ao pesquisador Alexandre Muselli Barbosa, por conceder as amostras utilizadas neste estudo. Ao Laboratório de Paleomagnetismo e Magnetismo das Rochas (USPMAG) do Instituto de Geofísica, Astronomia e Ciências Atmosféricas (IAG) e ao Laboratório de

Geoprocessamento (LabGEO) do Instituto de Oceanografia (IO) pela disponibilização do laboratório para realização das medidas.

### Referências

- Atekwana, E. A., Mewafy, F. M., Aal, G. A., Werkema, D. D., Revil, A., & Slater, L. D. (2014). High-resolution magnetic susceptibility measurements for investigating magnetic mineral formation during microbial mediated iron reduction. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 119 (1), 80–94. Doi:10.1002/2013jg002414
- Atekwana, E. A.; Slater, L. D. (2009). Biogeophysics: A new frontier in earth science research. *Reviews of Geophysics*, v. 47, n. 4. Doi: 10.1029/2009rg000285
- Evans, M. E., & Heller, F. (2003). *Environmental magnetism: Principles and applications of enviromagnetics*. Amsterdam: Academic Press.
- Freitas, L. G., Gandolfo, O. C. B., Galli, V. L., Blanco, R. G., Barbosa, A. M. & Leite, D. C., (2015). Integração de Métodos Geofísicos com a sonda MIP para caracterização estratigráfica de uma área contaminada, 15º Congresso Brasileiro de Geologia e Engenharia ambiental.
- Leite, A. S. (2018). Procedimento para a caracterização quantitativa de minerais superparamagnéticos no magnetismo ambiental. Dissertação (Mestrado) — São Paulo: Universidade de São Paulo.
- Lovley, D. R., Stoltz, J. F., Nord, G. L., Phillips, E. J. P., (1987). Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature* 330, 252-254. Doi: 10.1038/330252a0.
- Lund A. L., Slater L. D., Atekwana E. A., Ntarlagiannis D., Cozzarelli I., E Bekins B. A. (2017). Evidence of Coupled Carbon and Iron Cycling at a Hydrocarbon-Contaminated Site from Time Lapse Magnetic Susceptibility. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 19, Art. no. 19. Doi: 10.1021/acs.est.7b02155.
- Netto, L. G., Barbosa, A. M., Galli, V. L., Pereira J. P. S., Gandolfo O. C. B. E Birelli C. A. (2020). Application of invasive and non-invasive methods of geo-environmental investigation for determination of the contamination behavior by organic compounds. *Journal of Applied Geophysics*. Doi: 10.1016/j.jappgeo.2020.104049.
- Peluffo, M.; Pardo, F.; Santos, A.; A. Romero (2016). Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a pah-contaminated soil. *Science of The Total Environment*, v. 563-564, p. 649–656. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.034.
- Ustra, A., Mendonça, C., Leite, A., Jaqueto, P., Novello, V. (2019). Low field frequency dependent magnetic susceptibility inversion. *Computers Geosciences*. Doi:10.1016/j.cageo.2019.104326.