



# ANÁLISE PRELIMINAR DE RESÍDUOS DE ATIVIDADE PETROLÍFERA NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS USANDO RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $C^{13}$ E ANÁLISE ELEMENTAR DE CARBONO ORGÂNICO, NITROGÊNIO E ENXOFRE.

A.B. Costa<sup>1\*</sup>, M.R. Zucchi<sup>1</sup>, A.E.G. Azevedo, C.R.A. Matos(LFNA/CPGG/UFBA); V.L.C.S. Santos(I.Q/UFBA); R.W.A. Franco,E. R. Azevedo , T.J. Bonagamba(IFSC/USP).

1- Laboratório de Física Nuclear Aplicada - Instituto de Física - UFBA

2- Grupo de Ressonância Magnética - Instituto de Física de São Carlos - USP

3- Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UFBA

Copyright 2003, SBGf - Sociedade Brasileira de Geofísica

This paper was prepared for presentation at the 8<sup>th</sup> International Congress of The Brazilian Geophysical Society held in Rio de Janeiro, Brazil, 14-18 September 2003.

Contents of this paper was reviewed by The Technical Committee of The 8<sup>th</sup> International Congress of The Brazilian Geophysical Society and does not necessarily represents any position of the SBGf, its officers or members. Electronic reproduction, or storage of any part of this paper for commercial purposes without the written consent of The Brazilian Geophysical Society is prohibited.

## Abstract

Elemental analysis and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) analysis of samples from a sedimentary core collected near Madre de Deus in Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil, showed layer organic carbon in the most superficial samples (0-40 cm), with lower and approximate constant values in the other depths (50-100 cm). The C/N ratio values varied from 7.3 to 11.0, denoting a predominantly marine organic matter. The NMR results suggested the occurrence of degradation due to the oxidizing environment down to 75 cm depth. At the 95 cm spectrum, the ratio aromatic/aliphatic suffered a diminution compared to the 75 cm depth, suggesting that the aliphatic compounds were more preserved. This fact can be explained by the diminution of the C/S ratio at this depth, showing that the environment was less oxidizing at that depositional interval. These data mark the beginning of a molecular and isotopic characterization research on the Todos os Santos Bay, in which other analytical techniques as gas chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS) and Gas Chromatography Isotopic Ratio-Mass Spectrometry (GC-IRMS) will be employed to confirm the results already found, as well to bring new elucidations upon the Todos os Santos Bay organic matter.

## 1. Introdução

O desenvolvimento de métodos da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $C^{13}$  em estado sólido tem permitido avanços na identificação de estruturas orgânicas insolúveis de sedimentos que anteriormente, não eram determinadas por outras técnicas analíticas (PATIENCE & WILSON, 1990). Tais métodos, que envolvem a polarização cruzada (CP - do inglês *Cross Polarization*) e a rotação em ângulo mágico (MAS - do inglês *Magic Angle Spinning*), que juntas (CP-MAS) resultam no aumento da resolução e na melhor avaliação dos picos do espectro resultante.

Através da RMN do  $C^{13}$  (CP/MAS) é possível avaliar a maioria das formas do carbono orgânico, avaliando a composição da matéria orgânica total de sedimentos marinhos e eventuais mudanças nela ocorridas, permitindo identificar a estrutura molecular do carbono alquil, metoxil, O-alkil e di-O-alkil, aromático e carboxil (HEDGES & OADES, 1997).

Em sistemas marinhos não impactados, a maioria da matéria orgânica é produzida e reciclada por microorganismos, mantendo uma ligação vital com os processos de oxi-redução e com a cadeia alimentar, associando-se com o material mineral através de degradação e estabilização (DESHMUKH *et al.*, 2001). A influência antrópica nesses ambientes altera a composição e concentração da matéria orgânica, podendo afetar a biota local. Os principais tipos de poluentes orgânicos marinhos são: detritos orgânicos, hidrocarbonetos do petróleo e hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's). Estes poluentes são, em geral, introduzidos no oceano por desembocadura de rios, navegação, resíduos industriais e residenciais, gases industriais, queima de combustíveis fósseis, acidentes navais fora da costa, dentre outros.

A Baía de Todos os Santos caracteriza-se como um ambiente deposicional flúvio-marinho com forte influência antrópica, devido ao processo desordenado de ocupação de seu entorno, ao tráfego e exploração petrolífera. Tais fatores podem contribuir para alterações nas concentrações relativas dos grupos orgânicos ao longo do perfil de deposição dos sedimentos, especialmente nas camadas mais superficiais.

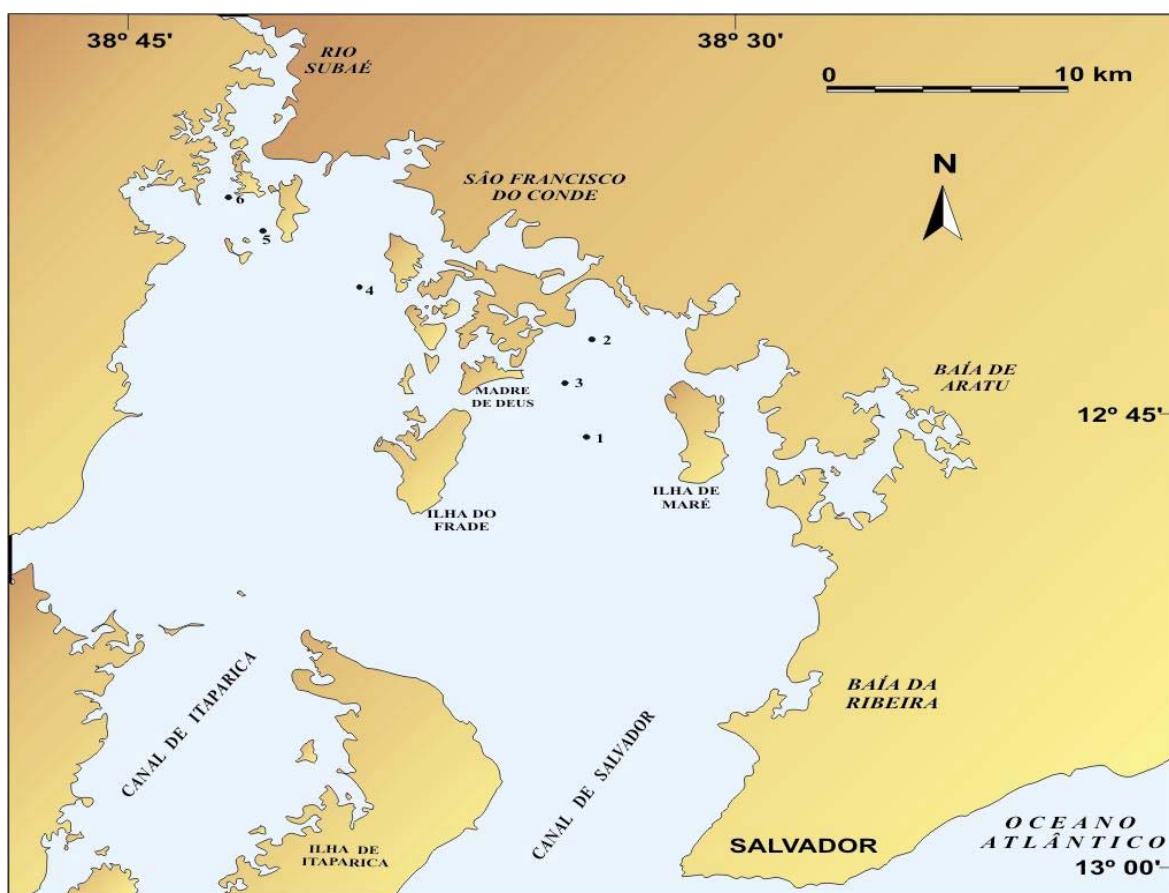
Estudos feitos por ressonância magnética nuclear CP-MAS têm mostrado que a matéria orgânica sedimentar em ambientes relativamente preservados é primariamente alifática em natureza (HATCHER *et al.*, 1980, 1983), principalmente em sistemas com maior atividade algal, enquanto maior aromaticidade é percebida em sistemas com entrada substancial de matéria orgânica terrestre (ERGIN *et al.*, 1996; ZEGOUAGH *et al.*, 1999). Deshmukh *et al.* (DESHMUKH *et al.*, 2001) mostraram que o conteúdo de carbono aromático determinado através de RMN CP-MAS é maior num ambiente contaminado por atividade antrópica que em um ambiente relativamente preservado. Tal conteúdo é maior na base que no topo dos testemunhos, para os dois lugares.

A Baía de Todos os Santos apresenta notável influência antrópica, principalmente nos últimos 50 anos. Neste trabalho objetivou-se analisar o comportamento das concentrações relativas dos grupos orgânicos ao longo de um testemunho de sedimento retirado da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil, utilizando a técnica de RMN CP-MAS e comparando-se os resultados obtidos com os dados existentes na literatura publicada até o momento.

## 2. Área de Estudo

A Baía de Todos os Santos é a maior baía do Brasil, com 1.086 km<sup>2</sup> de extensão e com profundidade média de 6m (Argollo, 2001). Ela abriga os manguezais dos estuários dos rios Paraguaçu, Subaé, Jaguaripe, Cobre, dentre outros, em mais de 60% de seu perímetro, além de agregar duas pequenas baías em seu interior: a Baía do Iguape e a de Aratu. Nas redondezas da Baía são

apresentados os mais elevados índices de densidade demográfica do Estado. Nos dezesseis municípios que são banhados por suas águas, perfazendo um total aproximado de duzentos quilômetros de borda, moram cerca de três milhões de baianos, vivendo nas cercanias de um parque industrial fundamentado em indústrias químicas e de exploração, refino e processamento de petróleo, além da indústria de celulose e de extração e beneficiamento de recursos minerais. Além disso, boa parte dos esgotos urbanos é lançada diretamente no mar, sem qualquer tratamento. Os efluentes líquidos e emissões atmosféricas das indústrias ainda são monitorados de forma precária. Da mesma forma, os resíduos sólidos urbanos e industriais ainda não encontram disposição final adequada.



**Figura 1** – Mapa da Bahia de Todos os Santos, Bahia, Brasil. No mapa estão indicados os pontos de coleta dos testemunhos.

A área estudada neste trabalho compreende a parte norte da Baía, mais especificamente, a região fundo são predominantemente lamosos, sendo que a maior parte dos sedimentos finos é trazida em suspensão pelo rio Paraguaçu (ARGOLLO, 2001).

compreendida entre as cidades de Madre de Deus e São Francisco do Conde. Nesta região os sedimentos de A figura 1 mostra a Baía de Todos os Santos e os pontos em que foram coletados os testemunhos. O testemunho analisado neste estudo é o de número 2 (12° 43' 57" S; 38° 34' 27" O).

### 3. Métodos

#### 3.1. Amostragem e tratamento das amostras

A coleta do material foi realizada através de perfis verticais de sedimentos marinhos retirados da Bahia de Todos os Santos, nos pontos indicados na Figura 1. Para tal, foram utilizados tubos de PVC de 1 m de comprimento por 75 mm de diâmetro, comprimidos contra o sedimento a uma profundidade média de 6 m, com o auxílio de mergulhadores. Imediatamente após a coleta, as amostras foram seladas com tampas de polietileno de alta densidade e transportadas verticalmente em tubos de PVC preenchidos com gelo e selados. Imediatamente após a chegada ao laboratório, os perfis já congelados nos tubos de PVC foram transferidos para um freezer e mantidos à temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Os sedimentos foram cortados de 2,5 em 2,5 cm e separados em placas de Petri. Essas frações de sedimentos foram pesadas, liofilizadas durante 48 h e novamente pesadas. Como a concentração de fragmentos de conchas era muito alta nas amostras, procedeu-se à retirada dos mesmos antes da pulverização e dos ataques ácidos. Para a análise por RMN, aproximadamente 5g de cada amostra foram tratados com ácido clorídrico (HCl) 1M e ácido fluorídrico (HF) 20% separadamente para retirar os carbonatos (carbono inorgânico) e silicatos, respectivamente, durante o intervalo de uma semana para cada ácido. Após cada tratamento, o sobrenadante foi retirado dos tubos e as amostras lavadas com água destilada para retirada dos sais remanescentes, por 3 vezes. A secagem foi feita em estufa a  $50^{\circ}\text{C}$ , e a redução média de peso das amostras após a secagem foi de cerca de 75% do peso inicial.

Para a análise elementar, 0,5 g de cada amostra pulverizada foi tratado com 10 ml de HCl 1M. Após 24 h, o líquido sobrenadante foi retirado e a amostra lavada com água destilada por três vezes. As amostras foram secas em estufa a  $50^{\circ}\text{C}$  e então analisadas.

#### 3.2. Análise Elementar

A análise elementar foi efetuada num Analisador Elementar CHNS (Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre, respectivamente), Flash EA 1112 series, da Thermo Finnigan. Foram pesados entre 15-20 mg de cada amostra numa cápsula de estanho que, depois de vedada, foi colocada no analisador de elementos. A amostra foi queimada num forno a  $900^{\circ}\text{C}$ , passando por uma zona de redução, com cobre metálico, e por uma zona de oxidação, com óxido de cobre. Os gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{SO}_2$ ) e vapor d'água resultante foram para uma coluna empacotada onde foram separadas, gerando um espectro onde a área do pico de cada elemento é proporcional as suas concentrações. As concentrações dos elementos foram calculadas com base numa curva de calibração feita com um padrão de cistina, fornecido pela empresa Thermo-Finnigan. A calibração do analisador foi avaliada com um padrão de referência para sedimento marinho do NIST (National Institute of Standards & Technology) com o material de referência 1941b (C =  $2,99 \pm 0,24\%$ , H =  $1,2\%$ ).

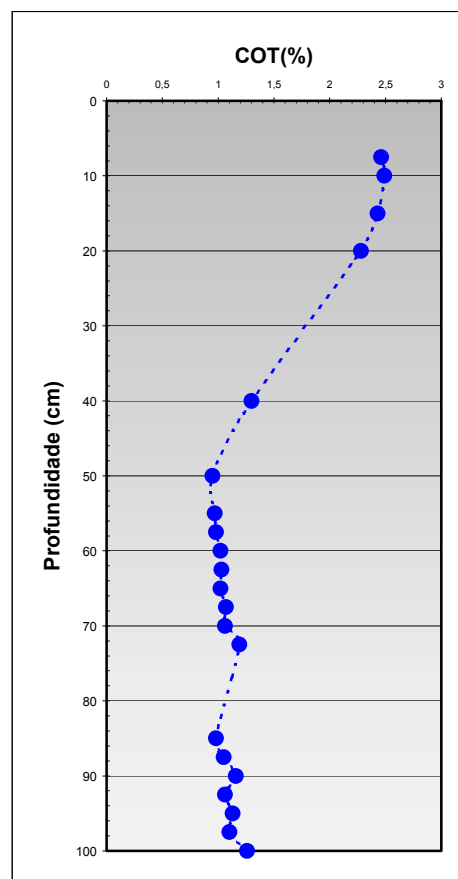
#### 3.3. Análise por Ressonância Magnética Nuclear

A matéria orgânica total (insolúvel) foi analisada através da RMN. Foram obtidos espectros de núcleos de  $\text{C}^{13}$  a 100 MHz, utilizando CPMASRampTOSS, polarização cruzada (CP), rotação em torno do ângulo mágico (MAS) com variação da amplitude (Ramp) da radiofrequência do pulso de  $\text{C}^{13}$ , e supressão total das bandas laterais (TOSS). Os dados foram adquiridos com a frequência de rotação de 6000 Hz, sendo utilizado o espectrômetro Varian Inova 400 do Grupo de Ressonância Magnética do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, em São Carlos, SP.

### 4. Resultados e Discussão

#### 4.1. Análise Elementar

A figura 2 mostra a variação da concentração de carbono orgânico total (COT) com a profundidade. Os dados do COT estão expressos em porcentagem em peso.



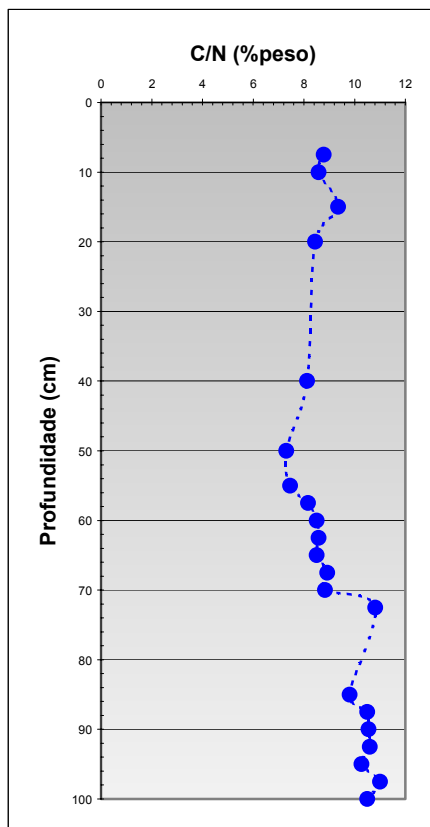
**Figura 2** - Gráfico da variação de carbono orgânico total com a profundidade do perfil de sedimento.

O gráfico mostra um comportamento constante nas concentrações nas amostras mais profundas (intervalo de 50-100 cm) variando entre 0,95% e 1,26% em peso com um valor médio de  $1,06 \pm 0,08\%$ . A partir da profundidade de 40 cm a uma tendência de aumento de concentração de COT até os valores mais superficiais (valores entre

1,30% e 2,49%) sugerindo que, nos sedimentos mais superficiais, há uma maior atividade algal.

Os valores da razão C/N do gráfico da figura 3, variaram entre 7,31 e 11,00 com pequena variação ( $9,22 \pm 1,14$ )

denotando uma matéria orgânica predominante de origem marinha (SAYWACK *et al.*, 2000). As variações do Carbono orgânico e razão C/N exibem um comportamento parecido ao longo do perfil (mimético).



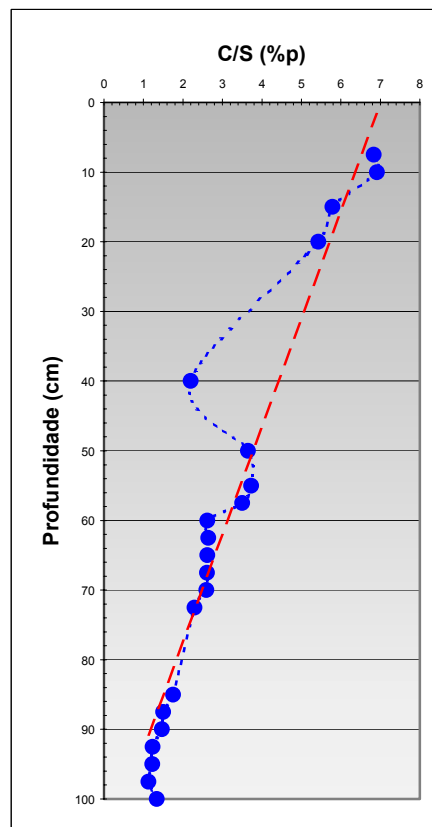
**Figura 3** – Variação da razão C/N ao longo do perfil do sedimento.

#### 4.2. RMN

Na Figura 5 são mostrados os espectros de RMN de  $C^{13}$  da matéria orgânica extraída de sedimentos coletados em diferentes profundidades, numa mesma coluna de amostragem. A tabela 1 mostra os valores das concentrações relativas dos grupos aromático e alifático no espectro.

Nas frações de sedimentos analisadas verifica-se a tendência de diminuição da concentração relativa de grupos alifáticos em relação aos aromáticos, com o aumento da profundidade, até 75 cm. No espectro obtido na profundidade de 95 cm nota-se que o pico dos compostos alifáticos volta a ser significativo em relação aos aromáticos. A alta concentração de compostos alifáticos no topo do perfil condiz com o aumento do teor de carbono orgânico devido a maior atividade algal. À medida que ocorre o aumento de profundidade a

Os valores da razão C/S no gráfico da figura 4, mostram valores variando entre 1,13 e 6,91 (3,02 e 18,45 atom.). A diminuição da razão C/S com o aumento da profundidade indicam uma diminuição da condição oxidante do ambiente o que permite uma maior conservação da matéria orgânica (Moraes *et al.*, 2003).



**Figura 4** – Variação da razão C/S ao longo do perfil do sedimento.

quantidade de carbono orgânico diminui devido principalmente à degradação dos compostos alifáticos.

Comparando as razões aromáticos/alifáticos, das diferentes profundidades analisadas no testemunho coletado na Baía de Todos os Santos (tabela 2), pode-se observar que esta é maior nos sedimentos intermediários que nos extremos. O aumento das razões aromáticos/alifáticos indica que houve uma degradação devido ao caráter oxidante do ambiente até uma profundidade de 75 cm. No espectro de 95 cm esta razão diminui em relação a anterior, indicando que os alifáticos foram mais preservados. Este fato pode ser explicado por uma diminuição da condição oxidante nesta profundidade denotada no gráfico C/S, onde, quanto menor a razão C/S menor é o caráter oxidante do ambiente e, conseqüentemente maior será a preservação da matéria orgânica.

Também se pode notar que os compostos aromáticos são bem mais resistentes a degradação do que os compostos alifáticos, levando a conclusão de que, em

uma investigação mais detalhada, através de cromatografia gasosa por espectrometria de massa (CG-EM) e cromatografia gasosa por espectrometria de massa por razão isotópica (CG-EMRI), os compostos aromáticos deverão ter especial atenção quanto na identificação de que sua origem está associada a derrames de petróleo ou não.

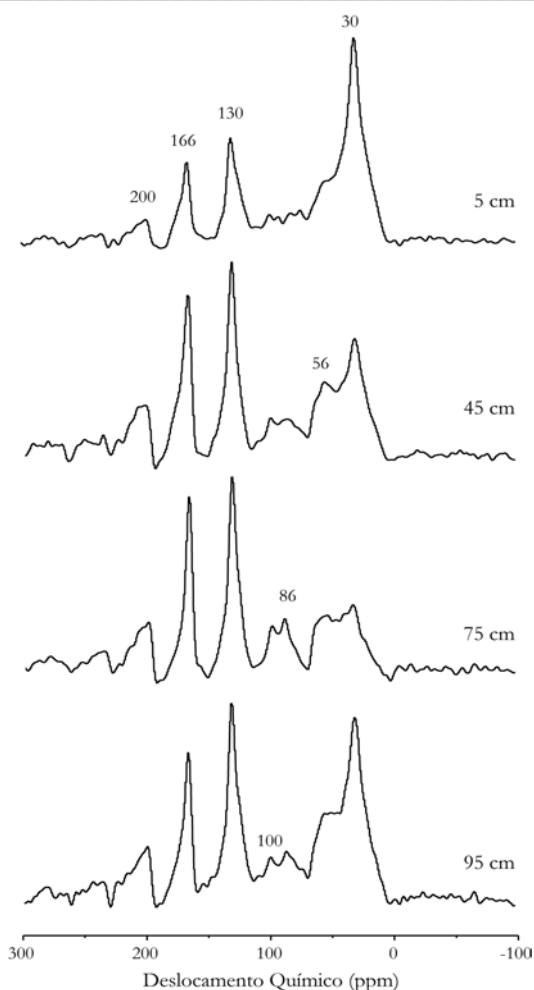
Com base em uma série de análises, Deshmukh *et al.* (DESHMUSH *et al.*, 2001) puderam distinguir um local contaminado por atividades industriais, de um local relativamente preservado. Os dados de RMN do  $C^{13}$  e de cromatografia gasosa por espectrometria de massa mostraram que a porcentagem relativa de aromáticos foi maior no local contaminado do que no local relativamente preservado, sendo maior em superfície que em profundidade para um mesmo local. Estes dados serão confrontados com dados gerados por análises como datação com  $Pb^{210}$ , cromatografia gasosa e espectrometria de massa, para verificar as alterações da composição da matéria orgânica durante o processo de sedimentação.

Profundidade (cm)	Alifáticos (0-50) ppm	Aromático (112-160) ppm
5	45,6%	18,1%
45	27,0%	23,1%
75	20,6%	26,5%
95	33,2%	23,4%

**Tabela 1** - Porcentagem relativa à intensidade das classes de carbono aromático e alifático contida na matéria orgânica em diferentes profundidades.

Localidade	Profundidade (cm)	Aromático/Alifático
Baía de Todos os Santos	5	0,397
	45	0,856
	75	1,286
	95	0,705

**Tabela 2** - Razões Aromático/Alifático do testemunho 2 (fig. 1), em diferentes profundidades, determinadas por RMN na Baía de Todos os Santos.



**Figura 5** - Espectros de RMN de  $C^{13}$  (CPMAS Ramp TOSS) de matéria orgânica extraída de sedimentos coletados em diferentes profundidades, numa mesma coluna de amostragem.

## 5. Conclusões

Comparando os resultados da análise elementar com os dados de RMN pode-se observar que, nos sedimentos superficiais (0-40 cm), os valores de carbono orgânico total são maiores do que nos sedimentos mais profundos (50-100 cm). Os resultados de RMN indicaram que a porcentagem relativa de carbono alifático é maior no sedimento superficial (5 cm). Segundo ZEGOUAGH *et al.* (1998), a predominância de  $C^{13}$  alifático nas frações superficiais do sedimento é comum em sistemas com grande atividade algal. Sendo assim, é provável que esta alta atividade algal seja responsável pelo aumento de carbono orgânico na análise elementar nestes sedimentos superficiais.

Os valores da razão C/N do gráfico da figura 3, variaram entre 7,31 e 11,00 denotando uma matéria orgânica predominante de origem marinha. Os gráficos do Carbono orgânico e razão C/N exibem um perfil parecido ao longo do testemunho.



Os resultados da RMN indicam que houve uma degradação devido ao caráter oxidante do ambiente até uma profundidade de 75cm. No espectro de 95 cm, a razão aromático/alifático diminui em relação a dos espectros de 45 e 75 cm, indicando que os alifáticos foram um pouco mais preservados. Este fato pode ser explicado por uma grande entrada de matéria orgânica marinha neste intervalo deposicional associada a uma diminuição da condição oxidante nesta profundidade denotada no gráfico C/S, onde, quanto menor a razão C/S menor é o caráter oxidante do ambiente e, conseqüentemente maior será a preservação da matéria orgânica.

Os compostos de origem aromática se mostraram mais resistentes a degradação do que os compostos alifáticos, levando a conclusão de que, em uma investigação mais detalhada, através de cromatografia gasosa por espectrometria de massa (CG-EM) e cromatografia gasosa por espectrometria de massa por razão isotópica (CG-EMRI), os compostos aromáticos deverão ter especial atenção quanto na identificação de que sua origem está associada a derrames de petróleo ou não.

Outros cinco testemunhos coletados na Baía de Todos os Santos serão analisados pelas técnicas utilizadas neste estudo e também por cromatografia gasosa (GC-MS) e espectrometria de massa (GC-IRMS) e datação por  $Pb^{210}$ , na tentativa de correlacionar os possíveis derrames de petróleo com a época em que estes eventos ocorreram.

## 6. Bibliografia

- ARGOLLO, R. M. **Cronologias de sedimentação recente e de deposição de metais pesados na Baía de Todos os Santos usando  $Pb^{210}$  e  $Cs^{137}$** . Salvador: Universidade Federal da Bahia, fevereiro de 2001. Tese de Doutorado desenvolvida no Centro de Pesquisas em Geofísica e Geologia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2001.
- DESHMUKH, A. P.; CHEFETZ, B.; HATCHER, P. G. Characterization of Organic matter in pristine and contaminated coastal marine sediments using solid-state  $^{13}C$  NMR, pyrolytic and thermochemolytic methods: a case study in San Diego harbor area. **Chemosphere**, no. 45, p. 1007-1022, 2001.
- HATCHER, P. G.; BREGER, I. A.; DENNIS, L.W.; MACIEL, G.E.  **$^{13}C$  NMR of sedimentary humic substances: new revelations on their chemical composition**. In: GJESSING, E. T.; CHRISTMAN, R.F. *Aquatic and terrestrial humic materials*. Ann Harbor, USA: Ann Harbor Science Publishers, 1983. P 37-82.
- HATCHER, P.G.; ROWAN, R.; MATTINGLY, M. A.  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR of marine humic acids. **Org. Geochemistry**, no. 2, p 77-85, 1980.
- HEDGES, J.I.; OADES, J.M. Review Paper - Comparative organic geochemistry of soils and marine sediments. **Org. Geochemistry**, no. 27, p. 319-361,1997.
- MORAES A. S.; MENEZES P. H.; CARDOSO J. J. F.; MENOR E. A. **Dinâmica da matéria orgânica em sedimentos do estuário de Porto das Galinhas, litoral sul de Pernambuco, Brasil**. Livro de Resumos do Congresso Internacional "Mangrove 2003", página 272.
- PATIENCE, R. L.; WILSON, M. A. Practical applications of solid state  $^{13}C$  NMR to the structural elucidation of sedimentary organic matter. **Trends in Analytical Chemistry**, vol. 9, no. 1, 1990.
- SAYWACK-CHRISTOPHER-A; WEBER-EGON-T II; HOVER-VICTORIA-C **The Hackensack Meadowlands, New Jersey; phase associations of trace metals in contaminated sediment from an estuary**. Geological Society of America. 32; 1, Pages 72. 2000.
- WILSON, M. A. **NMR Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry**. Aylesbury, Great Britain: Pergamon Press, 1987. 352 pp.
- ZEGOUAGH, Y.; DERENNE, S.; LARGEAU, C.; BERTRAND, P.; SICRE, M.; SALIOT, A.; ROUSSEAU, B. **Refractory organic matter in sediments from the northwest African upwelling system: abundance, chemical structure and origin**. **Org. Geochemistry**, no. 30, p. 83-89, 1998.