

Rio de Janeiro, RJ / Novembro, 2025

Ressonância magnética nuclear em baixo campo no estudo de solo contaminado por petróleo



***Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Solos
Ministério da Agricultura e Pecuária***

ISSN 1517-2627 / e-ISSN 2966-2443

Documentos 252

Novembro, 2025

**Ressonância magnética nuclear
em baixo campo no estudo de
solo contaminado por petróleo**

*Catarina Mendes Rebello
Etelvino Henrique Novotny
Bianca Braz Mattos
Agatha Ayra Araujo Borges
Ilana Musacchio
Michele Fabri de Resende*

***Embrapa Solos
Rio de Janeiro, RJ
2025***

Embrapa Solos

Rua Jardim Botânico, 1024.
Jardim Botânico.
Rio de Janeiro, RJ
22460-000
www.embrapa.br/solos
www.embrapa.br/fale-conosco

Comitê Local de Publicações

Presidente

Cláudia Pozzi Jantalia

Secretário-executivo

Marcos Antônio Nakayama

Membros

*Bernadete da Conceição Carvalho
Gomes Pedreira, David Vilas Boas
de Campos, Evaldo de Paiva Lima,
Helga Restum Hissa, José Francisco
Lumbreras, Joyce Maria Guimarães
Monteiro, Lucia Raquel Queiroz Pereira
da Luz, Maurício Rizzato Coelho e
Wenceslau Geraldes Teixeira*

Edição executiva

Marcos Antônio Nakayama

Revisão de texto

Marcos Antônio Nakayama

Normalização bibliográfica

Luciana Sampaio de Araujo

Projeto gráfico

Leandro Sousa Fazio

Diagramação

Alexandre Abrantes Cotta de Mello

Foto da capa

Michele Fabri de Resende

Publicação digital: PDF

Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Solos

Ressonância magnética nuclear em baixo campo no estudo de solo contaminado por
petróleo / Catarina Mendes Rebello ... [et al.]. — Rio de Janeiro : Embrapa Solos,
2025.

PDF (29 p.) : il. color. — (Documentos / Embrapa Solos, e-ISSN 2966-2443 ; 252).

1. Análise do Solo. 2. Contaminação. 3. Petróleo. I. Rebello, Catarina Mendes. II.
Novotny, Etelvino Henrique. III. Mattos, Bianca Braz. IV. Borges, Agatha Ayra Araujo.
V. Musacchio, Ilana. VI. Resende, Michele Fabri de. VII. Embrapa Solos. VIII. Série.

CDD (23. ed.) 538.362

Autores

Catarina Mendes Rebello

Estudante de Ciências Ambientais na Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, bolsista (iniciação científica — Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ

Etelvino Henrique Novotny

Agrônomo, doutor em Química, pesquisador da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ

Bianca Braz Mattos

Bióloga, mestra em Microbiologia, analista da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ

Agatha Ayra Araujo Borges

Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, bolsista (iniciação científica — Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ

Ilana Musacchio

Estudante de Geografia na Universidade do Estado do Rio de Janeiro, bolsista (iniciação científica — Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ

Michele Fabri de Resende

Química, doutora em Química, bolsista (pós-doutorado — PronaSolos/Finep) da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq (processo: 442377/2023-1); Finep/CT-Agro/FNDCT (Convênio 01.22.0081.00, Ref. 1218/21) e Mapa (TED 396/2020). EH Novotny agradece ao CNPq pela bolsa produtividade em pesquisa (307694/2023-2) e à Faperj pela bolsa Cientista do Nosso Estado (E-26/200.470/2023). CM Rebello, AAA Borges e I Musacchio agradecem ao CNPq pelas bolsas PIBIC.

Apresentação

O petróleo é a principal fonte energética mundial, correspondendo a um terço da matriz energética global, além de ser matéria-prima para diversos produtos. No entanto, durante sua exploração, transporte e refino, podem ocorrer derrames e vazamentos com severos impactos ambientais. A grande problemática associada ao derrame de petróleo no meio ambiente está relacionada à presença de hidrocarbonetos aromáticos tóxicos conhecidos pela sigla BTEX (Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno e Xileno), bem como outros compostos.

A possibilidade de utilizar a ressonância magnética nuclear (RMN) em baixo campo na área é promissora, pois seu princípio tem como base a diferença de relaxação dos prótons do fluido, seja esse a água ou o petróleo. As análises por RMN em baixo campo são rápidas, não destrutivas, não invasivas e, muitas vezes, não exigem preparo prévio, além de serem de custo muito menor que a RMN em alto campo. Portanto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para a quantificação de petróleo em solos utilizando a RMN em baixo campo. Para isso, foram utilizados petróleo bruto, água Milli-Q e um solo tipicamente arenoso para a realização de testes metodológicos e para a calibração do método. Foram analisados os dados e as sequências de pulsos, definindo as mais eficientes para a quantificação, assim como as condições necessárias para a realização do experimento. Constatou-se que, para ser viável a quantificação de petróleo em solo arenoso úmido, seria necessária a adição de uma solução com manganês nas amostras, para que assim se encurtasse a relaxação da água e a diferenciasses bem do petróleo. Dessa maneira, tornou-se possível quantificar o teor de petróleo em cada amostra, assim como determinar a quantidade de água presente ($R^2 = 0,9994$), sendo possível quantificar uma concentração menor que 0,5% de petróleo na amostra. Logo, o método por RMN em baixo campo mostrou-se eficiente para caracterização de solo contaminado por petróleo, além de estar inserido no conceito da “química verde”.

Este trabalho atende aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estipulados pelas Nações Unidas (ONU) ODS 6: Água Potável e Saneamento, mais especificamente à meta 6.3, que pretende, “até 2030, melhorar a qualidade da água, reduzindo a poluição, eliminando despejo e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas e aumentando substancialmente a reciclagem e reutilização segura globalmente”, e ODS 15: Vida Terrestre, mais especificamente à meta 15.1, que pretende, “até 2020, assegurar a conservação, recuperação e uso sustentável de ecossistemas terrestres e de água doce interiores e seus serviços, em especial florestas, zonas úmidas, montanhas e terras áridas, em conformidade com as obrigações decorrentes dos acordos internacionais.”

Marisa Teixeira Mattioli

Chefe-Geral em exercício da Embrapa Solos

Sumário

Introdução	11
Procedimento Experimental	16
Método para análise de contaminação do solo por petróleo	18
Considerações finais	26
Referências	26

Introdução

Nenhuma fonte de energia tem a importância geopolítica que o petróleo possui. No entanto, a comercialização do petróleo envolve questões geopolíticas entre os detentores de amplas reservas petrolíferas, os maiores consumidores e os grandes produtores. Esse petróleo vem sendo o principal produto energético global, respondendo por cerca de um terço da matriz energética mundial. Seu excepcional comércio entre os países é devido à relativa facilidade com que esse insumo pode ser transportado, constituindo a base da economia produtiva mundial.

Hoje em dia, a importância do petróleo vai além do uso energético, visto que ele é considerado uma das matérias-primas mais importantes para a sociedade, sendo largamente utilizado como fonte primária em diversos tipos de derivados, tais como: plásticos, polímeros, borracha sintética, fertilizantes, produtos de limpeza, tintas, entre outros.

Porém, entre a extração do petróleo e o consumo dos seus inúmeros produtos, há um longo caminho a ser percorrido, no qual podem advir inúmeras ocorrências de vazamento desse petróleo.

Os maiores riscos da contaminação do solo por petróleo e seus derivados consistem na presença de alguns compostos químicos como: compostos orgânicos voláteis, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, como os BTEX (Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno e Xileno), óleos pesados, subprodutos do craqueamento dos derivados petroquímicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fenóis, etc.

Em geral, a contaminação do solo apresenta características intrínsecas como: caráter cumulativo e a baixa mobilidade dos poluentes. Entretanto, essa situação pode ser diversa em solos arenosos, por exemplo, onde a mobilidade dos contaminantes torna-se maior, sendo a lixiviação facilitada, e, assim, aumenta o risco de atingir os lençóis subterrâneos e diferentes corpos d'água (Ambaye et al., 2022).

Uma vez no solo, o petróleo e seus derivados podem se dispersar de diversos modos, dependendo de fatores como: a quantidade de

líquido despejada, as características físico-químicas do contaminante e do solo. Uma vez no solo, a dispersão desses contaminantes é condicionada a uma série de processos de transporte, tais como fluxo de massa e lixiviação, podendo atingir o lençol freático. Ou então, a dissolução parcial de componentes solúveis também pode contaminar aquíferos, comprometendo a qualidade de cursos d'água e de poços de extração de água de abastecimento. Assim como a volatilização dos componentes mais leves pode provocar poluição atmosférica ou levar ao acúmulo de vapores explosivos em algumas estruturas. Há também a possibilidade de ficar retido no solo, formando uma fonte de contaminação de longo prazo. E, por fim, esses hidrocarbonetos ficam sujeitos à biodegradação resultante de processos físico-químicos e biológicos (Oliveira; Loureiro, 1998; Ambaye et al., 2022).

A contaminação do solo com hidrocarbonetos de petróleo é um problema mundial (Ambaye et al., 2022). Tendo a cidade do Rio de Janeiro como exemplo, pode-se observar certa frequência com que ocorrem acidentes ambientais envolvendo o derramamento de petróleo, visto que, em menos de 50 anos, a Baía de Guanabara já sofreu com três grandes desastres, somando mais de oito milhões de litros nela derramados, afetando toda a população que se beneficiava dos serviços ecossistêmicos providos por ela.

Após 17 anos do primeiro derramamento de petróleo na Baía de Guanabara, ocorreu a ECO-92, conferência mundial que buscava alcançar o desenvolvimento sustentável. Nessa conferência, o Brasil estabeleceria, por meio da Agenda 21 nacional, alguns objetivos a fim de preservar os ecossistemas. Entre eles, podemos citar a implementação de um sistema de gestão ambiental nas áreas portuárias, para controle de rejeitos, derramamento de petróleo e melhoria da qualidade dos serviços prestados, bem como para melhor monitoramento e combate à poluição do solo e da água, além de passar a apoiar o desenvolvimento de pesquisas e estudos sobre proteção da superfície do solo contra a ação antrópica (Brasil, 2004b).

Um dos grandes impactos do petróleo no meio ambiente está relacionado à sua composição química, a qual é constituída pelos compostos BTEX, consistindo de hidrocarbonetos aromáticos. Esses

compostos constituem, por exemplo, cerca de 10 a 59% da gasolina, sendo os que possuem maior solubilidade em água e são os mais móveis da fração da gasolina. Portanto, são os contaminantes que, provavelmente, primeiro irão atingir o lençol freático (Corseuil, 1992; Brito et al., 2005).

Os compostos BTEX são considerados substâncias tóxicas por serem depressoras do sistema nervoso central e por serem cancerígenas. Entre eles, podemos citar o caso do benzeno, que, desde 1982, consta como agente carcinogênico pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), sendo o mais tóxico dentre os BTEX para a saúde humana. Seus riscos compreendem tanto a exposição crônica, ou seja, a pequenas quantidades por longo tempo, quanto a exposição aguda, caracterizada por altas concentrações em curto intervalo de tempo (Corseuil, 1997; Mendes et al., 2017).

As concentrações permitidas para a potabilidade de águas, determinadas pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (Brasil, 2004a), são de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ para o xileno, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ para o etilbenzeno, $170 \mu\text{g L}^{-1}$ para o tolueno, e $5 \mu\text{g L}^{-1}$ para o benzeno, enquanto a solubilidade máxima em água deste pode atingir até $1.700 \mu\text{g L}^{-1}$, valor muito acima do permitido por lei, indicando um perigo iminente à saúde, caso atinja águas subterrâneas (Mendes, 1993; Oliveira; Loureiro, 1998; Lopes, 2011).

O método convencional mais utilizado para as análises de solos contaminados por BTEX é a cromatografia gasosa. Porém, essa técnica apresenta algumas desvantagens, associadas à dificuldade de preparo das amostras, ao elevado custo de operação e à morosidade das análises. Portanto, a ressonância magnética nuclear (RMN) em baixo campo se mostra como uma técnica alternativa promissora na área (Silva, 2009), capaz de determinar a quantidade de petróleo presente em amostras de solo, por meio de medidas rápidas, não destrutivas, não invasivas e, quando necessário, apenas com um preparo prévio simples.

A RMN tem sido amplamente utilizada para o estudo das propriedades físicas e químicas da matéria, inclusive de interesse agropecuário, como insumos e produtos (Medeiros et al., 2025), biomassas

(Espírito Santo et al., 2022) e matéria orgânica ambiental, tais como a dos solos (Song et al., 2023), sedimentos (Costa et al., 2011) e água.

A RMN é baseada nas propriedades magnéticas das partículas atômicas (prótons e nêutrons), mas, diferentemente das demais espectroscopias, seu sinal só é detectável na presença de um campo magnético externo (B_0), visto que, na ausência desse campo, os níveis energéticos estão degenerados. Na presença de B_0 , os níveis energéticos dos spins são separados (efeito Zeeman), e o fenômeno da ressonância magnética é observado quando se incide radiação eletromagnética com a mesma energia da separação energética causada por B_0 , levando à transição dos spins e à absorção líquida de energia, que pode ser monitorada.

O fenômeno de RMN, embora essencialmente quântico, pode ser entendido utilizando a física clássica. Nesse modelo clássico, as propriedades magnéticas dos prótons e nêutrons surgem do fato de que partículas eletricamente carregadas (prótons) ou com distribuição não uniforme de cargas (nêutrons), girando em torno do próprio eixo (spin), geram um campo magnético.

Devido a esse campo magnético, essas partículas comportam-se como pequenos ímãs (dipolos magnéticos). Porém, na ausência de B_0 , esses dipolos estão aleatoriamente orientados, resultando em uma magnetização líquida (somatória de todos os vetores magnéticos) nula. Com a aplicação de B_0 , essas partículas são polarizadas (obtem coerência de fase), gerando uma magnetização líquida, e elas precessionam com uma frequência dada pela magnitude do B_0 e das propriedades das partículas, essencialmente de que átomos elas fazem parte.

O fenômeno de RMN é observado quando um outro campo magnético externo é aplicado (B_1), perpendicular a B_0 , nesse caso oscilante com a mesma frequência de precessão dos spins de interesse, de onde advém o termo ressonância, e, com isso, ocorre a transferência de energia para o sistema e essa absorção de energia pode ser detectada. Porém, nem todo átomo pode ser detectado por RMN; as sondas de RMN são os núcleos atômicos com prótons e/ou nêutrons desemparelhados (em número ímpar), mas a maioria dos elementos químicos apresenta pelo

menos um isótopo com essa configuração. O núcleo mais utilizado é o de hidrogênio (^1H), em virtude de sua alta sensibilidade e abundância natural. Outros exemplos de isótopos de interesse agropecuário incluem: o ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{27}Al e ^{31}P (Colnago, 1996).

Com a técnica de RMN, esses isótopos fornecem informações, com enorme riqueza de detalhes, sobre os ambientes químicos e físicos onde eles se encontram, ou seja, a estrutura química do composto contendo esses isótopos, assim como o ambiente físico onde este composto se encontra.

Quando disponível, a RMN é uma das mais importantes ferramentas analíticas para a caracterização estrutural de compostos.

Contudo, a RMN em alto campo é uma ferramenta extremamente cara devido à sofisticação de seus instrumentos e magnetos supercondutores, dependentes de criogênicos, tais como N_2 e He líquidos, este cada vez mais escasso, e da necessidade de uma equipe extremamente qualificada para o bom uso do equipamento. Nesse contexto, a RMN em baixo campo (Figura 1) surge como uma alternativa de baixo custo, já que opera com magnetos permanentes, sem a necessidade dos itens citados acima.



Foto: Michele Fabri de Resende.

Figura 1. Equipamento de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em baixo campo com magneto permanente, modelo de bancada da SpecFit, utilizado para análises rápidas e não destrutivas em amostras diversas.

Procedimento Experimental

O contaminante testado foi o petróleo bruto — ou seja, não processado — obtido da refinaria de Duque de Caxias (REDUC).

A amostra de solo utilizada neste estudo pertence ao Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) de 2013, amostra 215, sendo caracterizada como um solo arenoso. Ela foi analisada para fins de fertilidade e física do solo (Claessen, 1997), cujos resultados analíticos médios são dados na Tabela 1.

Tabela 1. Dados de fertilidade do solo e granulometria da amostra de solo utilizada.

Parâmetro/ atributo	Resultado	Parâmetro/ atributo	Resultado
	(g kg ⁻¹)		(mg dm ⁻³)
Argila	112,6	P	236
Silte	96,3	K	80,2
Areia	791,1	Ca	916,0
MO	14,5	Mg	385,2
	—	Zn	2,7
pH	6,8	Fe	60,6
	(mmol _c dm ⁻³)	Cu	0,8
H+Al	11,6	Mn	66,4

Como a relaxação dos núcleos de ¹H depende da viscosidade dos fluidos — que, por sua vez, é influenciada pela temperatura —, esta foi rigorosamente controlada. Para isso, antes das análises, as amostras eram termalizadas em banho-maria a 31 °C, a mesma temperatura do magneto, que possui controle automático de temperatura.

As medidas de RMN foram realizadas em um equipamento de bancada SpecFIT (Figura 1) da empresa Fine Instrument Technology (FIT). O espectrômetro opera com uma frequência padrão fixa, determinada pela intensidade do campo magnético gerado pelo magneto

permanente, que neste caso é de 0,36 T (B_0), resultando numa frequência de Larmor de 15,33 MHz para os núcleos de ^1H .

Os tempos de reciclagem (d_1) foram ajustados para serem cinco vezes maiores do que o tempo de relaxação spin-rede (T_1) dos ^1H mais longo observado na amostra de petróleo, conforme determinado nos experimentos prévios de inversão-recuperação (Levitt, 2001), com tempos de recuperação de 0,1 a 10.000 ms. Os tempos de relaxação spin-spin (T_2) foram obtidos utilizando a sequência de pulsos Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) (Levitt, 2001) com um espaçamento entre ecos de 350 μs .

As curvas de calibração para o petróleo foram construídas utilizando a intensidade do eco gerado pela sequência de pulso eco de Hahn (Levitt, 2001) obtidas de quantidades conhecidas de petróleo adicionadas gradativamente em um frasco de vidro com tampa, utilizando um conta-gotas. A massa acumulada foi determinada em balança analítica de precisão (SHIMADZU, modelo AUX320), e os sinais de RMN foram adquiridos com o frasco tampado, para evitar a evaporação do petróleo. A adição foi feita de 0,220 g até atingir 5,116 g de petróleo.

Em seguida, foram pesados 55,342 g de solo PAQLF 215 seco ao ar, ao qual se adicionou petróleo de forma gradativa, nos mesmos moldes do ensaio anterior, iniciando com 115 mg (0,207% m/m) até atingir 11,995 g (21,674% m/m). Após cada adição, o conteúdo era homogeneizado e, em seguida, submetido à aquisição do sinal de RMN com a sequência eco de Hahn. Esse procedimento gerou a curva de calibração do petróleo com onze pontos experimentais, sem repetições, no solo estudado.

Como o sinal do eco de Hahn resulta da presença de todos os núcleos de ^1H em fluidos, foi necessário avaliar a interferência da água na quantificação do petróleo. Para isso, adicionou-se 10,024 g de água Milli-Q (14,886% m/m, do peso total, solo + petróleo) à amostra de solo com 11,995 g de petróleo e o sinal foi novamente adquirido com a mesma sequência CPMG.

Visando suprimir o sinal interferente da água, preparou-se uma solução de sulfato de manganês com concentração de 5.000 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Mn^{2+} , que foi adicionada à amostra contendo solo, petróleo e água. Dois testes foram conduzidos para se certificar de que apenas o sinal

da água era suprimido pelo Mn^{2+} : no primeiro, 3 mL da solução de $5.000 \mu\text{g g}^{-1}$ de Mn^{2+} foi adicionada a uma amostra de 60 g de solo (solo com $250 \mu\text{g g}^{-1}$ de Mn^{2+}), e no segundo, 184,4 mg de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi adicionado diretamente a um recipiente contendo 60 g de petróleo (petróleo com $1.000 \mu\text{g g}^{-1}$ de Mn^{2+}). Utilizou-se essa maior concentração de Mn^{2+} (4 vezes maior) para o teste com petróleo para garantir que seu sinal não era suprimido pelo íon paramagnético.

Método para análise de contaminação do solo por petróleo

Por meio da intensidade do eco de Hahn gerado a $700 \mu\text{s}$ ($I_{700\mu\text{s}}$) pode-se estimar a quantidade de petróleo presente na amostra (Figura 2), sendo essa diretamente proporcional ao conteúdo de petróleo. Isso é devido ao fato de que o petróleo é constituído fundamentalmente por hidrocarbonetos, sendo esses compostos formados exclusivamente por átomos de carbono e hidrogênio, em geral, em uma proporção, em massa/massa, de 82% e 12% no petróleo, respectivamente (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2025). Sendo assim a adição de petróleo, e, portanto, de ^1H em fluidos, corresponde a um aumento linear da amplitude do sinal de RMN.

O ajuste linear da amplitude do eco de Hahn com o conteúdo de petróleo bruto puro (Figura 2) resultou numa excelente curva de calibração com R^2 igual a 0,9992, o que corresponde a uma estreita faixa para o intervalo de predição de 95%, que é o intervalo esperado para a predição de novas amostras.

Ao se ajustar os dados do conteúdo de petróleo em solo seco (Figura 3), com uma amplitude de variação de pouco menos de 1% até 22% de petróleo (m/m), obteve-se também um excelente coeficiente de determinação (R^2) de 0,9998, um erro quadrático médio de calibração (RMSEC) igual a 0,1176, representando o grau de concordância

entre o valor conhecido e o valor estimado pelo modelo (exatidão), podendo ser considerado como o “desvio padrão” médio da reta ajustada como um todo. Já o erro padrão da calibração (SEC) considera também o número de parâmetros estimados, sendo que quanto mais parcimonioso o modelo (menos parâmetros), melhor será, e menor será o seu valor, sendo neste caso igual a 0,1300, correspondente ao modelo com apenas um preditor, $I_{700\mu s}$. Enquanto a sensibilidade analítica representa a variação na resposta do sinal devido ao acréscimo unitário na concentração do analito, mostrando quão sensível a técnica é. É importante ressaltar que se tratam de ajustes mecânicos, com observação direta do analito e não ajustes empíricos. Em outras palavras, há um modelo físico bem estabelecido para o fenômeno em observação, portanto de aplicação universal.

Entretanto, a relação obtida não se mantém para a amostra úmida (Figura 3), fenômeno esperado visto que a água também apresenta ^1H detectáveis, e, portanto, o modelo “superestimaria” o teor de petróleo, pois considera a água como sendo petróleo, pois na relaxometria, ferramenta utilizada, não há resolução para distinguir ^1H dos diferentes fluidos.

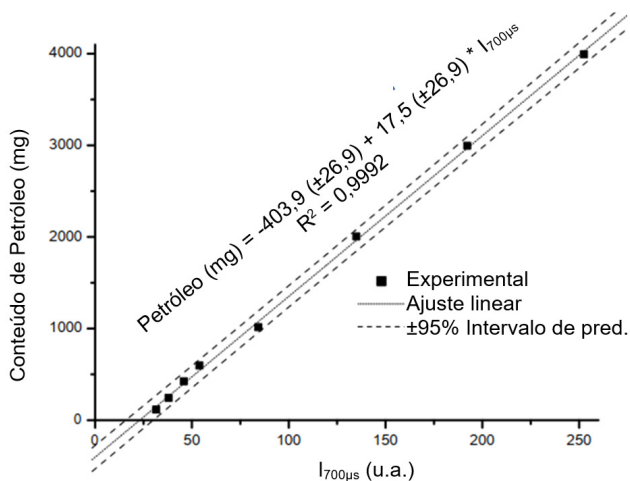


Figura 2. Curva de calibração do petróleo puro utilizando o eco gerado a 700 μs .

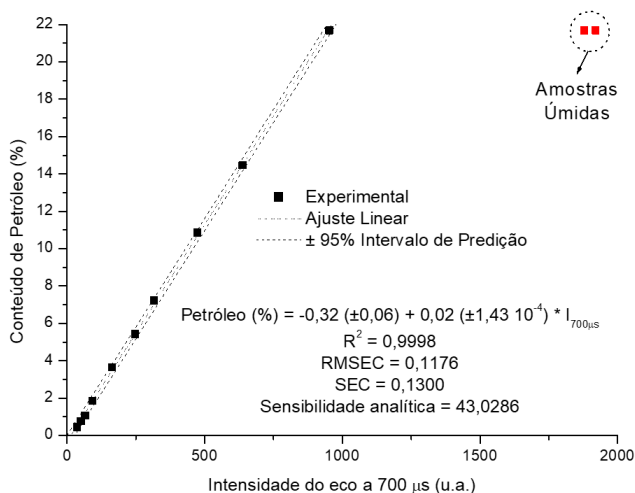


Figura 3. Curva de calibração do petróleo misturado ao solo PAQLF 215. Em vermelho é a amostra com 22% de petróleo com a adição de 10,024 g de água.

Por outro lado, fica evidente que a relação 1H em fluidos x amplitude do sinal se manteve, visto que com a adição de água com aproximadamente a mesma proporção que o máximo conteúdo de petróleo, a amplitude do sinal dobrou, e visto que a quantidade de 1H em massa na água (11,11%) é aproximadamente a mesma que do petróleo (12%), esperava-se esse aumento linear na intensidade do sinal com acréscimo de 1H em fluidos.

Como já mencionado, os tempos de relaxação (T_1 e T_2) vão depender do tipo de fluido analisado e do meio que ele está inserido. Normalmente, o petróleo e a água isoladamente apresentam relações bem distintas, porém, quando estão no solo, os tempos de relaxação de ambos encurtam. Isso ocorre devido à restrição da mobilidade do fluido confinado no meio poroso que é o solo, e também pela presença de íons paramagnéticos, tais como Mn^{2+} ; Fe^{3+} , Cu^{2+} etc., que fornecem uma via de relaxação aos spins nucleares. Isoladamente, o petróleo, por ser mais viscoso, terá um T_2 mais curto do

que o da água. Porém, no solo, ambos apresentam T_2 mais curtos, havendo uma maior redução do T_2 da água, pela sua maior interação com os íons paramagnéticos presentes no solo (vide Tabela 1, teores de Fe, Cu e Mn).

O efeito do solo no T_2 do petróleo pode ser constatado na Figura 4, onde os dados do experimento de CPMG são apresentados.

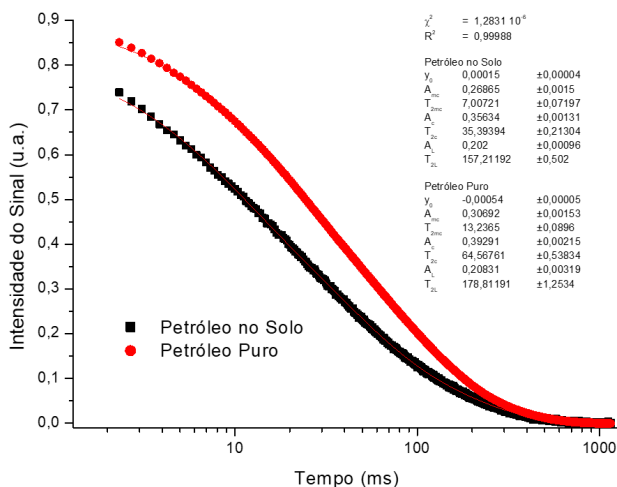


Figura 4. Decaimentos da relaxação spin-spin (T_2), obtidos dos experimentos CPMG, do petróleo puro e misturado ao solo.

Como o petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos com diferentes massas molares e, portanto, viscosidades, a curva de decaimento é trimodal, com T_2 muito curto (13,2 ms); curto (64,6 ms) e longo (178,8 ms), enquanto que as quantidades de cada uma dessas frações no petróleo utilizado foram: 33,8; 43,3 e 22,9%, respectivamente, isso evidencia outra aplicação da RMN em baixo campo, a caracterização de petróleos sem qualquer preparo prévio e em medidas rápidas, de baixo custo e não destrutivas (Ramos et al., 2009). Quando esse

mesmo petróleo é aplicado ao solo, todos os seus tempos de relaxação diminuem (7,0; 35,4 e 157,2 ms), devido à relaxação mais eficiente provocada, principalmente, pela redução da mobilidade desse fluido no meio poroso, entretanto a proporção se mantém quase inalterada (32,5; 43,1 e 24,4%), corroborando a capacidade da RMN em baixo campo em caracterizar petróleo *in situ*, mesmo quando misturado a uma matriz complexa que é o solo. Outra constatação interessante é que o aumento da taxa de relaxação ($1/T_2$) é maior para a fração que já apresentava uma relaxação mais eficiente (T_2 muito curto) que apresentou um ganho de 89% na taxa de relaxação, seguida pela fração intermediária (ganho de 82%) e por último a fração com relaxação longa (ganho de apenas 13,7%), o que indica uma maior interação das frações mais pesadas (T_2 mais curtos) com as partículas do solo. Além do mais, isso abre outra vertente, por exemplo, o estudo da cinética de lixiviação/volatilização do petróleo, pois, como a proporção de cada fração foi corretamente estimada, mesmo quando misturado ao solo, se durante a lixiviação/volatilização uma das frações for transportada com mais eficiência, isso poderá ser facilmente monitorado por RMN em baixo campo, em tempo real e sem necessidade de abertura da amostra ou extração.

Em geral, o encurtamento dos tempos de relaxação está associado ao meio químico e físico em que a sonda de RMN está inserida. Como, por exemplo, um fluido que está em um microporo relaxará mais rapidamente do que o mesmo fluido em um macroporo, isso se dá pela relação superfície/volume (S/V) e a relaxatividade superficial, visto que quanto maior a razão S/V (poros menores), mais eficiente será a interação do fluido com as paredes do poro. Já a relaxatividade superficial é dada pela composição e rugosidade da parede do poro (Novotny et al., 2023).

Portanto, somente pelo fato de o petróleo estar em contato com o solo, ele terá sua relaxação mais rápida, porém as diferentes texturas do solo irão influenciar ainda mais nisso, assim como a sua composição mineralógica (silicatos, aluminosilicatos, óxidos de ferro ou de alumínio etc.), sendo que quanto maior for a susceptibilidade magnética da superfície do poro, maior será a relaxatividade superficial.

No caso do experimento em pauta, o solo utilizado é tipicamente arenoso e, além do mais, foi peneirado, de tal sorte que em solos mais argilosos, e, em especial nos oxídicos, a eficiência da relaxação será ainda maior.

Outro fator que influencia o tempo de relaxação, em especial da água, é a composição química do fluido, ou melhor, dos íons em solução, sendo fortemente influenciado pela presença de íons paramagnéticos presentes no solo, tais como Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} , pois a presença desses íons torna a relaxação (T_1 e T_2) mais eficiente devido à presença dos elétrons desemparelhados (Levitt, 2001).

O Mn^{2+} é um íon paramagnético em temperatura ambiente, e dentre os comumente presentes no solo (e.g., Fe^{3+} e Cu^{2+}) é o que apresenta maior momento magnético de spin eletrônico, pois possui uma configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^5$, usualmente em complexos de spin alto, portanto com seus 5 elétrons desemparelhados, enquanto a configuração eletrônica do Cu^{2+} é $[\text{Ar}] 3d^9$, com apenas um elétron desemparelhado. Já o Fe^{3+} também apresenta uma configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^5$, porém ele frequentemente está na forma de complexos de spin baixo, onde dois pares desses cinco elétrons emparelham, restando apenas um desemparelhado. Sendo assim, dentre os paramagnéticos usuais, o Mn^{2+} seria a sonda de relaxação mais eficiente, além do mais, o $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresenta uma maior solubilidade numa ampla faixa de pH, visto que o Fe^{3+} , por ser um ácido mais duro, hidrolisa em pHs ordinários.

Portanto, visando avaliar a possibilidade de manipular-se a taxa de relaxação dos fluidos no solo (água e petróleo) de tal sorte que esses pudessem ser facilmente diferenciados, foi realizado um teste para verificar a influência do Mn^{2+} na água e no petróleo, e esse mostrou que a influência não era relevante no petróleo e drástica na água (Figura 5), isso devido à esperada diferença de afinidade do íon pelo solvente polar (água) em detrimento do solvente apolar (petróleo). A relaxação do petróleo quase não é afetada com a adição de Mn^{2+} , então é provável também que não seja afetada pelos outros íons presentes no solo. E, o principal, com a adição de Mn^{2+} na solução do solo, a relaxação da água

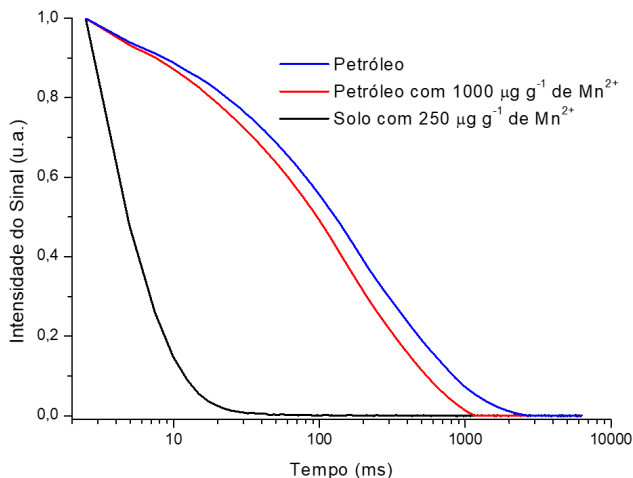


Figura 5. Decaimentos da relaxação spin-spin (T_2), obtidos dos experimentos CPMG, comparando o solo com Mn^{2+} , o petróleo com Mn^{2+} e o petróleo puro.

é reduzida drasticamente, tendo sua magnetização praticamente relaxada em até 100 ms, tempo em que ainda há magnetização detectável do petróleo.

Após esse teste preliminar, avaliou-se a possibilidade de medir-se apenas o sinal do petróleo, sem interferência do sinal da água, no solo e assim quantificar-se o petróleo, sem que o sinal da água se some ao do petróleo. Para isso, dopou-se o solo com uma solução de MnSO_4 , suprimindo eficientemente o sinal da água, porém com pouco efeito na relaxação do petróleo.

Com esses resultados é possível definir a utilização da intensidade do eco gerado tardiamente (100 ms) e com isso adquire-se apenas o sinal do petróleo. Pois nesse momento do decaimento spin-spin, o sinal da água já terá defasado completamente, enquanto que 50% da magnetização do petróleo ainda estará em coerência de fase e será a única detectada (Figura 5), sendo possível assim quantificá-lo sem a interferência da água do solo (Figura 6).

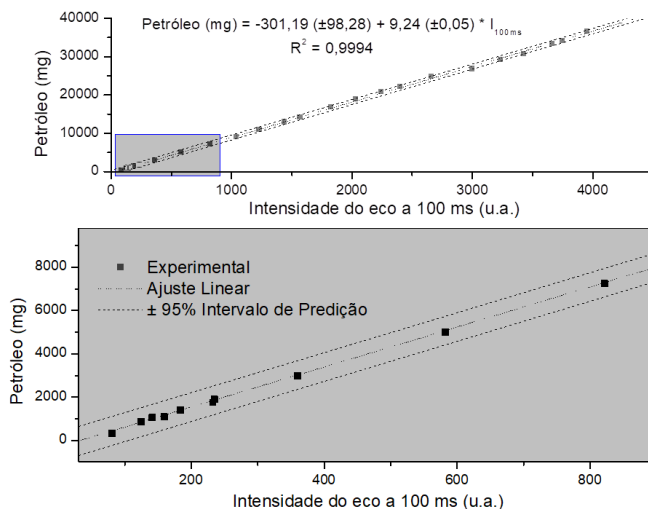


Figura 6. Curva de calibração do petróleo no solo PAQLF 215, com a presença de água e solução de Mn^{2+} utilizando a intensidade do eco gerado a 100 ms.

Assim sendo, com a metodologia proposta de dopar-se o solo com uma solução de Mn^{2+} e aquisição do sinal de RMN após a relaxação da água, foi possível determinar, com exatidão, o teor de petróleo nas amostras úmidas de solo através da regressão linear, além de ser uma metodologia robusta, i.e., independente da interferência da água.

Com as figuras de mérito é possível estimar o limite de quantificação do método, dado por $10 \text{ SD}_{\text{intercepto}}/b_1 = 10 \cdot 98,28/9,24 = 106 \text{ mg}$ de petróleo em 55 g de solo, representando menos de 0,2% (m/m), mostrando-se ser uma técnica extremamente sensível, exata e robusta. Vale ressaltar que o tempo de experimento é de apenas segundos, e o único preparo da amostra foi seu tratamento com a solução de Mn^{2+} , visando suprimir o sinal da água, sem a necessidade de abertura da amostra, derivatização do petróleo e uso de técnicas morosas e onerosas como a cromatografia gasosa.

Considerações finais

Portanto, pode-se concluir que a RMN em baixo campo é uma técnica eficiente para quantificação de petróleo em solos por meio de medidas rápidas e de fácil realização.

Porém, para que seja possível a quantificação do petróleo em solos úmidos, é necessário que haja a adição de uma solução de manganês na amostra, pois ela é necessária para encurtar o tempo de relaxação da água, e a tornar distinta da relaxação do óleo, possibilitando que a água não seja mais detectada a partir de 100 ms, havendo apenas o sinal do petróleo restante, sendo que o sinal dos ^1H detectado com tempo ao eco curto, por exemplo, 700 μs , tanto a água como o petróleo são detectados, possibilitando a quantificação simultânea de ambos os fluidos.

O método foi testado numa amostra desafiadora, arenosa e na forma de terra fina seca ao ar, pois em solos argilosos ou em amostras indeformadas é esperado que a relaxação da água seja naturalmente favorecida (T_2 curto), sendo possível que o contraste entre os T_2 (água e petróleo) seja naturalmente grande o suficiente para dispensar o uso da sonda de relaxação (solução de Mn^{2+}).

Ademais, a possibilidade de monitorar a cinética de transporte e degradação de petróleo em solos, sem a necessidade de abertura da amostra, ou mesmo da coleta de alíquotas, enseja estudos futuros utilizando o método proposto.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2025**. Brasília, DF: ANP, 2025. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/>

[anuario-estatistico/anuario-estatistico-brasileiro-do-petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis-2025](#). Acesso em: 6 out. 2025.

AMBAYE, T. G.; CHEBBI, A.; FORMICOLA, F.; PRASAD, S.; GOMEZ, F. H.; FRANZETTI, A.; VACCARI, M. Remediation of soil polluted with petroleum hydrocarbons and its reuse for agriculture: recent progress, challenges, and perspectives. **Chemosphere**, v. 293, 133572, Apr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133572>. BRASIL.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518, de 25 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. 2004a. Disponível em: https://bvmsms.saude.gov.br/bvms/saudelegis/gm/2004/prt0518_25_03_2004.html. Acesso em: 6 out. 2025.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Agenda 21 brasileira**: ações prioritárias. 2. ed. Brasília, DF: MMA, 2004b. Disponível em: https://www5.pucsp.br/ecopolitica/downloads/agenda_brasileira_acoes.pdf. Acesso em: 6 out. 2025.

BRITO, F. do V.; OLIVEIRA, A. S. de; NEVES, H. C.; AZEVEDO, J. A. T.; BHERING, D. L.; REIS, S. M. dos; MACHADO, M. C. S.; AZEVEDO, G. C.; CARVALHAES, G. K. Estudo da contaminação de águas subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Anais** [...]. Rio de Janeiro: IBP, 2005. Disponível em: https://pdpetro.com.br/anais/repositorio/3pdpetro/IBP0563_05.pdf. Acesso em: 6 out. 2025.

CLAESSEN, M. E. C. (org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1). Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/330804>. Acesso em: 7 out. 2025.

COLNAGO, L. A. **Análise do teor de óleo em sementes por RMN**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 1996. 14 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Circular técnica, 3). Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/27416>. Acesso em: 6 out. 2025.

CORSEUIL, H. X. **Enhanced degradation of monoaromatic hydrocarbons in sandy aquifer materials by microbial inoculation using biologically active carbon reactors**. 1992. 181 f. Tese (Ph.D.) — University of Michigan, Ann Arbor.

CORSEUIL, H. X.; MARTINS, M. D. M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave? **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, n. 2, p. 50-54, 1997. Disponível em: https://rema.ufsc.br/pdfs/1997_artigo_corseuil.pdf. Acesso em: 7 out. 2025.

COSTA, A. B.; NOVOTNY, E. H.; BLOISE, A. C.; AZEVEDO, E. R. de; BONAGAMBA, T. J.; ZUCCHI, M. R.; SANTOS, V. L. C. S.; AZEVEDO, A. E. G. Characterization of organic matter in sediment cores of the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil, by elemental analysis and ¹³C NMR. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1883-1890, Aug. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.005>.

ESPÍRITO SANTO, M. C. do; THEMA, F. T.; PELLEGRINI, V. de O. A.; KANE, A. O.; GUIMARAES, F. E. G.; FILGUEIRAS, J. G.; NOVOTNY, E. H.; AZEVEDO, E. R. de; POLIKARPOV, I. When the order matters: impacts of lignin removal and xylan conformation on the physical structure and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 180, 114708, Jun. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114708>.

LEVITT, M. H. **Spin dynamics**: basics of nuclear magnetic resonance. Chichester: John Wiley & Sons, 2001. 710 p.

LOPES, V. S. de M. **Avaliação preliminar da contaminação por BTEX em água subterrânea de poços tubulares, no município de Natal/RN**. 2011. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12958>. Acesso em: 7 out. 2025.

MEDEIROS, L. S.; COLNAGO, L. A.; CONSALTER, D. M.; AZEVEDO, S. P. de; CONSALTER, C. T.; MARTINS, V. G. Development and validation of a rapid time-domain nuclear magnetic resonance method for steeping index determination in the malting process. **Food and Bioprocess Technology**, v. 18, p. 8892-8901, Jul. 2025. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11947-025-03969-5>.

MENDES, M.; MACHADO, J. M. H.; DURAND, A.; COSTA-AMARAL, I. C.; VALENTE, D.; GONÇALVES, E. S.; ARCURI, A. S. A.; TREVISAN, E. A.; SARCINELLI, P. de N.; LARENTIS, A. L.; MOURA-CORREA, M. J.; ANDRÉ, L. C. Normas ocupacionais do benzeno: uma abordagem sobre o risco e exposição nos postos de revenda de combustíveis. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 42, 2017. Suplemento 1. DOI: <https://doi.org/10.1590/2317-6369000127515>.

MENDES, R. Exposição ocupacional ao benzeno e seus efeitos sobre a saúde dos trabalhadores. **Revista da Associação Médica do Brasil**, v. 39, n. 4, p. 249-256, 1993.

NOVOTNY, E. H.; AZEVEDO, E. R. de; GODOY, G. de; CONSALTER, D. M.; COOPER, M. Determination of soil pore size distribution and water retention curve by internal magnetic field modulation at low field 1H NMR. **Geoderma**, v. 431, 116363, Mar. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2023.116363>.

OLIVEIRA, L. I. de; LOUREIRO, C. de O. Contaminação de aquíferos por combustíveis orgânicos em Belo Horizonte: avaliação preliminar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 10., 1998, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 1998. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/22287>. Acesso em: 7 out. 2025.

RAMOS, P. F. de O.; TOLEDO, I. B. de; NOGUEIRA, C. M.; NOVOTNY, E. H.; VIEIRA, A. J. M.; AZEREDO, R. B. de V. Low field 1H NMR relaxometry and multivariate data analysis in crude oil viscosity prediction. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 99, n. 2, p. 121-126, Dec. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2009.08.001>.

SILVA, R. C. **Ressonância magnética nuclear de baixo campo em estudos de petróleo**. 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química) — Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. Disponível em: <http://repositorio.ufes.br/handle/10/4648>. Acesso em: 7 out. 2025.

SONG, G.; NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B. Vindication for uses of urea-amended aqueous alkali and of concentrated H2SO4-amended DMSO in an exhaustive extraction sequence for the isolation of humic and of humin components of SOM. **Journal of Soils and Sediments**, v. 23, 1146-1155, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11368-022-03390-x>.

