



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

Marilene Turini Piccinato

**CARACTERIZAÇÃO DE VANADILA (VO^{2+}) EM
PETRÓLEO ATRAVÉS DE RESSONÂNCIA
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)**

Londrina
2005

MARILENE TURINI PICCINATO

**CARACTERIZAÇÃO DE VANADILA (VO^{2+}) EM
PETRÓLEO ATRAVÉS DE RESSONÂNCIA
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro

Co-Orientadora: Prof^a Dra. Carmen L. B. Guedes

Londrina
2005

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Di Mauro (orientador)
Universidade Estadual de Londrina

Prof^a Dra. Carmen L. B. Guedes (co-orientadora)
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka
Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Klemensas Rimgaudas Juraitis
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 28 de fevereiro de 2005.

DEDICATÓRIA

A Deus, que se faz presente em todos os momentos de minha vida;

Ao Francis, que me incentivou, cobrou e teve que ser paciente em várias ocasiões durante estes anos;

A minha família que me apoiou e estimulou.

AGRADECIMENTOS

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a elaboração deste trabalho.

Ao professor Dr. Eduardo Di Mauro, pela orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

A professora Dra. Carmen L. B. Guedes, pela co-orientação.

A PETROBRAS, pelo fornecimento das amostras.

Ao laboratório de Biofísica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP) em São Carlos - SP, pela concessão na utilização do equipamento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

Ao professor Dr. Otaciro Rangel Nascimento pela disponibilidade na coleta dos dados experimentais.

Aos professores, Dr. Marcelo Kiyoshi Kian Nakaema e Lionel Fernel Gamarra Contreras pelo apoio.

A todos os professores que contribuíram para minha formação.

As pessoas deste departamento, com as quais eu convivi durante estes seis anos e que passaram a fazer parte de minha vida.

Aos amigos da pós-graduação, em especial à Josefa, Manuela, Élder, Fernando, Karyla, Beth e Rômulo.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Freqüências de operação dos espectrômetros de RPE.....	25
TABELA 2: Parâmetro g do sinal de rubi sintético utilizado como marcador de campo nas análises de petróleo por RPE	54
TABELA 3: Parâmetros da Hamiltoniana de <i>Spin</i> do sinal de VO^{2+} em diferentes tipos de petróleo analisados por RPE.....	55
TABELA 4: Parâmetros efetivos do sinal de VO^{2+} em diferentes tipos de petróleo analisados por RPE (marcador rubi sintético).....	58
TABELA 5: Parâmetros de RPE do sinal de VO^{2+} em diferentes tipos de petróleo (marcador radical livre).....	62
TABELA 6: Quantidade relativa de VO^{2+} (X = número de espécies VO^{2+} por cm^3)	71

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Princípio de RPE	1
FIGURA 2: Elétron girando em órbita circular em torno do núcleo.....	4
FIGURA 3: Elétron desemparelhado sob um campo magnético externo	6
FIGURA 4: Níveis de energia de um único elétron em um campo magnético \vec{H}	7
FIGURA 5: Efeito do campo magnético sobre a energia do elétron desemparelhado.....	9
FIGURA 6: Precessão de um elétron em um campo magnético aplicado.....	9
FIGURA 7: Diagrama esquemático ilustrando os dois principais processos de interação <i>spin</i> -rede, único fônon (direto) e dois fônons (Raman).....	14
FIGURA 8: Níveis de energia de <i>spins</i> com diferente fator <i>g</i>	22
FIGURA 9: Elementos básicos de um espectrômetro de RPE.....	24
FIGURA 10: Esquema operacional de um espectrômetro	26
FIGURA 11: Modulação do campo magnético.....	27
FIGURA 12: “T-mágico”	28
FIGURA 13: Diagrama esquemático para um circuito de microondas utilizando uma cavidade de reflexão e um “T-mágico”	29
FIGURA 14: Estrutura molecular proposta para metalo-porfirinas	31
FIGURA 15: Espectro de RPE de petróleo Árabe Leve	32

FIGURA 16: Diagrama para mostrar o desdobramento hiperfino para o caso $S = \frac{1}{2}$ e

$$I = \frac{7}{2} \dots\dots\dots 34$$

FIGURA 17: Transições permitidas caracterizadas por $\Delta M = \pm 1$ e $\Delta m = 0$ 35

FIGURA 18: Espectro simulado de VO^{2+} em petróleo36

FIGURA 19: Forma de linha de absorção para o espectro de pó de uma componente hiperfina m_I quando $g_0 H_0 \gg A_{//}, A_{\perp}$ 37

FIGURA 20: Possíveis espectros para simetria axial38

FIGURA 21: Equipamento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (Varian E – 109)41

FIGURA 22: Sinais de RPE do rubi sintético e *strong pitch*47

FIGURA 23: Espectro de RPE do petróleo da Argentina50

FIGURA 24: Simulação matemática do sinal de RPE de VO^{2+} e espectro de RPE de petróleo da Colômbia.....53

FIGURA 25: Espectro de RPE de petróleo da Bahia56

FIGURA 26: Espectro do petróleo da Bahia57

FIGURA 27: Valores de g_0 do sinal de VO^{2+} (marcador rubi sintético)59

FIGURA 28: Valores de Δg_0 do sinal de VO^{2+} (marcador rubi sintético)60

FIGURA 29: Valores de g_0 do sinal de VO^{2+} (marcador radical livre)63

FIGURA 30: Valores de Δg_0 do sinal de VO^{2+} (marcador radical livre)63

FIGURA 31: Valores de A_0 do sinal de RPE de VO^{2+} nas amostras de petróleo	66
FIGURA 32: Espectro de RPE para petróleo da Argentina, indicando o pico de ressonância utilizado para o cálculo da intensidade relativa do sinal de VO^{2+}	69
FIGURA 33: Quantidade de vanádio nas amostras de petróleo em relação ao marcador de intensidade (rubi sintético)	70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AR	Petróleo da Argentina
B1	Petróleo Marlim
B2	Petróleo Albacora
B3	Petróleo Cabiúnas
B4	Petróleo Espadarte
B5	Petróleo Roncador
BA	Petróleo da Bahia
BC	Petróleo Bacia de Campos
CO	Petróleo da Colômbia
KW	Petróleo do Kuwait
M1	Petróleo Mistura 1
M2	Petróleo Mistura 2
M3	Petróleo Mistura 3
rubi (AR)	Marcador de campo para petróleo da Argentina
rubi (B1)	Marcador de campo para petróleo Marlim
rubi (B2)	Marcador de campo para petróleo Albacora
rubi (B3)	Marcador de campo para petróleo Cabiúnas
rubi (B4)	Marcador de campo para petróleo Espadarte
rubi (B5)	Marcador de campo para petróleo Roncador
rubi (BA)	Marcador de campo para petróleo da Bahia
rubi (BC)	Marcador de campo para petróleo da Bacia de Campos
rubi (CO)	Marcador de campo para petróleo da Colômbia
rubi (KW)	Marcador de campo para petróleo do Kuwait

rubi (M1)	Marcador de campo para petróleo Mistura 1
rubi (M2)	Marcador de campo para petróleo Mistura 2
rubi (SA)	Marcador de campo para petróleo da Arábia Saudita
rubi (VE)	Marcador de campo para petróleo da Venezuela
SA	Petróleo da Arábia Saudita
VE	Petróleo da Venezuela

SUMÁRIO

I- INTRODUÇÃO	1
1.1 Elétrons Desemparelhados	4
1.1.1 Elétron desemparelhado na presença de um campo magnético externo	6
1.2 Mecanismos de Relaxação.....	11
1.2.1 Relaxação <i>spin-rede</i> (T_1)	14
1.2.2 Relaxação <i>spin-spin</i> (T_2).....	16
1.3 Hamiltoniana de <i>Spin</i>	17
1.4 Informações Obtidas Através de RPE	21
1.4.1 Fator espectroscópico ou fator <i>g</i>	21
1.5 Fatores que Governam a Observação da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	23
1.6 Espectrômetro de RPE.....	24
1.7 Estudo de Petróleo por RPE	30
1.7.1 Vanadila (VO^{2+}).....	32
1.7.2 Desdobramento hiperfino para VO^{2+}	33
II- OBJETIVOS	39

III- EXPERIMENTAL	40
3.1 Preparo das Amostras	40
3.2 Sistema de Aquisição de Dados.....	41
3.3 Registro dos Espectros de RPE	43
3.3.1 Rubi sintético	43
3.3.2 Espectros dos óleos: AR, SA, CO, KW, VE, BC, M1 e M2	43
3.3.3 Espectro para o petróleo da Bahia (BA)	44
3.3.4 Espectros de B1, B2, B3, B4 e B5	44
3.3.5 Espectro de M3	45
IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Validação do Rubi Sintético	46
4.2 Amostras de Petróleo	50
4.3 Parâmetros de RPE do Sinal de VO ²⁺ em Petróleo	52
4.3.1 Correção dos parâmetros através do padrão rubi sintético	53
4.3.2 Correção dos parâmetros de RPE para VO ²⁺ utilizando o sinal de radical livre como marcador de campo magnético	61
4.4 Fator Espectroscópico (Valor de g)	64
4.5 Interação Hiperfina	66
4.6 Intensidade Relativa do Sinal de VO ²⁺	68
V- CONCLUSÕES	72
VI- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

RESUMO

Foram analisadas, através da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), amostras de petróleo provenientes dos seguintes países: Argentina (AR), Arábia Saudita (AS), Colômbia (CO), Kuwait (KW), Venezuela (VE) e Brasil. Neste último nos campos petrolíferos da Bahia (BA), Bacia de Campos (BC), Marlim (B1), Albacora (B2), Cabiúnas (B3), Espadarte (B4), Roncador (B5) e mais três misturas (M1, M2 e M3) utilizadas no Brasil para a produção de derivados. Dentre as espécies paramagnéticas detectadas nos óleos, foram calculados os parâmetros da Hamiltoniana de *Spin* da vanadila (VO^{2+}): o fator espectroscópico anisotrópico ou fator g e o desdobramento hiperfino. Os valores do *chemical shift* $\{\Delta g_0 = (2,0023 - g_0) \times 10^3\}$, correspondente ao sinal de VO^{2+} nos óleos da AR, SA, CO, KW, VE, BC, M1, M2, B1, B2, B4 e B5 que estão entre $\Delta g_0 = 25,0$ e $\Delta g_0 = 26,0$, sugerem complexos de vanádio do tipo: $\text{VO}(\text{N}_2\text{OS})$, $\text{VO}(\text{S}_2\text{O}_2)$ ou $\text{VO}(\text{N}_3\text{O})$, enquanto que nos óleos M3 e B3 o valor de $\Delta g_0 = 27,0$ é característico de complexos de vanádio do tipo $\text{VO}(\text{S}_2\text{O}_2)$ ou $\text{VO}(\text{NSO}_2)$. As variações nos valores determinados para o parâmetro de interação hiperfina (A_0) do sinal de RPE de VO^{2+} nos óleos foram muito pequenas ($\sim 1\%$), caracterizando a semelhança da vizinhança química que se encontra o íon paramagnético VO^{2+} . A intensidade relativa do sinal de VO^{2+} revelou que, o petróleo da Bahia (BA) possui a menor quantidade de íons VO^{2+} , enquanto que o petróleo da Argentina (AR) possui $\sim 87,3$ vezes mais íons vanadila.

ABSTRACT

The samples were analyzed, by the technique of Electron Paramagnetic Resonance (EPR), starting from petroleum of the following countries: Argentina (AR), Saudi Arabia (SA), Colombia (CO), Kuwait (KW), Venezuela (VE) and Brazil. In this last one in the oil fields of Bahia (BA), Basin of Campos (BC), Marlim (B1), Albacora (B2), Cabiúnas (B3), Espadarte (B4), Roncador (B5) and three mixtures (M1, M2 and M3) be used in Brazil for the production of oil derivatives. Amongst paramagnetic species detected in oils by EPR were calculated Spin Hamiltonian parameters of vanadyl (VO^{2+}): anisotropy spectroscopic factor or g-factor and unfolding hyperfine. The value of chemical shift $\{\Delta g_0 = (2.0023 - g_0) \times 10^3\}$ corresponding to the VO^{2+} signal in the oils AR, SA, CO, KW, VE, BC, M1, M2, B1, B2, B4 and B5 that are between $\Delta g_0 = 25.0$ and $\Delta g_0 = 26.0$, suggests vanadium complexes of the type $\text{VO}(\text{N}_2\text{OS})$, $\text{VO}(\text{S}_2\text{O}_2)$ or $\text{VO}(\text{N}_3\text{O})$, while which in M3 and B3 oils, the value of $\Delta g_0 = 27.0$ it is characteristic of vanadium complexes of type $\text{VO}(\text{S}_2\text{O}_2)$ or $\text{VO}(\text{NSO}_2)$. The variations found in the hyperfine interaction parameter (A_0) of the VO^{2+} EPR signal in petroleum were small ($\sim 1\%$), demonstrating the similarity in the chemical environment of the paramagnetic ion VO^{2+} . The relative intensity of the VO^{2+} signal revealed that Bahia's Petroleum (BA) has the smallest quantity of ions VO^{2+} , while Argentina's Petroleum (AR) has ~ 87.3 larger ions vanadyl.

I- INTRODUÇÃO

Todas as formas de espectroscopia são baseadas na determinação dos níveis de energia de moléculas, átomos ou núcleos. Elas podem ser caracterizadas por emissão, absorção ou radiação de energia com frequências específicas, que distinguem a matéria analisada (ASSENHEIM, 1966).

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ou Ressonância de Spin Eletrônico (RSE) é uma espectroscopia de alta resolução, que consiste na absorção da energia de microonda pelo *spin* do elétron na presença de um campo magnético (FIGURA 1) (IKEYA, 1993). Esta técnica é relevante somente a sistemas paramagnéticos, produzindo informações precisas e detalhadas, inacessíveis por outras técnicas (ORTON, 1968).

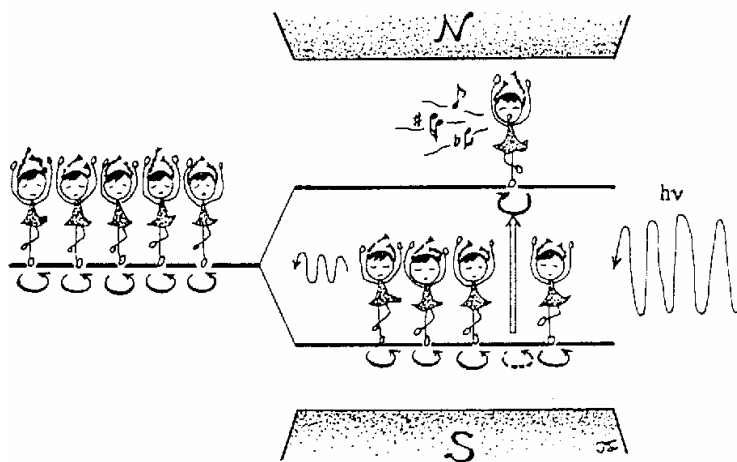


FIGURA 1: Princípio de RPE (IKEYA, 1993).

Desde que foi descoberta por Zavoisky em 1945, esta técnica tem se desenvolvido rapidamente e vem sendo aplicada a um grande número de pesquisas (ORTON, 1968). Por ser de fácil compreensão, a técnica não é utilizada apenas por especialistas, mas por diversas áreas do conhecimento como a física, a química, a bioquímica, a medicina, a geologia, a antropologia e a arqueologia (IKEYA, 1993).

Como o próprio nome sugere, a Ressonância Paramagnética Eletrônica, é aplicada a amostras que contenham alguma espécie paramagnética (ORTON, 1968), ou como método investigativo, para verificar se um determinado material contém ou não, alguma espécie paramagnética.

Em materiais paramagnéticos, os átomos possuem momentos de dipolo magnético permanentes associados ao *spin* e ao movimento orbital dos elétrons (EISBERG e RESNICK, 1979). O que caracteriza o paramagnetismo é a tendência destes momentos magnéticos se alinharem a um campo magnético aplicado (REITZ et al., 1982). Em átomos de subcamadas cheias, os momentos de dipolo magnético orbitais se cancelam aos pares. Somente as subcamadas parcialmente cheias podem ter elétrons não emparelhados, de modo que o paramagnetismo só deve ser observado em materiais cujos átomos possuam subcamadas parcialmente cheias (EISBERG e RESNICK, 1979). Além da configuração do átomo, a qual determinará sua condição de ser ou não paramagnético, a radiação natural ou artificial pode ionizar átomos ou moléculas (IKEYA, 1993), isto é, quebrar o par eletrônico, resultando em um momento magnético ($\vec{\mu}$) devido ao *spin* eletrônico desemparelhado.

Estão envolvidos no processo de produção de RPE: o elétron desemparelhado com seu movimento intrínseco (*spin*), o campo magnético para ordenar o sistema de *spin*, a radiação que interage com os elétrons e as regras de seleção que governam estas interações (ALGER, 1968).

Íons paramagnéticos, especialmente compostos de vanadila (VO^{2+}) presentes em petróleo, apresentam sinais por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), devido ao fator *g* anisotrópico e desdobramento hiperfino. A caracterização de óleos brutos tem sido realizada utilizando estes sinais (IKEYA, 1993), tentando revelar o ambiente do íon

vanadila e a natureza dos tipos de ligantes em petróleo (YEN et al., 1969)
(BOUCHER et al., 1969).

1.1- Elétrons Desemparelhados

Um elétron em um átomo possui um momento angular intrínseco de *spin* (\vec{S}), e um momento angular orbital (\vec{L}), devido a rotações ao redor do núcleo (FIGURA 2). Estas duas formas de momento angular podem assumir somente valores quantizados. Cada um destes movimentos do elétron origina um momento magnético (INGRAM, 1958) (INGRAM, 1955).

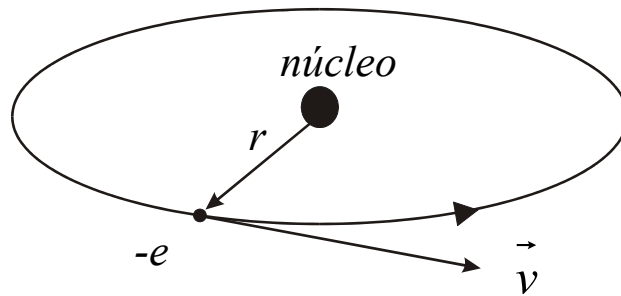


FIGURA 2: Elétron girando em órbita circular em torno do núcleo.

O momento magnético de um *spin* eletrônico ($\vec{\mu}_S$) é dado por (POOLE, 1967)

$$\vec{\mu}_S = 2\beta\vec{S} \quad (1)$$

enquanto o momento magnético associado com o momento orbital ($\vec{\mu}_L$) é

$$\vec{\mu}_L = \beta\vec{L} \quad (2)$$

onde o Magnéton de Bohr β definido por

$$\beta = \frac{e\hbar}{2m} \quad (3)$$

é uma unidade conveniente para o momento magnético.

As equações (1) e (2) podem ser escritas em termos do fator g

$$\vec{\mu}_S = g\beta\vec{S} \quad (4)$$

$$\vec{\mu}_L = g\beta\vec{L} \quad (5)$$

onde $g = 2$ e $g = 1$, para o movimento de spin e orbital, respectivamente. O fator g é o coeficiente do momento magnético para o momento angular, expresso em unidades adimensionais (POOLE, 1967).

Se um elétron possui ambos os movimentos, orbital e de *spin*, o momento angular total \vec{J} é obtido pela adição vetorial (EISBERG e RESNICK, 1979)

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (6)$$

Como o momento magnético total ($\vec{\mu}$) é o vetor soma dos dois momentos magnéticos, orbital e de spin, (INGRAM, 1958), isto resulta em

$$\vec{\mu} = g_l\beta\vec{J} \quad (7)$$

onde g_l é o fator de Landé, e possui a forma (POOLE, 1967)

$$g_l = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (8)$$

onde s , l e j correspondem aos números quânticos de *spin*, momento angular e momento angular total, respectivamente. Quando há somente movimento orbital, ou somente o de *spin*, a equação 8 se reduz às equações (1) e (2).

Para o caso de um íon em um cristal, o comportamento é modificado pelo ambiente em que se encontra o íon, e o fator g pode diferir do fator g de Landé. Este fator g efetivo é conhecido como ‘fator espectroscópico’ (ORTON, 1968).

1.1.1- Elétron desemparelhado na presença de um campo magnético externo

Na ausência de um campo magnético externo, a direção de orientação dos *spins* é aleatória e possuem uma mesma energia (FIGURA 3A). Quando aplicado um campo magnético externo, este remove a degenerescência dos níveis, permitindo duas configurações para cada elétron desemparelhado: este pode se orientar na direção paralela, ou antiparalela ao campo magnético aplicado (FIGURA 3B) (IKEYA, 1993).

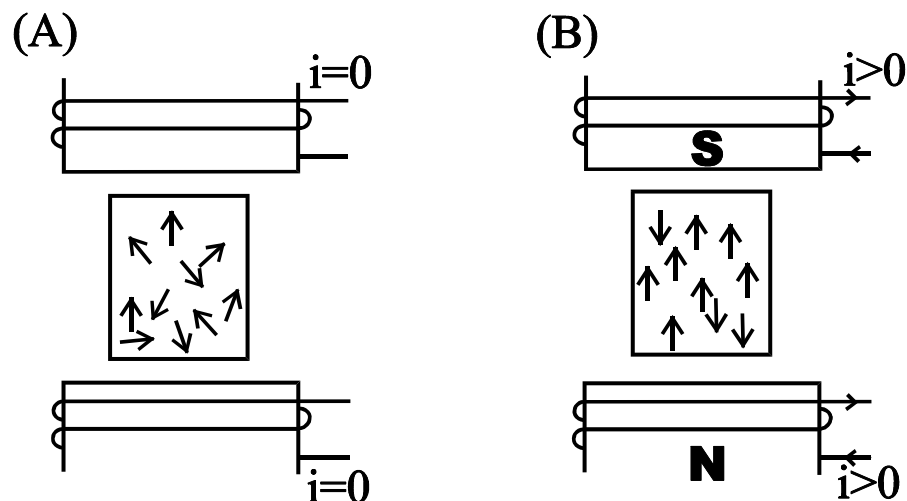


FIGURA 3: Elétron desemparelhado sob um campo magnético externo (IKEYA, 1993).

Em experimentos de RPE, somente a componente de *spin* do momento angular pode geralmente orientar-se no campo magnético, visto que a componente orbital é bloqueada pelo campo elétrico existente nos complexos (INGRAM, 1958).

As duas configurações possíveis para um elétron desemparelhado na presença de um campo magnético externo possuem energias diferentes, as quais são representadas através de diagramas de níveis de energia, sendo a energia de separação entre os níveis de $h\nu$ (FIGURA 4),

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (9)$$

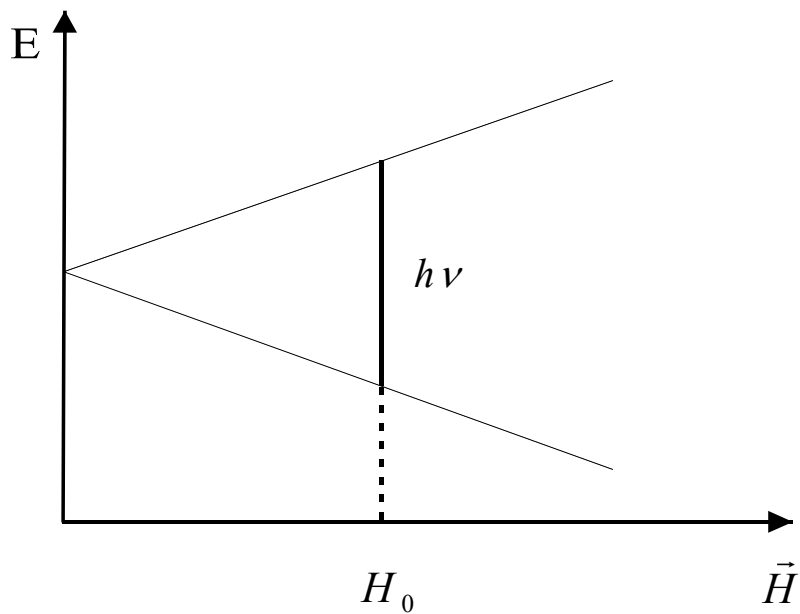


FIGURA 4: Níveis de energia de um único elétron em um campo magnético \vec{H} (ORTON, 1968).

Os dois estados, paralelo e antiparalelo, são denominados de *spin up* e *spin down* respectivamente, e estão relacionados aos números quânticos magnéticos $M_s = +\frac{1}{2}$ (*spin up*) e $M_s = -\frac{1}{2}$ (*spin down*).

A energia corresponde à interação entre o momento magnético ($\vec{\mu}$) e o campo magnético (\vec{H}), de acordo com a física clássica, é dada por

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (10)$$

A energia apresentada em diferentes estados de *spin* sob um campo magnético externo \vec{H} é conhecida como “Efeito Zeeman” e depende de H e do momento magnético ($g\beta M_s$) do elétron (IKEYA, 1993). Como o campo magnético externo \vec{H} é aplicado somente em uma direção, a energia Zeeman é dada por

$$E_z = g\beta H M_s \quad (11)$$

onde os dois estados de energia para um único elétron desemparelhado (FIGURA 5) é

$$E_{z+} = +\frac{1}{2} g\beta H \quad (12)$$

$$E_{z-} = -\frac{1}{2} g\beta H \quad (13)$$

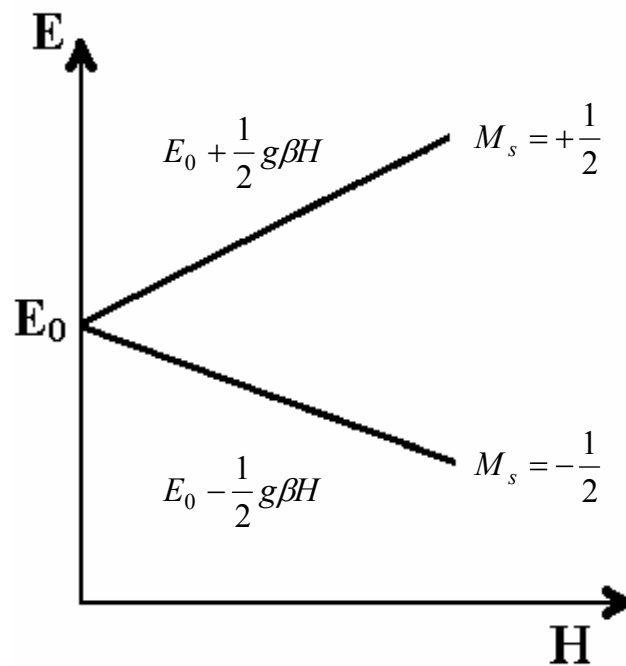


FIGURA 5: Efeito do campo magnético sobre a energia do elétron desemparelhado (IKEYA, 1993).

Nestas duas direções permitidas, o vetor momento magnético ($\vec{\mu}$) precessionará sobre a direção do campo magnético (FIGURA 6) (ORTON, 1968)

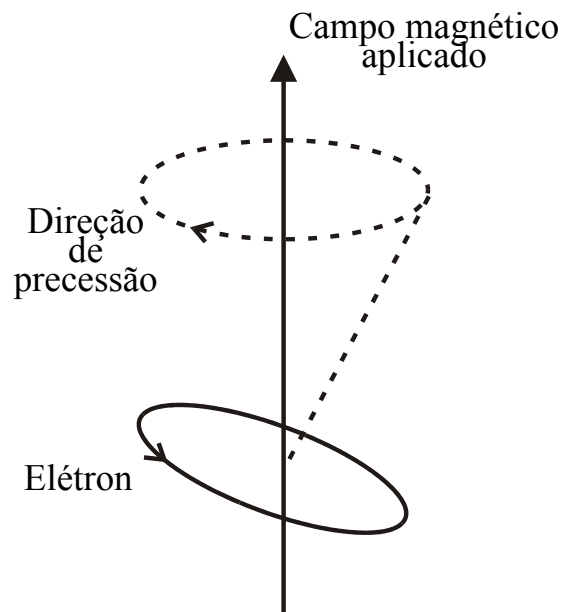


FIGURA 6: Precessão de um elétron em um campo magnético aplicado (ASSENHEIM, 1966)

com frequência angular ω_L dada por

$$\omega_L = \frac{g_l \beta H}{\hbar} \quad (14)$$

a qual é a frequência clássica de Larmor e g_l é o fator g de Landé .

Se uma energia de microonda incide sobre um elétron desemparelhado com uma frequência igual à frequência de precessão do seu vetor momento magnético, esta excitará alguns elétrons do nível de energia mais baixo para o nível de energia mais elevado. Inicialmente, haverá mais elétrons no nível de energia mais baixo (isto é, paralelo ao campo) do que no nível superior (antiparalelo). A transição entre os níveis de energia só ocorrerá quando a condição de ressonância for satisfeita.

A condição de ressonância de um elétron desemparelhado, onde a frequência de microonda incidente produz a Ressonância Paramagnética Eletrônica (ou absorção), é descrita por

$$h\nu = g\beta H \quad (15)$$

Há vários métodos de detectar e medir momentos de *spin* eletrônicos (INGRAM, 1955), um deles é manter a frequência de microondas fixa, enquanto o campo magnético aplicado vai sendo variado.

1.2- Mecanismos de Relaxação

Einsten foi o primeiro a resolver o problema de um campo de radiação eletromagnético interagindo com um sistema atômico (ALGER, 1968). A solução envolve três processos, os quais serão exemplificados para um sistema de spin $\frac{1}{2}$:

- a) *Emissão espontânea*: ocorre uma transição espontânea de $M_s = +\frac{1}{2}$ para $M_s = -\frac{1}{2}$ com emissão de um fóton independente do campo de radiação;
- b) *Absorção estimulada*: a absorção de um fóton ($h\nu$) de um campo de radiação é acompanhado por uma transição de $M_s = -\frac{1}{2}$ para $M_s = +\frac{1}{2}$;
- c) *Emissão estimulada*: uma transição de $M_s = +\frac{1}{2}$ para $M_s = -\frac{1}{2}$ forçada pelo campo de radiação é acompanhada pela emissão de um fóton coerente, em fase e frequência, com o campo de radiação.

Para ser detectada uma absorção ou uma emissão, é necessária uma diferença na população de *spin* dos níveis de energia envolvidos, isto é, $N_1 \neq N_2$ (ALGER, 1968).

Quando um sistema que possui um grande número de dipolos magnéticos é submetido a um campo de radiação que coincide com sua frequência de ressonância, a priori, a probabilidade para absorção de um quantum de radiação é exatamente igual àquela de uma emissão estimulada (Lei de radiação de Einsten). Assim, a razão de transições dos níveis

$1 \rightarrow 2$ e $2 \rightarrow 1$ são proporcionais ao número de íons nos estados 1 e 2 respectivamente (ORTON, 1968).

Sob condições de equilíbrio térmico, as populações são determinadas pela função distribuição de Boltzmann:

$$N_i \propto \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (16)$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (17)$$

onde T é a temperatura do sistema, e k é a constante de Boltzmann.

Pela condição de ressonância, equação (15), a equação (17) pode ser reescrita como:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{g\beta H}{kT}\right) \quad (18)$$

A equação acima indica duas possibilidades para aumentar a razão $\frac{N_1}{N_2}$, e assim possibilitar a detecção dos sinais: (a) minimizar a temperatura e (b) maximizar o *gap* através da maximização do campo magnético H (ALGER, 1968).

Sob equilíbrio térmico $N_1 > N_2$, resultando em um excesso de transições para o nível de energia superior através da absorção de energia do campo de radiação. Contudo, estas transições levarão a um aumento em N_2 , o qual continuaria até que $N_1 = N_2$, fazendo com que a absorção de energia tenda a zero. O sistema magnético não podendo mais absorver é dito estar saturado (ORTON, 1968).

Isto em geral não acontece devido ao fenômeno conhecido como relaxação, o qual permite que a absorção ocorra de forma estacionária podendo ser observada continuamente. Neste processo, os *spins* eventualmente retornam ao estado de energia mais baixo e o tempo que eles levam para retornar é conhecido como tempo de relaxação (ASSENHEIM, 1966).

Os tempos de relaxação compreendem dois termos: um tempo de relaxação *spin-spin* (T_2), o qual é determinado pela quantidade de energia dos *spins* compartilhada com outros elétrons ou núcleos, e uma relaxação *spin-rede* (T_1), a qual é determinada pela razão do compartilhamento da energia dos *spins* com a vibração térmica da rede.

As técnicas para a determinação de T_1 e T_2 dividem-se em duas categorias: processos diretos e indiretos. No método direto, o sistema de *spin* é retirado do estado de equilíbrio por uma potência brusca, a partir disto, o sistema é observado durante o retorno para o equilíbrio. Métodos indiretos envolvem medidas de parâmetros que são função dos tempos de relaxação, como, a largura de linha e o alargamento da linha na saturação. Os métodos indiretos são fáceis de serem interpretados, particularmente para formas de linhas complexas, mas as medidas requerem tempo, e conseqüentemente, uma longa relaxação. O método indireto é aplicado a um grande intervalo de tempos de relaxação; no entanto, a facilidade da interpretação depende do tipo de saturação (ALGER, 1968).

1.2.1- Relaxação *spin-rede* (T_1)

Os dois processos comumente discutidos para a transferência de energia do sistema de *spin* para a rede, são descritos como processo direto e Raman (ALGER, 1968). Os dois processos estão ilustrados na FIGURA 7.

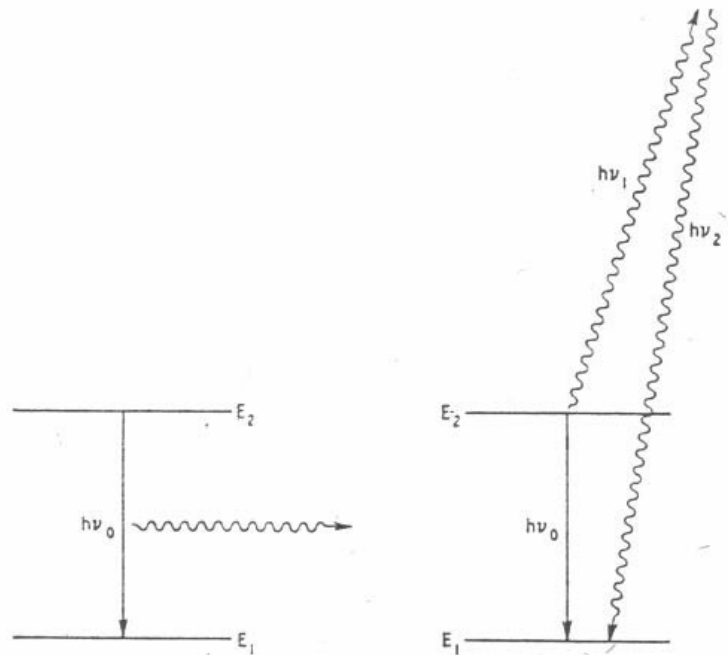


FIGURA 7: Diagrama esquemático ilustrando os dois principais processos de interação *spin-rede*, único fônon (direto) e dois fônons (Raman) (ORTON, 1968).

No processo direto um íon que está no nível de energia 2, faz uma transição para o nível 1, sendo a energia convertida em um único fônon de frequência de ressonância ν_0 , isto é, de mesma frequência de separação entre os dois níveis. Já o processo Raman envolve dois fônons: um fônon de frequência ν_1 que é absorvido e um segundo fônon de frequência ν_2 que é emitido. A diferença ($\nu_2 - \nu_1$) sendo igual a ν_0 (ORTON, 1968). (Um fônon é uma vibração da rede quantizada).

No processo direto somente fônons de uma frequência particular estão envolvidos; ao passo que o processo Raman, pode incluir fônons de qualquer parte do espectro, contanto que a diferença em frequência seja igual a ν_0 . A probabilidade para a interação de dois fônons é menor do que para o processo direto, mas isto é contrariado pelas inúmeras maneiras de escolha dos dois fônons (ORTON, 1968).

Kronig (1939) estimou os tempos de relaxação via estes dois mecanismos para $S = \frac{1}{2}$ e obteve as expressões

$$T_1 \approx \frac{10^4 (E_2 - E_1)^4}{\lambda^2 H^4 T} \text{ segundos} \quad \text{processo direto} \quad (19)$$

$$T_1 \approx \frac{10^4 (E_2 - E_1)^6}{\lambda^2 H^{24} T^7} \text{ segundos} \quad \text{processo Raman} \quad (20)$$

onde E_1 e E_2 são o estado fundamental e o primeiro estado excitado dos níveis orbitais cristalinos respectivamente em cm^{-1} , λ é o coeficiente de acoplamento *spin*-órbita em cm^{-1} , H é o campo magnético em Gauss, e T é a temperatura absoluta. Ordinariamente, o processo direto predomina em temperaturas muito baixas e o processo Raman é dominante em temperaturas relativamente altas, embora os dois processos sejam usualmente estudados na região de temperatura do hélio líquido (POOLE, 1967).

A presença de gases paramagnéticos tal como oxigênio pode ter um efeito pronunciado sobre os tempos de relaxação dos sistemas de *spins*. O resultado usual da presença de O_2 é uma diminuição de T_1 já que moléculas paramagnéticas de O_2 proporciona um eficiente caminho de relaxação. Muitos sistemas nos quais estes efeitos do oxigênio têm

vido observados incluem (1) radicais livres e íons radicais em solução; (2) carvão; (3) sólidos irradiados; (4) petróleo; (5) NMR de prótons (POOLE, 1967).

1.2.2- Relaxação *spin-spin* (T_2)

O elétron desemparelhado pode interagir com seus vizinhos. A interação pode ocorrer com outro dipolo magnético que está nas proximidades, e depende da disposição destes vizinhos e da direção do momento de dipolo. Há também uma dependência dessa interação com a distância, a qual diminui rapidamente com o aumento da separação entre os átomos. Tais interações não dissipam energia e assim, não contribuem diretamente ao retorno do sistema de *spin* para a situação de equilíbrio. Entretanto, a transição *spin-rede* pode ser aumentada se o processo *spin-spin* traz o excesso de energia para uma posição que propicie transições para a rede (ALGER, 1968).

O tempo de relaxação T_2 é calculado à partir da largura de linha por meio da expressão (POOLE, 1967)

$$T_2 = \frac{2}{3^{1/2} \gamma \Delta H_{pp}} \quad (21)$$

onde ΔH_{pp} é a largura de linha pico à pico obtida experimentalmente e γ é a razão giromagnética do elétron desemparelhado. Desta expressão pode-se perceber a relação existente entre a largura de linha pico à pico e o tempo de relaxação T_2 : quanto mais larga for a linha, menor será o tempo de relaxação.

1.3- Hamiltoniana de Spin

Um íon pode existir em um grande número de níveis de energia discretos; estes são os autovalores do operador Hamiltoniano, o qual representa a energia eletrônica total destes íons. Com isso, o método da Hamiltoniana de *Spin*, consiste em um meio formal de descrever a energia em termos de um pequeno número de parâmetros, os quais permitem que os resultados experimentais sejam expressos de forma simples e concisa (ORTON, 1968).

A Hamiltoniana de *Spin* (\mathcal{H}) foi proposta por Abragam e Pryce em 1951 (ASSENHEIM, 1966), sendo a energia de um átomo paramagnético em um campo magnético constante \vec{H} dado pela seguinte expressão (POOLE, 1967):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{cc} + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{Zee} + \mathcal{H}_{hf} + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_N$$

onde os termos possuem as seguintes formas típicas e magnitudes:

$$\mathcal{H}_{el} = \text{energia eletrônica} \approx 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ (região ótica)} \quad (22)$$

$$\mathcal{H}_{cc} = \text{energia de campo cristalino} \approx 10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ (infravermelho ou região ótica)} \quad (23)$$

$$\mathcal{H}_{LS} = \text{interação spin-órbita} = \lambda L \cdot S \approx 10^2 \text{ cm}^{-1} \quad (24)$$

$$\mathcal{H}_{SS} = \text{interação spin-spin} = D(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)) = 0 - 1 \text{ cm}^{-1} \quad (25)$$

$$\mathcal{H}_{Zee} = \text{Energia Zeeman } \beta \mathcal{H} \cdot (L + 2S) = \beta(g_x \mathcal{H}_x S_x + g_y \mathcal{H}_y S_y + g_z \mathcal{H}_z S_z) =$$

$$0 - 1 \text{ cm}^{-1} \quad (26)$$

$$\mathcal{H}_{hf} = \text{Estrutura Hiperfina} = (A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z) = 0 - 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \quad (27)$$

$$\mathcal{H}_Q = \text{Energia de Quadropolo} = \{3eQ[4I(2I-1)]\} \times \left(\partial^2 V / \partial z^2 \right) \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] =$$

$$0 - 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \quad (28)$$

$$\mathcal{H}_N = \text{energia de spin nuclear} = \gamma \beta_N H \cdot I = 0 - 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \quad (29)$$

Muitos destes símbolos que aparecem nas oito equações acima são definidos como segue:

λ = constante de acoplamento *spin*-órbita

S_z, L_z = componente z do momento angular de *spin* e orbital, respectivamente.

D = constante de desdobramento a campo zero

β = magneton de Bohr

g_z = componente z do fator g

A_z = componente z da constante de acoplamento hiperfino

I_z = componente z do *spin* nuclear

e = carga eletrônica

Q = momento de quadropolo elétrico nuclear

V = potencial do campo elétrico cristalino

γ = razão giromagnética nuclear

β_N = magneton nuclear

\mathcal{H}_{el} é a energia eletrônica do íon paramagnético no estado livre, e \mathcal{H}_{cc} é a energia de interação da estrutura eletrônica do íon livre com o campo eletrônico cristalino (POOLE, 1967).

O acoplamento *spin*-órbita promove a separação entre níveis de energia ópticos, influencia o fator g e afeta o tempo de relaxação T_1 , de acordo com as equações (19) e (20) (POOLE, 1967).

A interação *spin-spin* é às vezes, da mesma ordem de grandeza da energia Zeeman, e neste caso, leva a sistemas de níveis de energia bastante complicado, o qual é fortemente dependente da orientação do cristal no campo magnético (POOLE, 1967).

Em RPE, para a faixa de frequência utilizada, isto é, na região de microondas, a energia corresponde a 10 cm^{-1} . Obviamente, \mathcal{H}_{el} , \mathcal{H}_{cc} e \mathcal{H}_{LS} envolvem muita energia para excitação por RPE. \mathcal{H}_{SS} , \mathcal{H}_{Zee} e \mathcal{H}_{hif} envolvem energias que se ajustam a práticas na região de microondas; conseqüentemente, a estrutura fina, o desdobramento Zeeman e o acoplamento hiperfino são os principais envolvidos na espectroscopia de RPE (ALGER, 1968). Com isto, a Ressonância Paramagnética Eletrônica pode ser descrita como a medida da energia Zeeman \mathcal{H}_{Zee} , e em essência, não sendo nada mais do que o estudo da maneira na qual os outros termos da Hamiltoniana perturbam ou são perturbados pela energia Zeeman (POOLE, 1967).

A interação do *spin* nuclear com o elétron desemparelhado produz a estrutura hiperfina, a qual é descrita pelo termo Hamiltoniano dado pela equação (30) (POOLE, 1967),

$$\mathcal{H}_{hfs} = AIS \quad (30)$$

a qual, para uma simetria axial possui a forma

$$\mathcal{H}_{ifs} = A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + A_{\parallel} S_z I_z \quad (31)$$

1.4- Informações Obtidas Através de RPE

A principal informação obtida através de RPE é uma avaliação dos vários termos na Hamiltoniana de *Spin*. Geralmente \mathcal{H}_{Ze} e \mathcal{H}_{hf} são avaliados diretamente através dos dados de RPE (POOLE, 1967).

Os espectros de RPE freqüentemente identificam a simetria da espécie paramagnética, e também podem fornecer informações sobre ligantes químicos em moléculas. Para ser mais informativo, um espectro de RPE de um sistema paramagnético particular pode ser registrado em diversas temperaturas, freqüências e potências de microondas (POOLE, 1967).

1.4.1- Fator espectroscópico ou fator *g*

O fator espectroscópico de um sinal de RPE é um parâmetro importante, visto que elétrons desemparelhados em diferentes ambientes, possuem valores ligeiramente diferentes para tal parâmetro (IKEYA, 1993). A FIGURA 8 mostra o diagrama de energia para dois *spins* eletrônicos em diferentes ambientes, com isto, possuindo diferentes fator *g*, g_1 e g_2 .

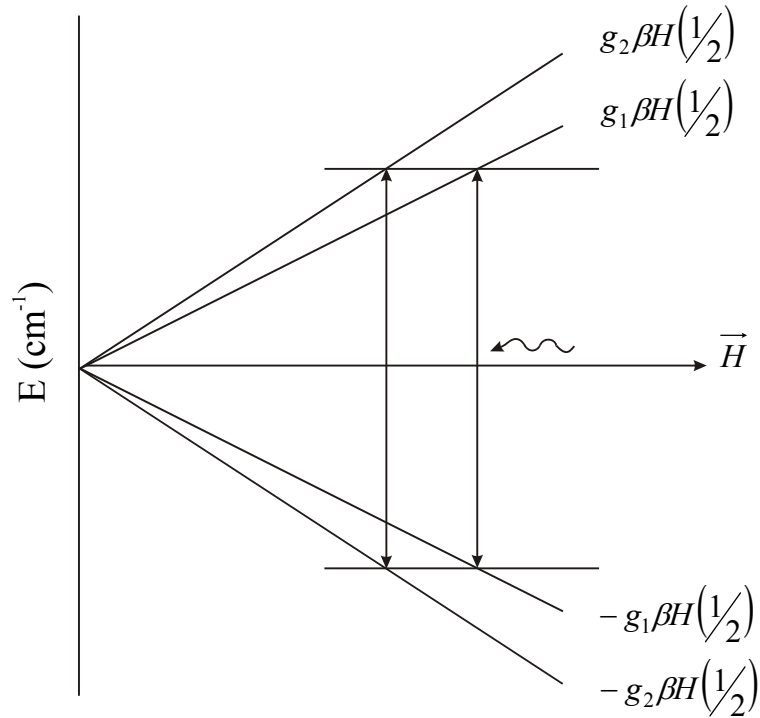


FIGURA 8: Níveis de energia de *spins* com diferente fator g (IKEYA, 1993).

Através da equação (15), este parâmetro é definido como a proporcionalidade entre o campo magnético e a diferença de energia entre os níveis Zeeman (ALGER, 1968).

O fator g é frequentemente anisotrópico e varia com a direção (x' , y' , z') em um cristal. É muito comum para o tensor \mathbf{g} possuir simetria axial, o que corresponde neste caso a

$$g_{//} = g_{zz} \tag{32}$$

$$g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy} \tag{33}$$

onde o eixo z é tomado como o eixo de simetria.

1.5- Fatores que Governam a Observação da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) (INGRAM, 1955) (INGRAM, 1958)

O fato que um íon metálico possua uma camada não completamente cheia, e com isto um momento magnético permanente, o qual pode ter sua energia alterada por um campo magnético externo, não significa necessariamente que a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) possa ser observada em tais compostos. Dois fatores adicionais governam a observação da RPE.

É possível que toda degenerescência dos níveis de energia seja removida antes da aplicação de um campo magnético externo, devido à atuação de um campo elétrico bastante forte presente no cristal. Neste caso, embora o campo magnético aplicado mude os níveis de energia, ele nunca conseguirá trazê-los próximos o suficiente para induzir transições entre eles, através de frequência na região de microondas. Um teorema de Kramers, bastante geral, afirma que se existir um número ímpar de elétrons desemparelhados em um íon, nenhum campo elétrico pode remover completamente a degenerescência. A Ressonância Paramagnética Eletrônica é sempre teoricamente possível nestes casos, estando sempre o nível de energia mais baixo, ao menos, duplamente degenerado em *spin*.

O outro fator que governa a RPE é a questão da largura da linha. As duas maiores causas de alargamento da linha são os desdobramentos dos níveis de energia pelas interações *spin-rede* e *spin-spin*. O último está associado com a proximidade dos íons paramagnéticos vizinhos. Já a interação *spin-rede* é consequência do desdobramento dos níveis orbitais do íon paramagnético, esses com níveis de energia bastante próximos, tendo tempos de relaxação curtos e linhas de absorção largas. É evidente que o campo cristalino ao redor do íon metálico possui um profundo efeito sobre a RPE.

1.6- Espectrômetro de RPE

A base para qualquer espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica é sua habilidade de detectar pequenas variações na susceptibilidade magnética dos complexos presentes nas amostras (ASSENHEIM, 1966).

Independente do seu limite de frequência, todos os espectrômetros de absorção contêm quatro elementos básicos os quais descrevem as principais características do instrumento e fornece uma base para sua classificação (ALGER, 1968):

1. Fonte ou gerador de radiação eletromagnética.
2. Campo magnético.
3. Célula de absorção ou Cavidade.
4. Detector

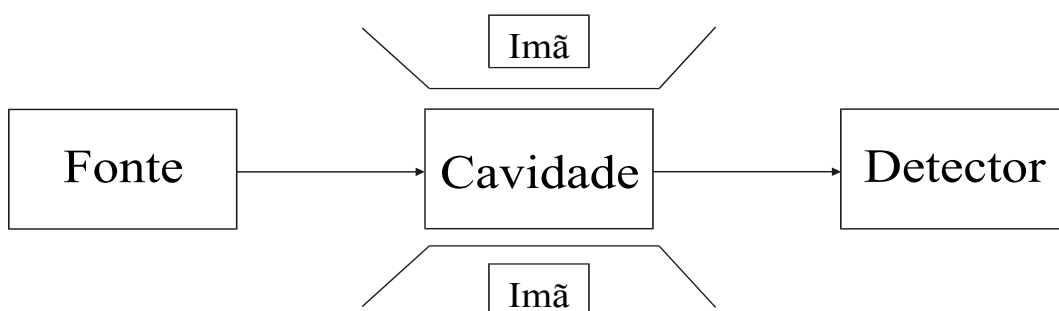


FIGURA 9: Elementos básicos de um espectrômetro de RPE.

A principal característica da fonte de radiação é a faixa de frequência que emite (ALGER, 1968), as quais são denominadas Bandas. Algumas das frequências freqüentemente encontradas em RPE estão listadas na TABELA 1.

TABELA 1 – Frequências de operação dos espectrômetros de RPE.

Banda	<i>Frequência</i> (GHz)
Banda – L	1,1
Banda – S	3,0
Banda – X	9,75
Banda – Q	34
Banda – W	94

Fonte: Bruker

As microondas emitidas pela fonte de radiação, geralmente um Klystron, são levados por um guia de onda para a cavidade ressonante, a qual está localizada em um campo magnético estático produzido por um eletroímã (FIGURA 10). A amostra é inserida na cavidade, e o valor do campo magnético produzido vai sendo modificado através da variação da corrente nas bobinas do eletroímã (IKEYA, 1993). Esta variação de campo é necessária para que a condição de ressonância seja atingida. Uma outra forma de se obter a ressonância é variando a frequência de microondas, enquanto o campo magnético permanece estático (ASSENHEIM, 1966).

As características importantes para os eletroímãs são (1) uniformidade espacial do campo sobre o volume da amostra; (2) estabilidade temporal durante a medida; e (3) linearidade de varredura enquanto atravessa uma linha de ressonância. Flutuações em (1) e (2) introduzem alargamento na linha, e varredura de campo não linear distorce tanto a separação entre as linhas, quanto a sua forma (ALGER, 1968).

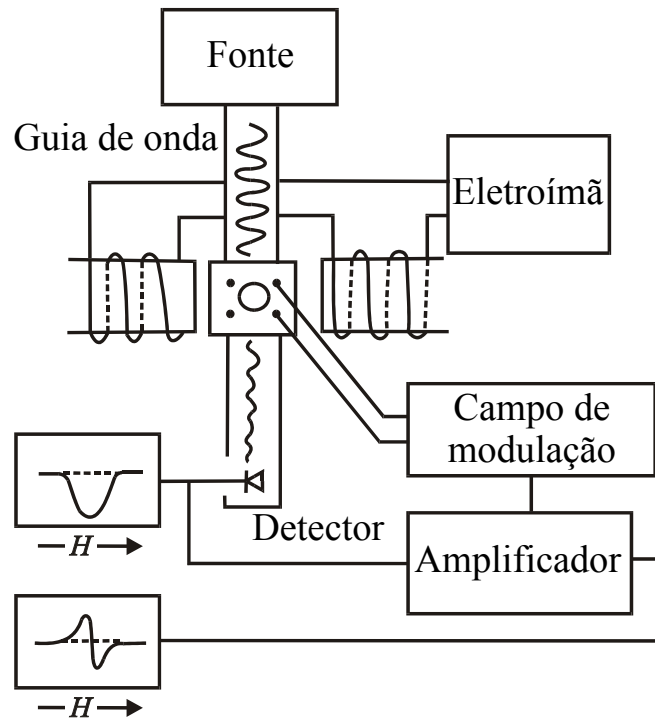


FIGURA 10: Esquema operacional de um espectrômetro (IKEYA, 1993).

Geralmente, o campo magnético é modulado por um campo magnético senoidal adicional de 100 KHz e de pequena amplitude (FIGURA 11a). Com isto, a absorção é modulada por uma alta frequência e amplificada eletronicamente, permitindo assim, a detecção de pequenos níveis de absorção de microondas. Os sinais produzidos aparecem como a primeira derivada da absorção de microondas (FIGURA 11b). A amplitude de modulação do campo magnético deve ser menor do que a largura de linha do sinal de RPE a ser analisado, para evitar possíveis distorções na linha. (IKEYA, 1993).

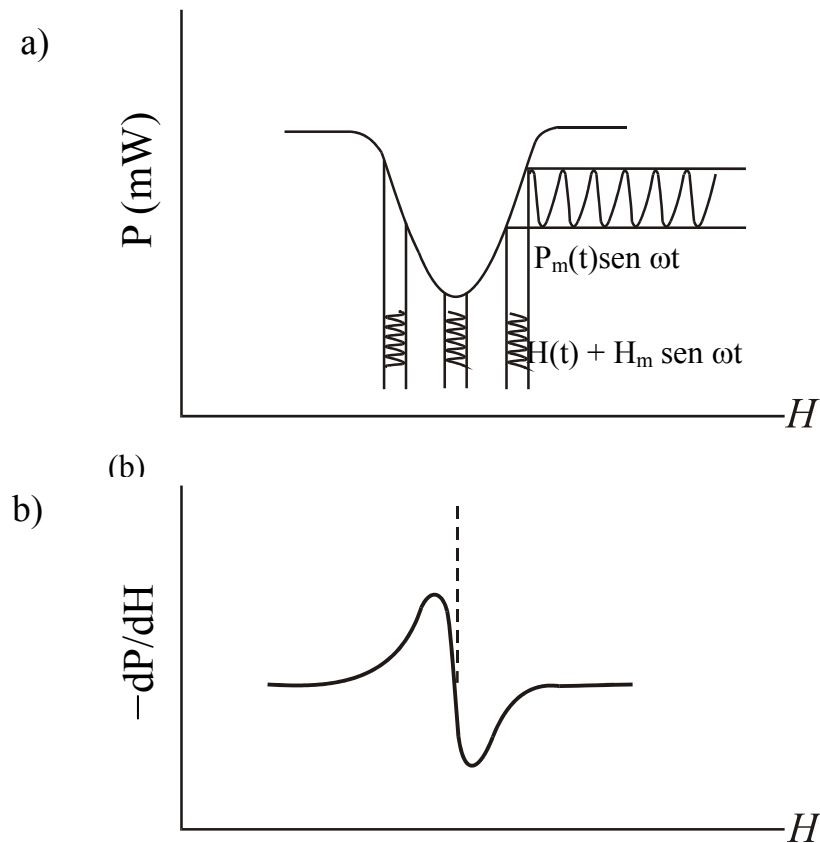


FIGURA 11: Modulação do campo magnético. (a) Curva de absorção e método de modulação; (b) Espectro registrado na forma de primeira derivada (IKEYA, 1993).

Nos espectrômetros de RPE, a cavidade (1) estabelece a frequência do espectrômetro, (2) contribui substancialmente para a sensibilidade, e (3) pode ser um importante fator na resolução. Em um guia de onda ideal e infinito os campos elétrico (E) e magnético (H) se movem juntos e em fase enquanto na cavidade as ondas estacionárias formam um campo padrão com os nodos elétricos e magnéticos separados, tal que, a amostra possa ser localizada no máximo H ao mesmo tempo em que é introduzida uma perda mínima devido às interações com o campo elétrico (ALGER, 1968).

A cavidade ressonante é uma caixa fabricada com metal de alta condutividade com dimensões comparáveis ao comprimento de onda de microonda (POOLE, 1967). A eficácia de uma cavidade mede-se pelo valor de seu fator de qualidade

(Q), o qual pode ser imaginado como o número equivalente de vezes que o sinal de microonda reflete nas paredes internas da cavidade antes de amortecer-se completamente. O fator Q para uma cavidade onde não está ocorrendo ressonância pode ser definido como:

$$Q_0 = \frac{2\pi\nu_0 \times (\text{energia média armazenada})}{(\text{potência dissipada na cavidade})} \quad (34)$$

onde ν_0 é a frequência de ressonância da cavidade (ORTON, 1968).

Quando o campo magnético externo atinge a condição de ressonância, a amostra paramagnética absorve uma quantidade de energia, a qual reduz o Q da cavidade. Para detectar mudanças no fator de qualidade devido à absorção paramagnética, a cavidade deve estar conectada em um circuito de microondas, tal que ΔQ possa ser registrado em termos de uma mudança na potência de microonda que incide sobre um apropriado detector (ORTON, 1968). Muitos espectrômetros utilizam um circuito denominado “T-mágico”, como o mostrado na FIGURA 12 (POOLE, 1967).

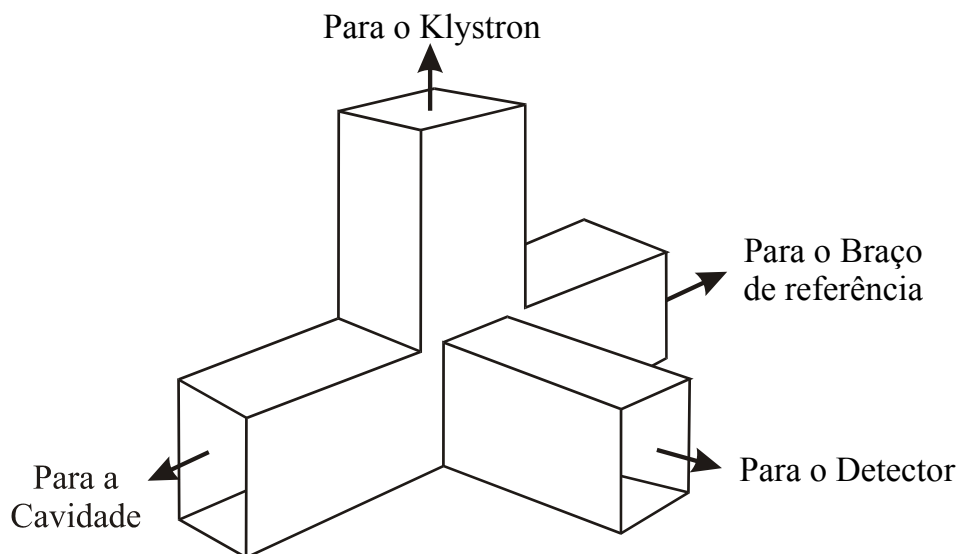


FIGURA 12: “T-mágico” (POOLE, 1967).

O “T-mágico” coloca a cavidade ressonante e o Klystron em braços diferentes, e o detector e o braço de referência nos outros dois braços restantes, como indicado na FIGURA 12 (POOLE, 1967).

A potência de microonda proveniente do Klystron divide se igualmente entre a cavidade e o braço de referência. Os sinais refletidos nestes dois braços são enviados para o detector (FIGURA 13). Para evitar que ondas refletidas atinjam a fonte de microondas, um isolador é colocado na frente desta, para atuar como seletor, atenuando assim, as ondas refletidas e permitindo somente a passagem das ondas provenientes da fonte (POOLE, 1967).

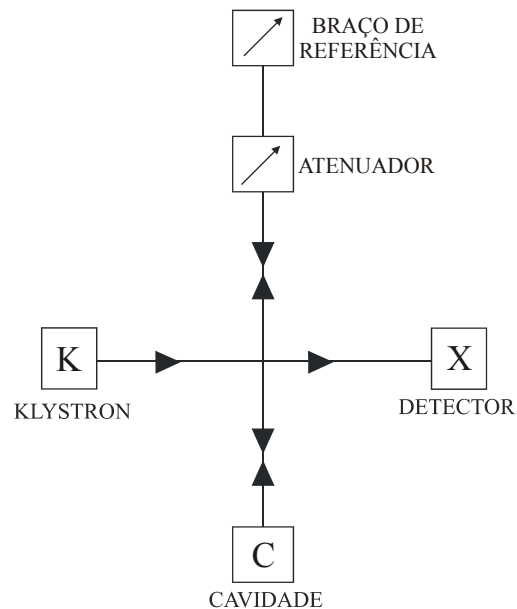


FIGURA 13: Diagrama esquemático para um circuito de microondas utilizando uma cavidade de reflexão e um “T-mágico” (ORTON, 1968).

No esquema acima, aparece também um atenuador, o qual absorve frações de potências geradas pelo Klystron.

Enquanto não houver ressonância, nenhuma potência alcançará o detector já que as ondas refletidas nos dois braços são enviadas com fases contrárias para o braço do detector.

1.7- Estudo de Petróleo por RPE

O petróleo (betume líquido) é uma substância menos densa que a água e se apresenta sob forma fluída ou semi – sólida (viscosa) de consistência semelhante à de graxas encontrando-se no subsolo em profundidades variáveis entre os grãos que constituem as rochas sedimentares ou nas pequenas cavidades intercomunicáveis de rochas calcárias e até mesmo de basálticas (POPP, 1987).

Todo petróleo em estado natural é formado, quase que exclusivamente, por misturas de hidrocarbonetos e, em proporções bem menores (até 25%), de compostos oxigenados, nitrogenados, sulfurados e metais pesados (contaminantes). Sua composição e aspecto variam (desde gases altamente voláteis até sólidos viscosos e pesados) em função da formação geológica do terreno de onde foi extraído e da natureza da matéria orgânica que lhe deu origem (SIVAMAR, 2000).

Os principais grupos de compostos presentes nos óleos brutos são os hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos (TISSOT e WELTRE, 1984)

As resinas e os asfaltenos são frações policíclicas de alto peso molecular contendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (TISSOT e WELTRE, 1984). A fração asfáltica do óleo possui uma cor que varia de marrom escuro a preto, sem ponto de fusão definido, rica em heteroátomos (N e S) e metais, tais como vanádio e níquel (SCOTT e MONTANARI, 1998). Vanádio e níquel são conhecidos por estarem combinados, em sua menor parte, na forma de complexos porfirínicos (TRIEBS, 1936), como metalo-porfirinas (FIGURA 14) (DICKSON e PETRAKIS, 1974).

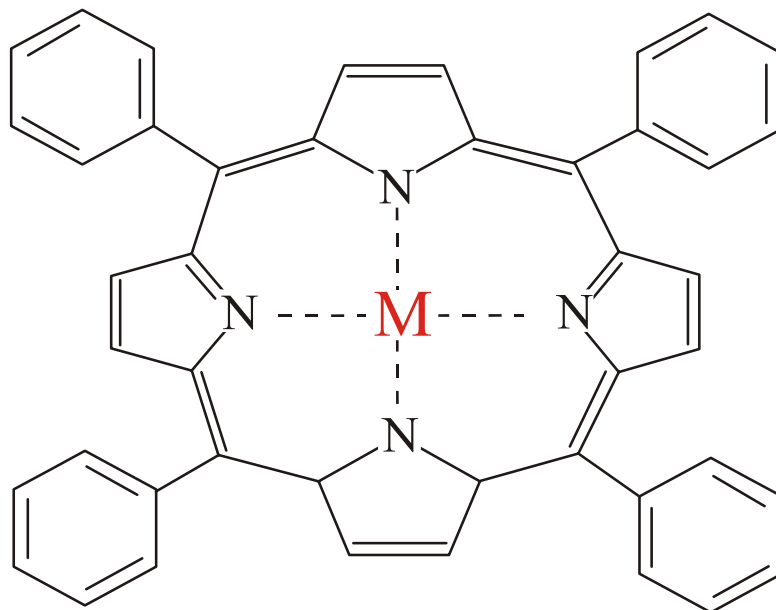


FIGURA 14: Estrutura molecular proposta para metalo-porfirinas (GUEDES et al., 2001).

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica tem se mostrado uma ferramenta extremamente preciosa em pesquisas fósseis, tanto na investigação da estrutura química destes sistemas complexos, quanto na elucidação dos mecanismos de ligação envolvidos (MALHOTRA e BUCKMASTER, 1985).

O espectro de RPE de asfaltenos mostra sinais de duas entidades paramagnéticas: vanadila (VO^{2+}) (O'REILLY, 1958) e radical livre orgânico (SCOTT e MONTANARI, 1998). No espectro (FIGURA 15), estes sinais estão sobrepostos e são resultantes de conjuntos de linhas de ressonância correspondentes a todas orientações das espécies em relação ao campo magnético aplicado. O sinal intermediário mais intenso correspondente ao radical livre orgânico (SARACENO et al., 1961) presente na fração asfáltica dos óleos brutos.

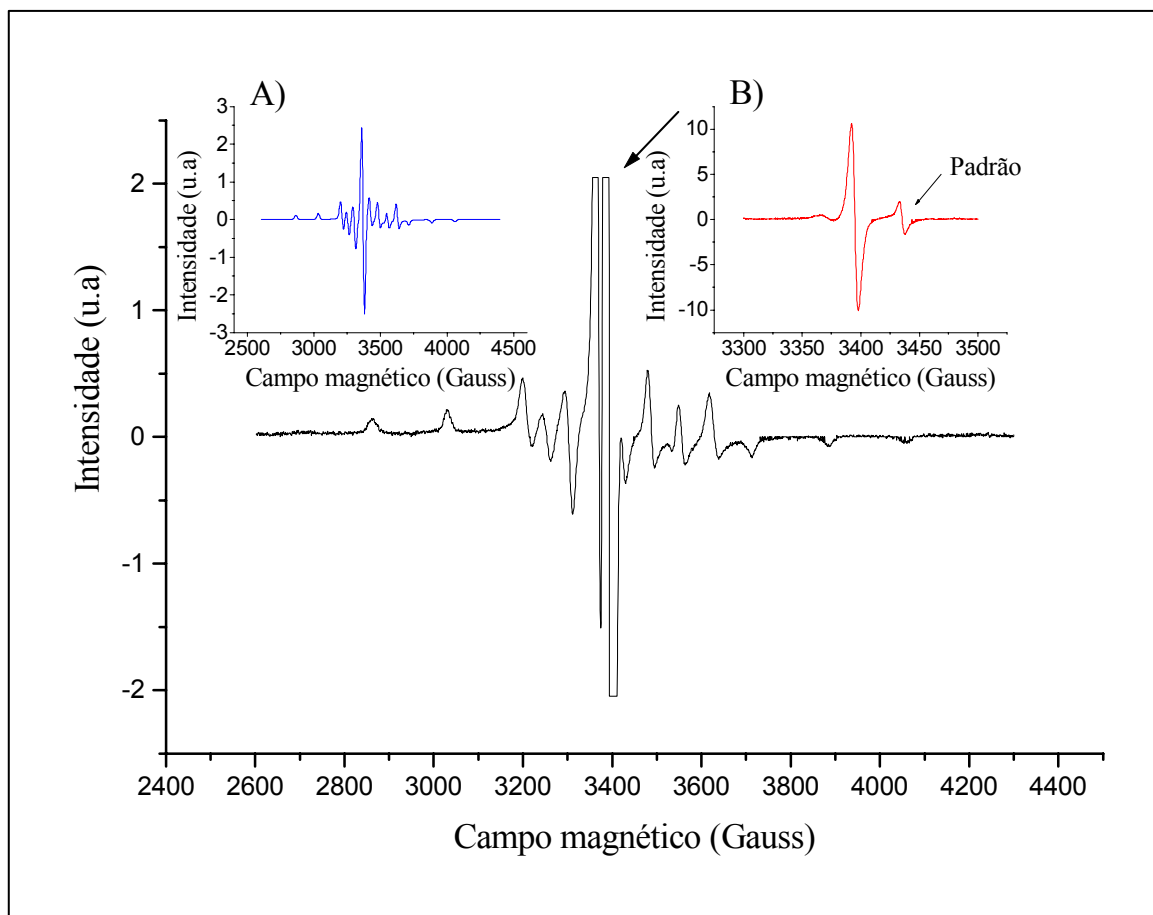


FIGURA 15: Espectro de RPE de petróleo Árabe Leve.
 A) Espectro simulado de vanadila (VO^{2+});
 B) Sinal de radical livre.

1.7.1- Vanadila (VO^{2+})

A existência de vanádio em petróleo e, particularmente, em resíduos deste é bem documentada. Neste ambiente, a concentração deste metal é geralmente pequena, de 0 a 600 ppm, e a técnica de RPE se apresenta como um método importante no estudo destes materiais com baixo conteúdo de vanádio (DICKSON et al., 1972).

Os estados de valência para o vanádio são +2, +3, +4 e +5. O estado +5 é diamagnético e assim, não pode ser observado por RPE. O estado +3, embora paramagnético com dois elétrons desemparelhados por íon de vanádio, pode ter sua degenerescência

completamente removida se um campo elétrico suficientemente intenso estiver presente. A ressonância paramagnética do V^{3+} tem sido observada somente a baixas temperaturas (LOW, 1957) (ZVEREV e PROKHOROV, 1958).

Os estados de valência restantes, V^{+2} e V^{+4} , são ambos detectáveis à temperatura ambiente. Entretanto, o estado de oxidação +4 requer um campo não cúbico (GERRITSEN e LEWIS, 1961) (O'REILLY, 1958), e esta condição é satisfeita em complexos de vanadila (VO^{2+}), onde a ligação entre o vanádio e o oxigênio é altamente covalente, a qual produz um campo não cúbico com simetria axial (SARACENO et al., 1961). Os compostos V^{2+} são geralmente instáveis quando comparados com as valências mais altas do vanádio e seu espectro difere consideravelmente da VO^{2+} (SARACENO et al., 1961).

Foi verificado que quase todo o vanádio em petróleo existe no estado de oxidação +4 (SARACENO et al., 1961), como vanadila (VO^{2+}) (O'REILLY, 1958). Vanadil porfirinas ocorrem freqüentemente na natureza e exibem absorção por ressonância paramagnética eletrônica devido a um único elétron desemparelhado presente na molécula (O'REILLY, 1958).

1.7.2- Desdobramento hiperfino para VO^{2+}

O núcleo e seus elétrons são considerados como sendo um sistema magnético composto tendo $(2S + 1)(2I + 1)$ possíveis estados, com cada M_s (número quântico magnético de *spin*) se desdobrando em um grupo fechado de $(2I + 1)$ níveis.

Compostos de vanadila (VO^{2+}) presentes em petróleo, apresentam sinal de RPE devido ao fator *g* anisotrópico e desdobramento hiperfino (IKEYA, 1993). Para o vanádio (V^{51}) na presença de um campo magnético externo, a interação do *spin* eletrônico

($S = \frac{1}{2}$) com o núcleo ^{51}V ($I = \frac{7}{2}$), apresenta 16 estados possíveis, distribuídos entre os dois valores de S ($s = +\frac{1}{2}$ e $s = -\frac{1}{2}$), como mostra o diagrama (FIGURA 16).

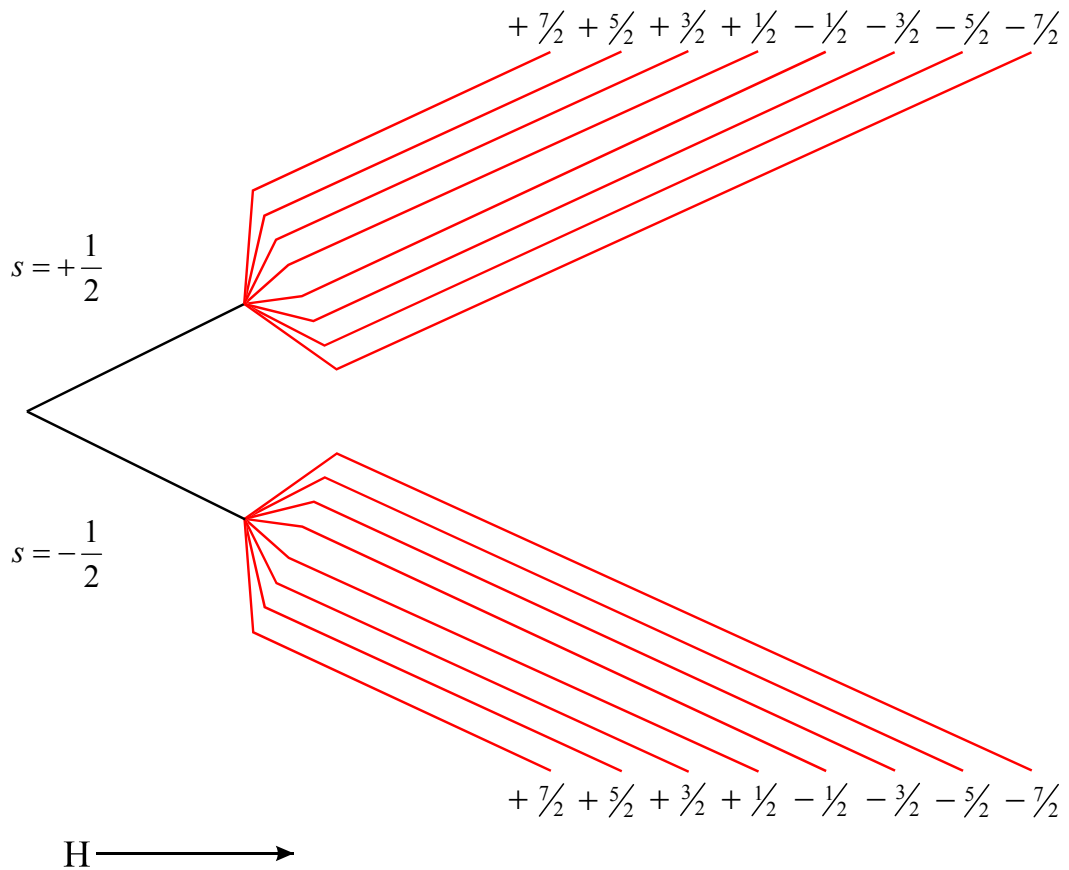


FIGURA 16: Diagrama para mostrar o desdobramento hiperfino para o caso $S = \frac{1}{2}$ e $I = \frac{7}{2}$.

As transições permitidas obedecem as regras de seleção: $\Delta M = \pm 1$ e $\Delta m = 0$, resultando nas transições indicadas na FIGURA 17.

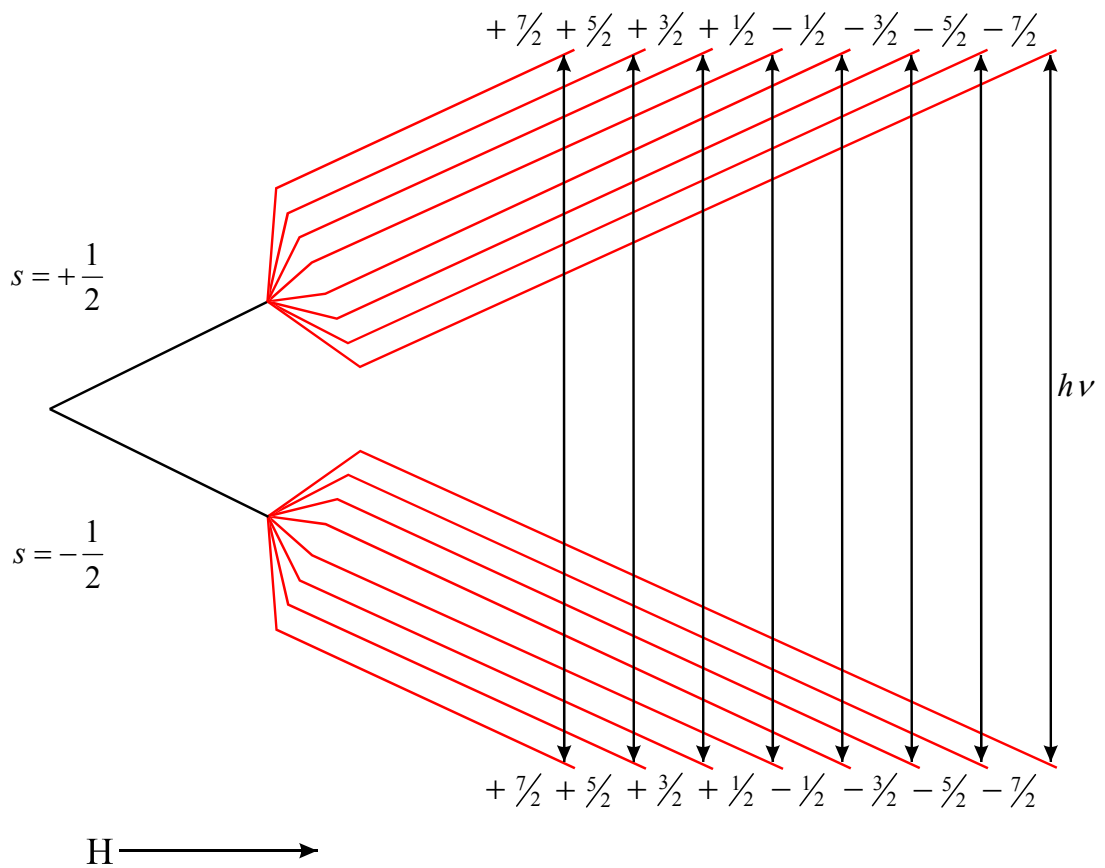


FIGURA 17: Transições permitidas caracterizadas por $\Delta M = \pm 1$ e $\Delta m = 0$.

O espectro esperado, considerando as transições permitidas para o vanádio +4 em asfaltenos naturais, é axialmente anisotrópico composto por dezesseis linhas (FIGURA 18), similar ao espectro da *etioporphyrin (I)* quando dissolvida em um óleo de alta viscosidade (SARACENO et al., 1961) (O'REILLY, 1958).

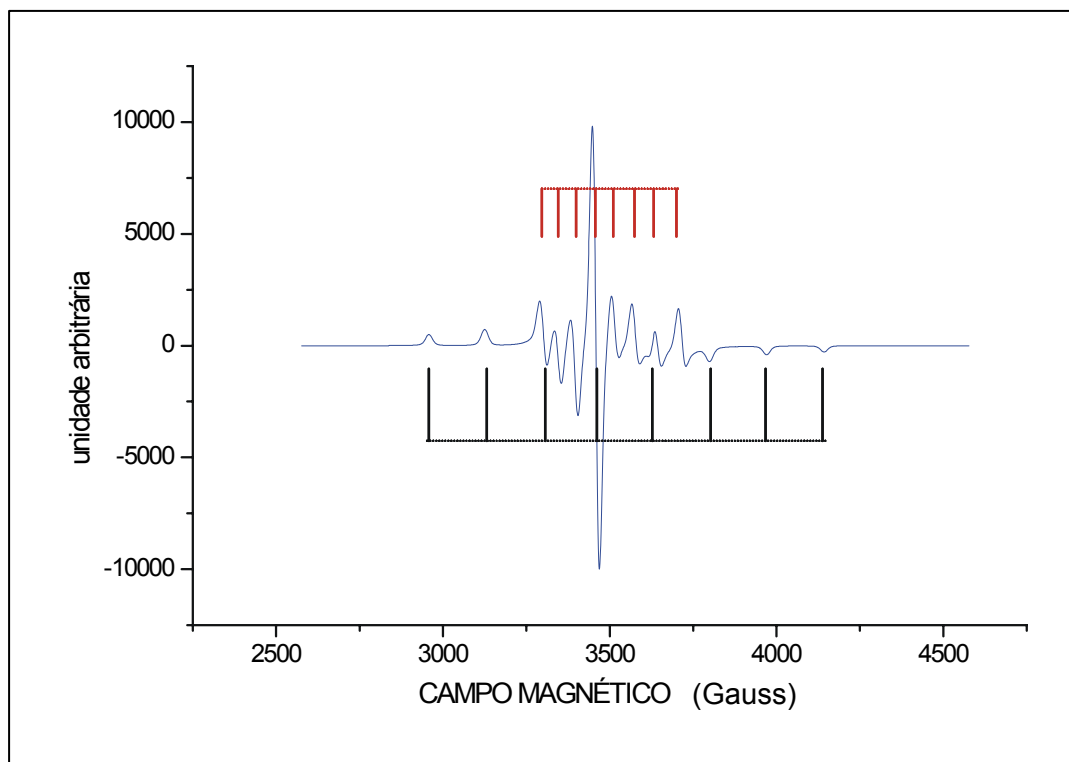


FIGURA 18: Espectro simulado de VO^{2+} em petróleo.

O espectro para VO^{2+} , pode ser interpretado em termos da seguinte Hamiltoniana de *spin* com simetria axial (O'REILLY, 1958):

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \quad (35)$$

onde I é o *spin* nuclear, e as constantes hiperfinas A_{\parallel} e A_{\perp} são dadas em Gauss (POOLE, 1967). Cada componente hiperfina é caracterizada por sua projeção m_I ao longo do eixo z na qual situa-se a direção do campo magnético. Como mostrada na FIGURA 19, cada linha de absorção da componente hiperfina se estenderá de $(H_0 g_0 - A_{\perp} m_I) / g_{\perp}$ até $(H_0 g_0 - A_{\parallel} m_I) / g_{\parallel}$ sobre a escala de campo magnético, onde $H_0 = h\nu / g_0 \beta$, e g_0 é expresso por (POOLE, 1967)

$$g_0 = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \quad (36)$$

o qual corresponde ao fator g onde estará centrado um espectro de ressonância simétrico, decorrente de uma rotação rápida da molécula.

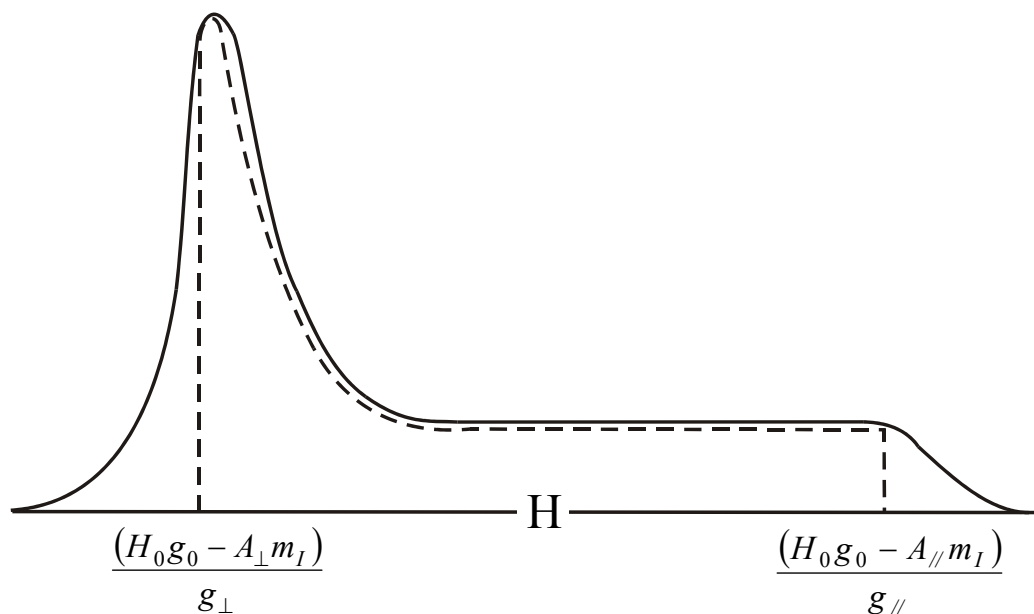


FIGURA 19: Forma de linha de absorção para o espectro de pó de uma componente hiperfina m_I quando $g_0 H_0 \gg A_{\parallel}, A_{\perp}$ (O'REILLY, 1958).

É comum encontrar, experimentalmente, a primeira derivada do espectro de absorção apresentado na FIGURA 19, de várias componentes hiperfinas sobrepostas umas sobre as outras (POOLE, 1967). O espectro simulado para a vanadila (FIGURA 18) é uma sobreposição de derivadas de oito envelopes como o da FIGURA 19 (O'REILLY, 1958).

Como a simetria axial possui duas configurações possíveis, dependendo da orientação do eixo da molécula (FIGURA 20), verifica-se que o espectro da VO^{2+} possui sobreposições destas duas configurações.

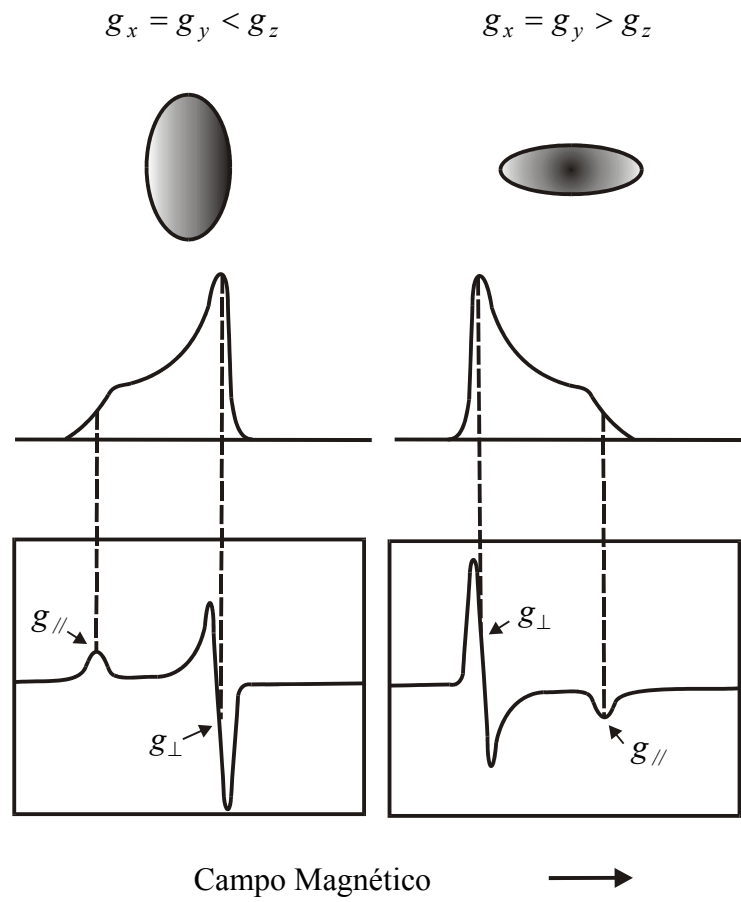


FIGURA 20: Possíveis espectros para simetria axial (DUIM, 2004).

II- OBJETIVOS

Determinar:

- Parâmetros de RPE da espécie VO^{2+} em diferentes tipos de petróleo;
- Os possíveis complexos de vanádio presentes na estrutura molecular dos óleos;
- Quantidades relativas de VO^{2+} para cada caso.

III- EXPERIMENTAL

3.1- Preparo das Amostras

As amostras de petróleo utilizadas neste trabalho foram todas fornecidas pela PETROBRÁS.

Os óleos de diferentes nacionalidades são provenientes da Argentina (AR), Arábia Saudita (SA), Colômbia (CO), Kuwait (KW) e Venezuela (VE). As amostras de óleo brasileiro compreendem o petróleo da Bahia (BA) e Bacia de Campos (BC) no Rio de Janeiro. Os óleos da Bacia de Campos são provenientes dos seguintes poços: Marlim (B1), Albacora (B2), Cabiúnas (B3), Espadarte (B4), Roncador (B5).

Foram analisadas também misturas de petróleo utilizados no Brasil para a produção de derivados. Estes foram classificados como M1, M2 e M3.

Os diferentes óleos, foram inseridos em tubos de quartzo com 4 mm de diâmetro, e submetidos a análise por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

3.2- Sistema de Aquisição de Dados

As análises foram realizadas à temperatura ambiente, em um espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica, Varian *E* – 109 (FIGURA 21), operando em banda-X (9 GHz). O equipamento pertence ao laboratório de Biofísica, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP.



FIGURA 21: Equipamento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (Varian *E* – 109).

O equipamento utilizado consiste basicamente de uma fonte de microonda (Klystron), um eletroímã, uma cavidade ressonante onde são introduzidas as amostras, e um sistema de aquisição de dados.

O campo magnético foi inicialmente calibrado com o padrão *strong pitch*, fornecido pela Varian, com quantidade de radicais livres (MARTIN-NETO et al., 1994) e fator espectroscópico ($g = 2,0028$) conhecidos (POOLE, 1968). Juntamente com as amostras a serem analisadas, foi introduzido na cavidade ressonante um marcador de campo, rubi

sintético ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), o qual apresenta um pico de absorção em ~ 5000 Gauss e três picos de absorção sobrepostos em ~ 2000 Gauss (SINGER, 1959).

3.3- Registro dos Espectros de RPE

3.3.1- Rubi sintético

O rubi sintético foi submetido à análise por RPE, juntamente com (*strong pitch*). O espectro foi registrado com varredura entre 900 e 5900 Gauss e o campo centrado em 3400 Gauss com modulação de 1 Gauss. Os 4096 pontos foram registrados em 2 minutos e a frequência de microondas utilizada foi de 9,505098 GHz.

Outro espectro do rubi sintético com o *strong pitch* foi registrado com varredura de 1600 a 5600 Gauss e campo centrado em 3600 Gauss com modulação de 1 Gauss. O tempo de aquisição dos 4096 pontos foi de 2 minutos e frequência de microondas igual a 9,505130 GHz.

3.3.2- Espectros dos óleos: AR, SA, CO, KW, VE, BC, M1 e M2

A varredura de campo dos espectros AR, SA, CO, KW, VE, BC, M1 e M2, ocorreu na região entre 2400 e 4400 Gauss, isto é, em um intervalo de 2000 Gauss e com a quantidade de pontos igual a 4096. A frequência ajustada no klystron para o registro destes espectros foi 9,51 GHz. O espectrômetro operou com uma amplitude de modulação igual a 5 Gauss e tempo de varredura correspondente a 4 minutos.

Durante a aquisição de dados, houve um deslocamento do campo central de 2800 Gauss para 3400 Gauss, com o objetivo de registrar o sinal de RPE corresponde ao rubi sintético e à amostra de petróleo, respectivamente.

3.3.3- Espectro para o petróleo da Bahia (BA)

O óleo bahiano foi submetido a duas análises por RPE, diferindo na varredura de campo magnético. Na primeira análise, o espectro foi registrado entre 2400 e 4400 Gauss com 4096 pontos obtidos em 4 minutos e amplitude de modulação igual a 5 Gauss. Durante a análise houve um deslocamento do campo central de 2800 para 3400 Gauss, a fim de registrar primeiramente o sinal de RPE corresponde ao rubi sintético, e em seguida, o sinal correspondente à amostra de petróleo. A frequência do klystron utilizada foi de 9,509932 GHz.

Na segunda análise, o espectro foi obtido com varredura de campo magnético entre 600 a 5600 Gauss, amplitude de modulação de 5 Gauss e registro de 4096 pontos em 4 minutos. A frequência de microonda ajustada foi igual a 9,509868 GHz.

3.3.4- Espectros de B1, B2, B3, B4 e B5

Os espectros das amostras B1, B2, B3, B4 e B5 foram obtidos com varredura de campo entre 2600 a 4200 Gauss e 4096 pontos registrados em 3 minutos. A amplitude de modulação foi de 2 Gauss e o klystron operou com uma frequência de 9,50 GHz. O campo central foi alterado, durante a aquisição de dados, passando de 2700 (campo central para a amostra de rubi sintético) para 3400 Gauss (campo central para a amostra de petróleo).

3.3.5- Espectro de M3

A varredura de campo magnético para aquisição do espectro de petróleo M3 foi entre 2600 a 4200 Gauss com modulação de 4 Gauss e registro de 4096 pontos em 4 minutos. A frequência de microonda ajustada foi de 9,500786 GHz.

IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Validação do Rubi Sintético

Os marcadores de g normalmente utilizados para calibração de campo magnético apresentam sinais que interferem nas análises de petróleo por RPE. Assim, através do marcador de campo denominado *strong pitch* (padrão primário), foi feita a validação do rubi sintético como *g marker*, pois este apresenta linhas de RPE bem definidas em campo magnético distinto dos espectros em estudo.

O *strong pitch*, fornecido pela Varian, possui valor de g (fator espectroscópico) igual a 2,0028 (POOLE, 1967).

Os sinais de RPE obtidos para o rubi sintético e o *strong pitch*, com o campo magnético centrado em 3400 Gauss, encontram-se na FIGURA 22.

A linha central do espectro corresponde ao *strong pitch*. As linhas à direita e à esquerda do *strong pitch* são provenientes da amostra de rubi sintético.

Foram obtidos os valores de campo magnético do centro de cada um dos sinais registrados no espectro, utilizando o *Software Origin 6.0*.

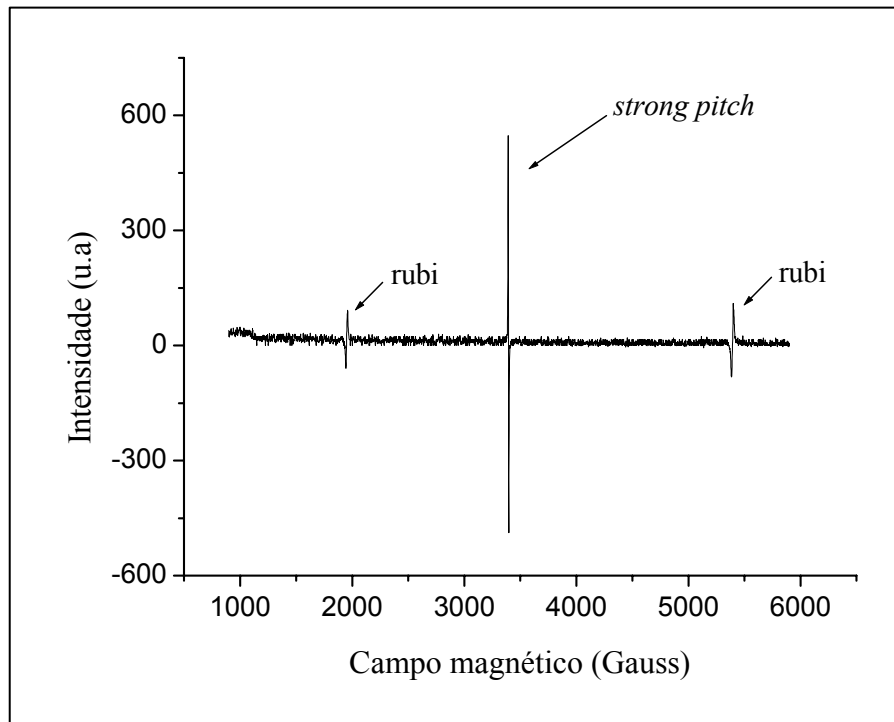


FIGURA 22: Sinais de RPE do rubi sintético e *strong pitch*.

Os valores encontrados foram:

$$H_E = 1950,72 \text{ G (sinal à esquerda)}$$

$$H_{SP} = 3394,69 \text{ G (sinal do } strong\ pitch)$$

$$H_D = 5393,67 \text{ G (sinal à direita)}$$

Sendo a condição de ressonância dada pela equação $h\nu = g\beta H$ (equação 15), a relação entre as absorções em um mesmo espectro é:

$$g_1 H_1 = g_2 H_2 \quad (37)$$

pois a frequência de microonda incidente nas duas amostras, *strong pitch* e rubi sintético, é a mesma.

Utilizando a equação 37, no cálculo do valor de g para o sinal do rubi sintético à esquerda do *strong pitch*

$$g_E H_E = g_{SP} H_{SP} \quad (38)$$

e substituindo os valores correspondentes a cada uma das variáveis, obtêm-se

$$g_E = \frac{(2,0028) \cdot (3394,69)G}{1950,72 G}$$

$$g_E = 3,4853 \quad (39)$$

Da mesma forma é obtido o valor de g para o sinal à direita do *strong pitch*.

O valor encontrado foi

$$g_D = 1,2605 \quad (40)$$

O erro estimado para os valores de g encontrados, considerando o erro na determinação, foi de 0,0001.

Para verificar se alterações no valor do campo magnético central interfeririam nos valores calculados para o fator espectroscópico, foi obtido um espectro contendo os sinais correspondes ao *strong pitch* e ao rubi sintético simultaneamente, com o campo central em 3600 Gauss.

Os valores de g encontrados para o rubi sintético com o campo central em 3600 Gauss, foram

$$g_E = 3,4894 \quad (41)$$

$$g_D = 1,2604 \quad (42)$$

Comparando os resultados expressos nas equações 39 e 40 (para o campo central igual a 3400 Gauss), com os valores de 41 e 42 (para o campo central igual a 3600 Gauss), verifica-se que o erro na determinação de g_E está na terceira casa decimal e de g_D na quarta casa decimal.

Fazendo-se uma média entre os valores de g_E , (39) e (41), e entre os valores de g_D , (40) e (42), foi estabelecido para estes parâmetros:

$$g_E = 3,488 \pm 0,003 \quad (43)$$

$$g_D = 1,260 \pm 0,001 \quad (44)$$

Utilizando-se o valor de g do rubi sintético $g_E = 3,488 \pm 0,003$, validado como marcador de campo magnético através do *strong pitch*, fez-se a correção de campo magnético dos sinais de VO^{2+} presente nas amostras de petróleo, permitindo maior precisão na determinação dos parâmetros de RPE.

4.2- Amostras de Petróleo

Todas as amostras de petróleo analisadas por RPE possuem espectros semelhantes (FIGURA 23), os quais apresentam duas espécies paramagnéticas: radical livre orgânico (SCOTT e MONTANARI, 1998) e vanadila (VO^{2+}) (O'REILLY, 1959). O sinal intermediário, mais intenso, corresponde a radical livre.

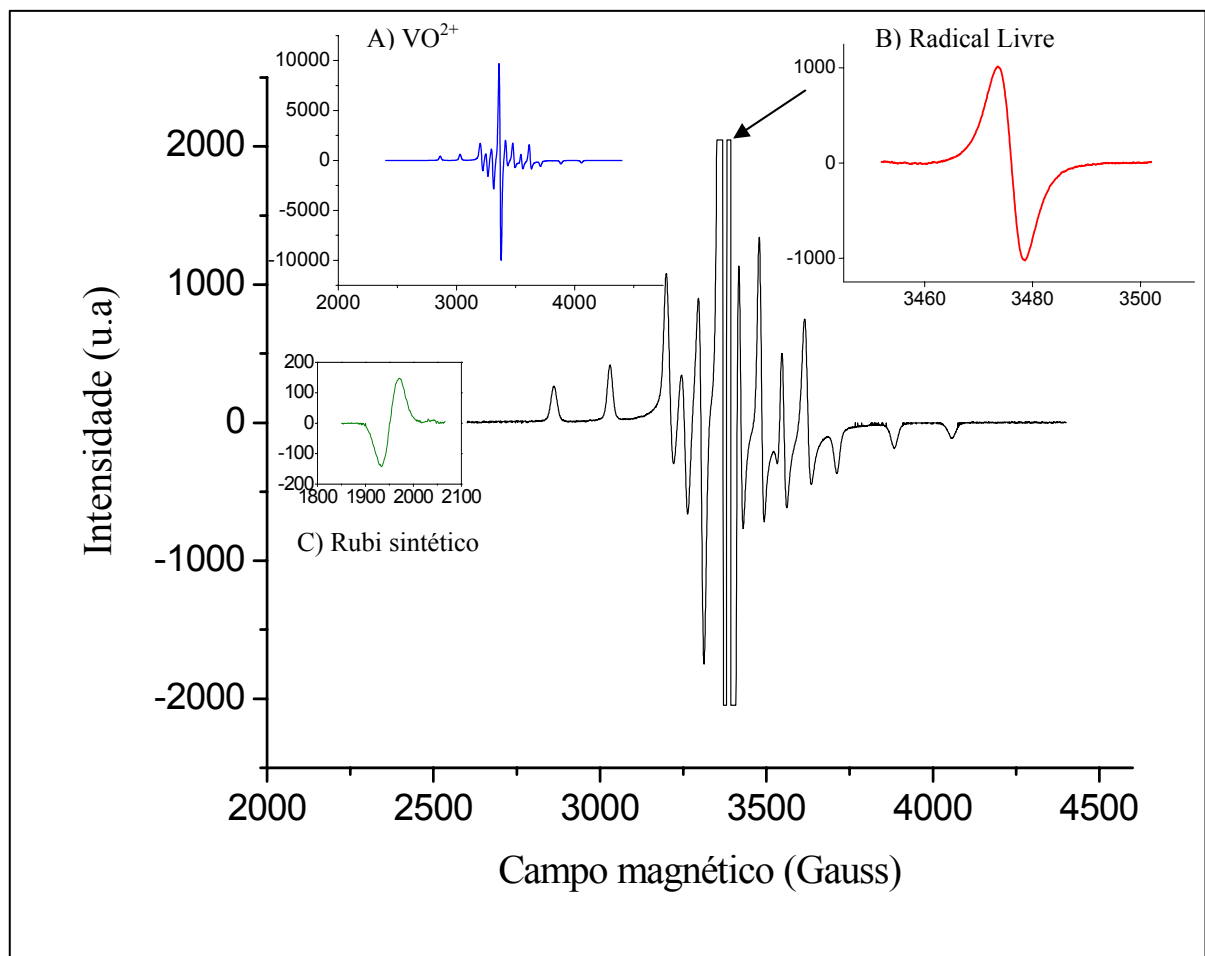


FIGURA 23: Espectro de RPE do petróleo da Argentina.

- A) Espectro simulado para VO^{2+} ;
- B) Sinal da espécie radical livre;
- C) Sinal do rubi sintético.

A linha de ressonância à esquerda do espectro de petróleo (FIGURA 23 C), pertence ao rubi sintético, utilizado como marcador de campo magnético. A outra linha de ressonância do rubi sintético que aparece em torno de 5400 Gauss não foi registrada, pois para correção de campo magnético é necessária somente uma das linhas de ressonância.

Para obter o sinal de RPE do rubi sintético e da amostra de petróleo em um mesmo espectro, uma grande faixa de campo magnético deveria ser varrida. Para evitar a varredura do campo em uma região em que não havia ressonâncias, obteve-se primeiramente o sinal do padrão, e logo após o registro deste, o centro do campo magnético era alterado para o registro do espectro da amostra de petróleo.

4.3- Parâmetros de RPE do Sinal de VO^{2+} em Petróleo

A simulação matemática dos sinais de RPE correspondente a VO^{2+} foi realizada utilizando o *software* SIMFONIA da Bruker. A simulação consiste na produção de um espectro com as mesmas características do espectro experimental, construído a partir de informações sobre a espécie paramagnética em estudo. Na simulação, o espectro simulado é sobreposto ao espectro experimental (FIGURA 24), e os parâmetros pertencentes à Hamiltoniana de *Spin* são ajustados para que a simulação possa reproduzir o espectro experimental e a partir deste, obter as informações relevantes. Os parâmetros determinados através da simulação foram o fator espectroscópico (g) e a constante de interação hiperfina (A).

O petróleo, por ser um líquido de alta viscosidade, apresenta um espectro que se aproxima de um espectro de pó. Portanto, as simulações dos espectros de RPE de petróleo foram realizadas admitindo-se que o sistema em estudo possui um espectro de pó.

O espectro simulado é construído através de aproximações matemáticas, e não reproduz fielmente o espectro experimental na intensidade das linhas de ressonância, pois estas dependem da quantidade de *spins*, com determinada projeção no campo magnético, que estão participando do processo de ressonância.

Para a obtenção dos parâmetros da Hamiltoniana de *Spin*, é necessário que os picos das linhas de ressonância dos espectros, experimental e simulado, coincidam. Portanto, a diferença de intensidade existente entre os espectros, experimental e simulado, (FIGURA 24) não invalida os parâmetros obtidos através da simulação.

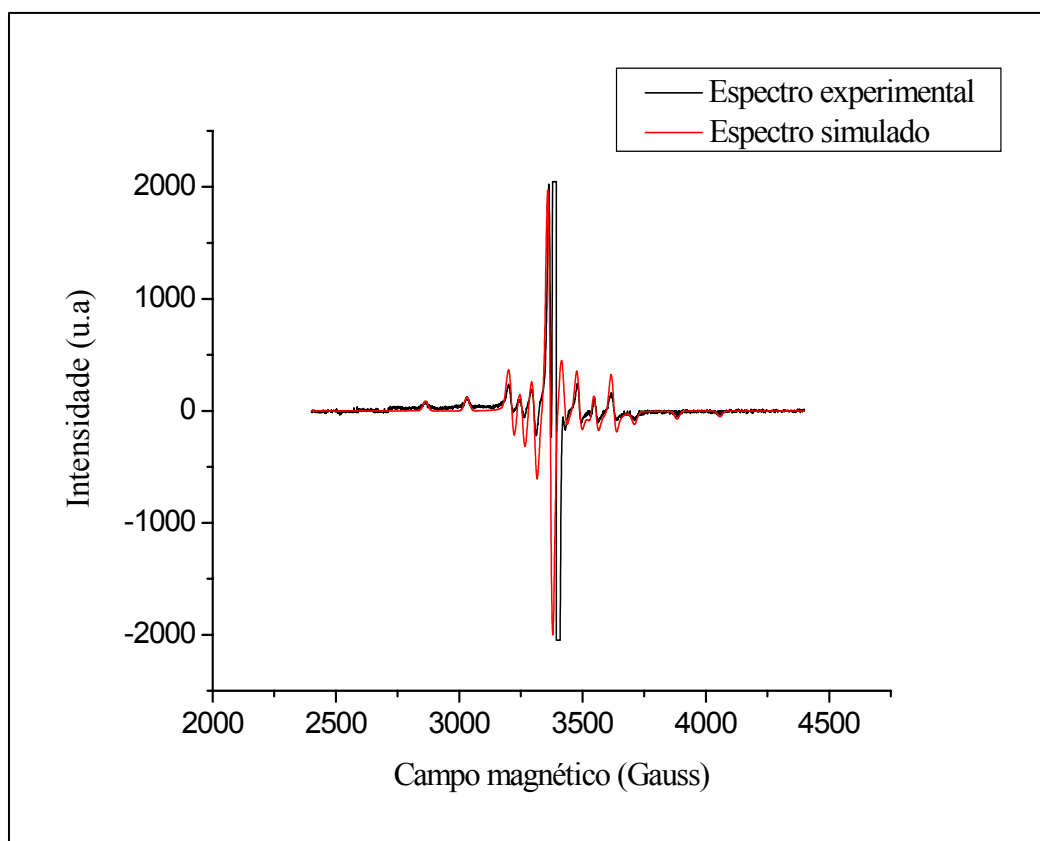


FIGURA 24: Simulação matemática do sinal de RPE de VO^{2+} e espectro de RPE de petróleo da Colômbia.

4.3.1- Correção dos parâmetros através do padrão rubi sintético

O *software Origin 6.0* foi utilizado na determinação do campo magnético central (H_0) do sinal de RPE registrado a partir do rubi sintético, inserido na cavidade ressonante juntamente com a amostra de petróleo. O valor de campo e a frequência do sinal foram aplicados à condição de ressonância (equação 15) para calcular o fator espectroscópico (g) para o sinal do rubi sintético que aparece em torno de 2000 Gauss.

Os valores de g para o sinal do rubi sintético registrado juntamente com as amostras de petróleo estão na TABELA 2.

TABELA 2 – Parâmetro g do sinal de rubi sintético utilizado como marcador de campo nas análises de petróleo por RPE.

<i>Marcador de campo</i>	<i>parâmetro g</i>
rubí (AR)	3,487
rubí (SA)	3,485
rubí (CO)	3,485
rubí (KW)	3,487
rubí (VE)	3,487
rubí (BA)	3,484
rubí (BC)	3,485
rubí (M1)	3,486
rubí (M2)	3,485
rubí (B1)	3,483
rubí (B2)	3,483
rubí (B3)	3,484
rubí (B4)	3,484
rubí (B5)	3,485

Como o rubi sintético está sendo utilizado como marcador de campo magnético, o valor do fator espectroscópico para esta espécie paramagnética deve ser o mesmo em todos os espectros registrados. Se o valor de g para o rubi sintético diferir do valor obtido na equação 43, este estará indicando que houve algum deslocamento de campo magnético durante a aquisição de dados e que será necessário corrigir o campo magnético para que os dados experimentais possam ser confiáveis. Quando comparados os valores de g , para o sinal do rubi sintético registrado juntamente com as amostras de petróleo, contidos na TABELA 2 com o valor de g para o sinal do rubi sintético à esquerda do *strong pitch*

(equação 43) ($g_E = 3,488 \pm 0,003$), verifica-se que todos os valores da tabela são iguais a g_E , pois encontram-se dentro do erro.

Considerando que o erro na determinação do fator g do sinal de RPE correspondente ao rubi sintético, encontra-se na terceira casa decimal, na TABELA 3 foram listados os valores de $g_{//}$ e g_{\perp} , juntamente com os parâmetros de interação hiperfina, do sinal de VO^{2+} nas amostras de petróleo.

TABELA 3 – Parâmetros da Hamiltonia de *Spin* do sinal de VO^{2+} em diferentes tipos de petróleo analisados por RPE

<i>petróleo</i>	$A_{//}$	A_{\perp}	$g_{//}$	g_{\perp}
AR	$156,70 \pm 0,05$	$53,35 \pm 0,05$	$1,963 \pm 0,003$	$1,983 \pm 0,003$
SA	$159,70 \pm 0,05$	$54,15 \pm 0,05$	$1,962 \pm 0,003$	$1,983 \pm 0,003$
CO	$156,1 \pm 0,1$	$54,0 \pm 0,1$	$1,963 \pm 0,003$	$1,982 \pm 0,003$
KW	$156,80 \pm 0,05$	$53,80 \pm 0,05$	$1,963 \pm 0,003$	$1,983 \pm 0,003$
VE	$156,4 \pm 0,1$	$53,7 \pm 0,1$	$1,962 \pm 0,003$	$1,983 \pm 0,003$
BA	156 ± 1	52 ± 1	$1,96 \pm 0,01$	$1,98 \pm 0,01$
BC	$156,80 \pm 0,05$	$53,80 \pm 0,05$	$1,962 \pm 0,003$	$1,982 \pm 0,003$
M1	$156,30 \pm 0,05$	$53,45 \pm 0,05$	$1,962 \pm 0,003$	$1,982 \pm 0,003$
M2	$156,05 \pm 0,05$	$53,35 \pm 0,05$	$1,963 \pm 0,003$	$1,983 \pm 0,003$
M3	$156,0 \pm 0,1$	$53,5 \pm 0,1$	$1,9620 \pm 0,0005$	$1,9822 \pm 0,0002$
B1	$156,1 \pm 0,1$	$53,28 \pm 0,05$	$1,962 \pm 0,003$	$1,982 \pm 0,003$
B2	$155,5 \pm 0,5$	$54,7 \pm 0,2$	$1,961 \pm 0,003$	$1,982 \pm 0,003$
B3	$155,5 \pm 0,5$	$53,5 \pm 0,5$	$1,962 \pm 0,003$	$1,982 \pm 0,003$
B4	$155,5 \pm 0,5$	$54,0 \pm 0,5$	$1,962 \pm 0,003$	$1,982 \pm 0,003$
B5	$155,5 \pm 0,5$	$54,0 \pm 0,5$	$1,962 \pm 0,003$	$1,982 \pm 0,003$

O erro para o parâmetro de interação hiperfina é proveniente da determinação deste, a partir da simulação matemática dos espectros. Para o parâmetro g , o erro corresponde ao valor estimado para o marcador de campo.

A simulação matemática do espectro de alguns óleos foi prejudicada pela baixa amplitude do sinal de RPE de VO^{2+} . Além das linhas do sinal de VO^{2+} no espectro do petróleo da Bahia não estarem bem definidas, um deslocamento da linha base observada no espectro (FIGURA 25) comprometeu a simulação matemática. Com isto, os parâmetros calculados para este petróleo, possuem um erro maior que os outros óleos (TABELA 3).

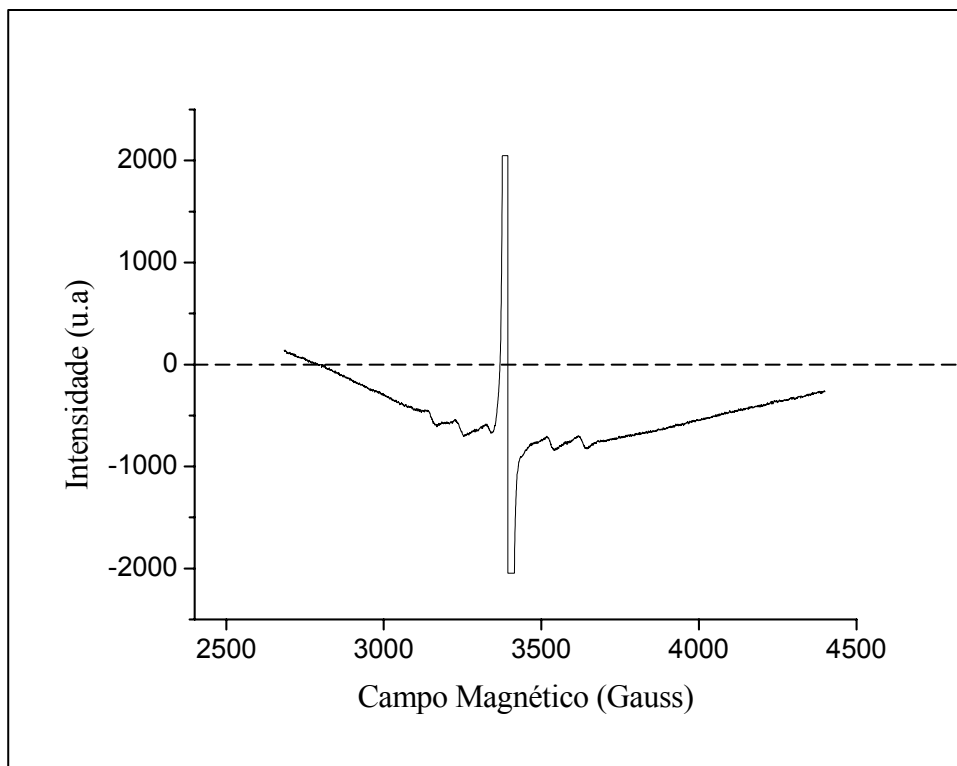


FIGURA 25: Espectro de RPE de petróleo da Bahia.

O deslocamento da linha base, observada no espectro do petróleo da Bahia (FIGURA 25), estimulou a análise desta amostra de petróleo em uma extensão de campo magnético maior (FIGURA 26). Os sinais de RPE à direita e à esquerda do sinal de VO^{2+} correspondem ao marcador de campo (rubi sintético).

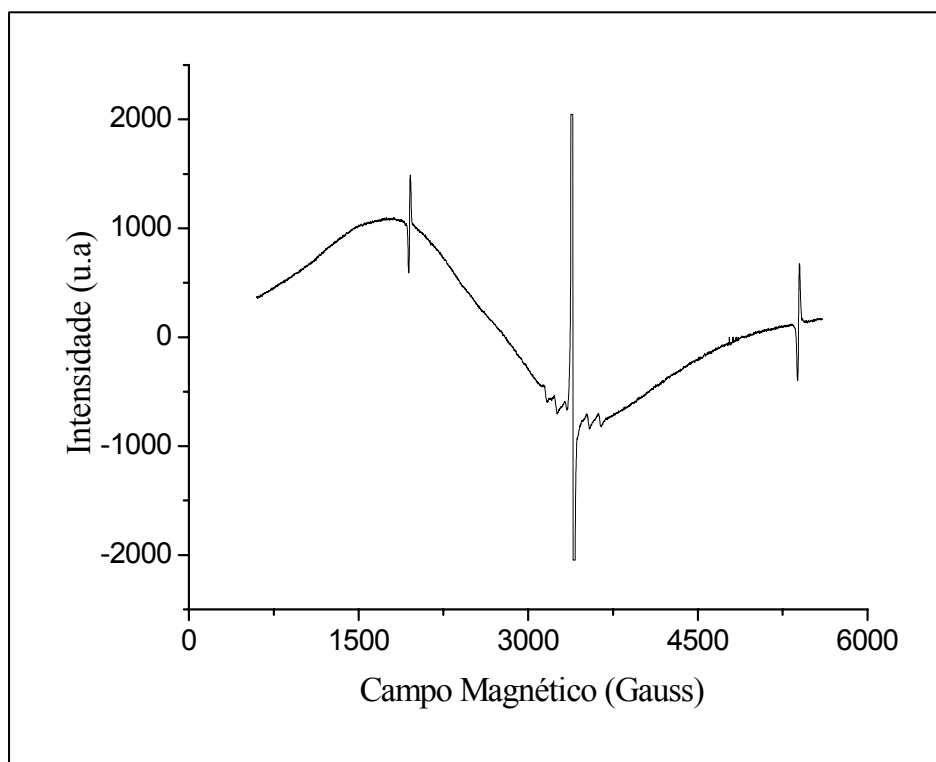


FIGURA 26: Espectro do petróleo da Bahia.

A linha larga registrada no espectro do petróleo da Bahia (FIGURA 26) é semelhante à linha observada no espectro de RPE de petróleo brasileiro, a qual foi atribuída ao sinal de Fe^{3+} , presente em Fe_2O_3 (GUEDES et al., 2003).

Em virtude da falta de precisão nos parâmetros para o petróleo da Bahia, estes não serão considerados.

Diferenças entre os óleos, expressas através dos parâmetros experimentais, ficam mais evidentes se considerados o valor de g isotrópico (g_0) e a constante de acoplamento hiperfino efetiva (A_0) (TABELA 4). Além disto, as diferenças entre os valores de g_0 dos óleos ficam mais evidentes com a utilização do “*chemical shift*” (Δg_0), o qual é definido como a diferença entre o valor de g_0 obtido e o valor de g do elétron livre ($g_e = 2,0023$), multiplicado por 10^3 (DICKSON e PETRAKIS, 1974).

TABELA 4 – Parâmetros efetivos do sinal de VO^{2+} em diferentes tipos de petróleo analisados por RPE (marcador rubi sintético).

<i>petróleo</i>	A_0	g_0	Δg_0
AR	$87,80 \pm 0,05$	$1,976 \pm 0,003$	26 ± 3
SA	$88,33 \pm 0,05$	$1,976 \pm 0,003$	26 ± 3
CO	$88,0 \pm 0,01$	$1,976 \pm 0,003$	26 ± 3
KW	$88,13 \pm 0,05$	$1,976 \pm 0,003$	26 ± 3
VE	$87,9 \pm 0,1$	$1,976 \pm 0,003$	26 ± 3
BC	$88,13 \pm 0,05$	$1,976 \pm 0,003$	26 ± 3
M1	$87,73 \pm 0,05$	$1,976 \pm 0,003$	26 ± 3
M2	$87,73 \pm 0,05$	$1,976 \pm 0,003$	26 ± 3
M3	$87,7 \pm 0,1$	$1,9755 \pm 0,0003$	$26,8 \pm 0,3$
B1	$87,52 \pm 0,07$	$1,975 \pm 0,003$	27 ± 3
B2	$87,6 \pm 0,3$	$1,975 \pm 0,003$	27 ± 3
B3	$87,5 \pm 0,5$	$1,975 \pm 0,003$	27 ± 3
B4	$87,8 \pm 0,5$	$1,975 \pm 0,003$	27 ± 3
B5	$87,8 \pm 0,5$	$1,975 \pm 0,003$	27 ± 3

Os gráficos da FIGURA 27 e FIGURA 28 mostram que as variações nos valores determinados para g_0 e Δg_0 encontram-se dentro dos erros experimentais determinados para estes parâmetros.

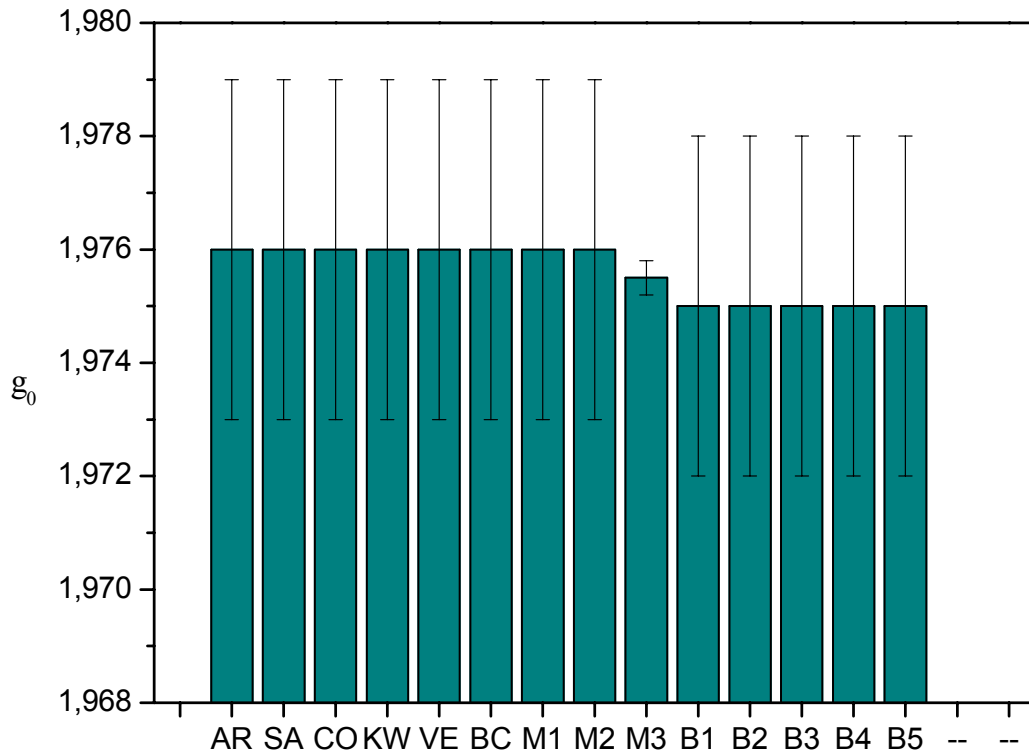


FIGURA 27: Valores de g_0 do sinal de VO^{2+} (marcador rubi sintético).

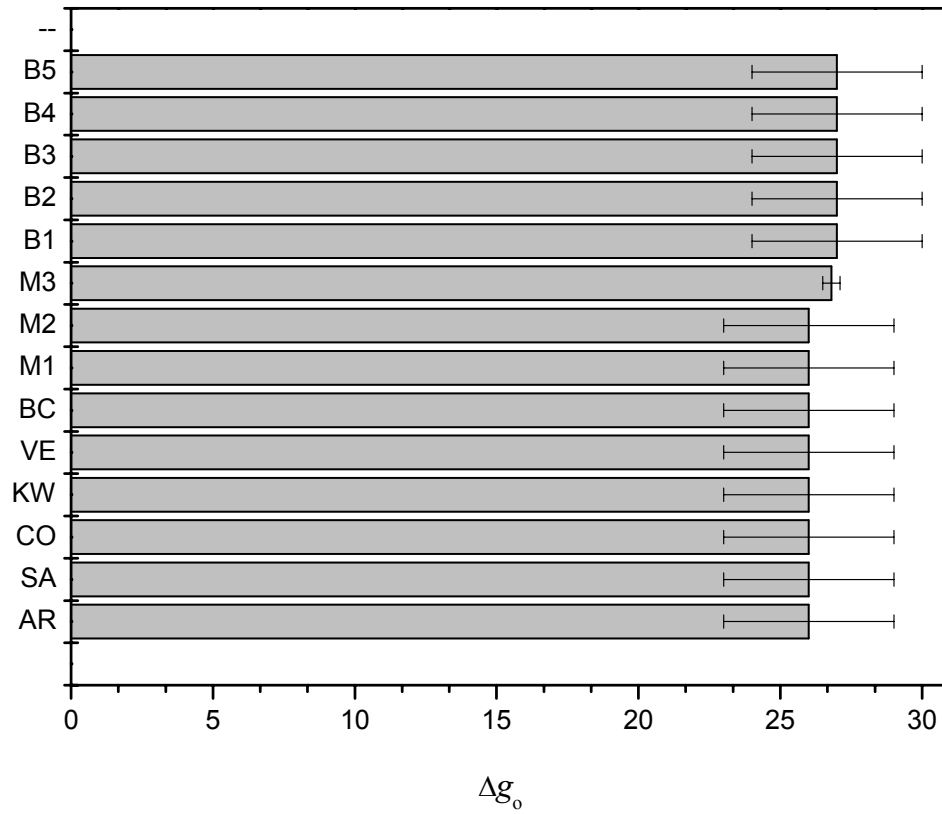


FIGURA 28: Valores de Δg_0 do sinal de VO^{2+} (marcador rubi sintético).

4.3.2- Correção dos parâmetros de RPE para VO²⁺ utilizando o sinal de radical livre como marcador de campo magnético

Tendo em vista a necessidade de deslocar o centro do campo magnético para registrar o sinal do marcador rubi sintético e da amostra de petróleo, o que poderia inferir um erro sistemático na determinação do valor de g correspondente a espécie paramagnética VO²⁺, foi também feita a validação do sinal de radical livre, presente no espectro de petróleo, em função do marcador de campo óxido de magnésio dopado com Cromo (MgO:Cr³⁺), cujo fator espectroscópico ou valor de g é 1,9797 (FRANCO et al., 2004).

Apesar do sinal de RPE de radical livre em petróleo ($g \sim 2$) se sobrepor ao sinal de VO²⁺, a linha de ressonância para tal espécie paramagnética é bastante evidente, apresentando-se como a linha mais intensa do espectro.

A utilização do sinal de RPE do radical livre, como um padrão secundário, teve como objetivo obter uma precisão maior nos dados experimentais, já que as condições experimentais (a estabilidade do campo magnético e a frequência de microonda incidente), garantem uma precisão para os valores de g na quarta casa decimal ($\pm 0,0002$).

Os valores dos parâmetros g_0 e Δg_0 do sinal de VO²⁺ nos diferentes tipos de óleo foram calculados utilizando o sinal de RPE do radical livre como marcador de campo (TABELA 5).

A simulação matemática do espectro de alguns óleos foi prejudicada pela relação sinal/ruído. Os valores, para o erro do parâmetro g_0 , superior a 0,0002 é decorrente da limitação na simulação matemática do espectro experimental.

TABELA 5 – Parâmetros de RPE do sinal de VO^{2+} em diferentes tipos de petróleo (marcador radical livre).

<i>petróleo</i>	A_0	g_0	Δg_0
AR	87,80 ± 0,05	1,9763 ± 0,0002	26,0 ± 0,2
SA	88,33 ± 0,05	1,9769 ± 0,0003	25,4 ± 0,3
CO	88,0 ± 0,01	1,9770 ± 0,0002	25,3 ± 0,2
KW	88,13 ± 0,05	1,9764 ± 0,0002	25,9 ± 0,2
VE	87,9 ± 0,1	1,9765 ± 0,0002	25,8 ± 0,2
BC	88,13 ± 0,05	1,9764 ± 0,0002	25,9 ± 0,2
M1	87,73 ± 0,05	1,9764 ± 0,0002	25,9 ± 0,2
M2	87,73 ± 0,05	1,9764 ± 0,0002	25,9 ± 0,2
M3	87,7 ± 0,1	1,9755 ± 0,0003	26,8 ± 0,3
B1	87,52 ± 0,07	1,9768 ± 0,0003	25,5 ± 0,3
B2	87,6 ± 0,3	1,9766 ± 0,0005	25,7 ± 0,5
B3	87,5 ± 0,5	1,975 ± 0,001	27 ± 1
B4	87,8 ± 0,5	1,9766 ± 0,0005	25,7 ± 0,5
B5	87,8 ± 0,5	1,9766 ± 0,0005	25,7 ± 0,5

As FIGURAS 29 e 30 apresentam os valores de g_0 e Δg_0 , respectivamente.

Os gráficos das FIGURAS 29 e 30 mostram que os parâmetros não possuem o mesmo valor para todos os óleos.

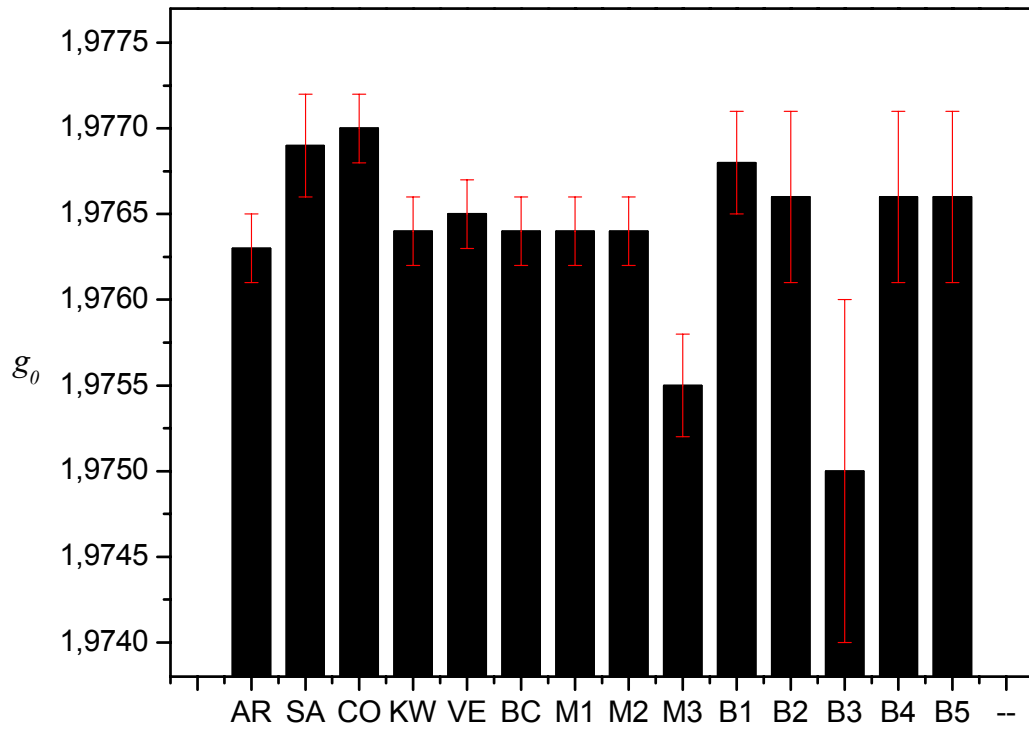


FIGURA 29: Valores de g_0 do sinal de VO^{2+} (marcador radical livre).

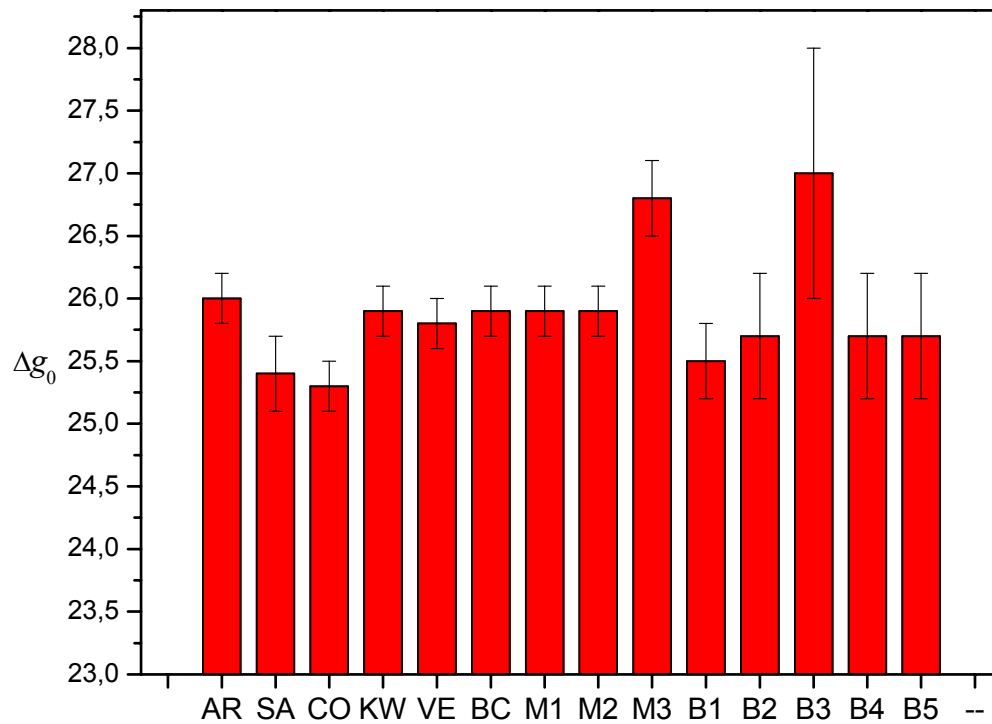


FIGURA 30: Valores de Δg_0 do sinal de VO^{2+} (marcador radical livre).

4.4- Fator Espectroscópico (Valor de g)

Através da determinação do valor isotrópico g_0 , é possível estabelecer qualitativamente a natureza da espécie de vanádio em petróleo (YEN et al., 1969) (BOUCHER et al., 1969). Esta conclusão está baseada no fato que g_0 é fortemente influenciado pela natureza do ligante ao redor do átomo de vanádio (KUSKA e ROGERS, 1968).

O valor de Δg_0 $\{\Delta g_0 = (2,0023 - g_0) \times 10^3\}$, calculado a partir do valor isotrópico g_0 , é uma maneira conveniente de expressar diferenças nos valores de g_0 (DICKSON e PETRAKIS, 1974).

Os valores de Δg_0 correspondentes ao sinal de VO^{2+} no petróleo AR, KW, VE, BC, M1, M2, B2, B4 e B5 foi $\sim 25,8$; e no petróleo SA, CO e B1, o valor obtido foi $\sim 25,4$.

O valor para $\Delta g_0 \cong 25,8$, foi o valor encontrado por Dickson e Petrakis em 1974, para o sinal de VO^{2+} em uma fração de petróleo *West Mara* diluído com solvente. O valor de Δg_0 obtido, foi atribuído a complexos de vanádio não porfirínicos. Os complexos de vanádio porfirínicos (VON_4), possuem valor de $\Delta g_0 \cong 22,3$.

Os valores de Δg_0 que variam entre 25 e 26 sugerem, segundo a literatura, complexos de vanádio do tipo: $VO(N_2OS)$, $VO(S_2O_2)$ ou $VO(N_3O)$ (DICKSON e PETRAKIS, 1974).

O valor de $\Delta g_0 = 27,0$, determinado a partir do sinal de VO^{2+} para os óleos M3 e B3, é característico de complexos de vanádio do tipo $\text{VO}(\text{S}_2\text{O}_2)$ e $\text{VO}(\text{NSO}_2)$.

4.5- Interação Hiperfina

O valor da constante de acoplamento, para cada petróleo analisado por RPE, está apresentado na FIGURA 31.

A avaliação a partir de variações nos valores obtidos para os parâmetros de RPE do sinal de VO^{2+} em petróleo fica prejudicada, tendo em vista as várias influências que geralmente afetam A_0 e g_0 . A constante dielétrica, as pontes de hidrogênio e a habilidade de interação do solvente, exercem influência significativa sobre A_0 (DICKSON et al., 1972).

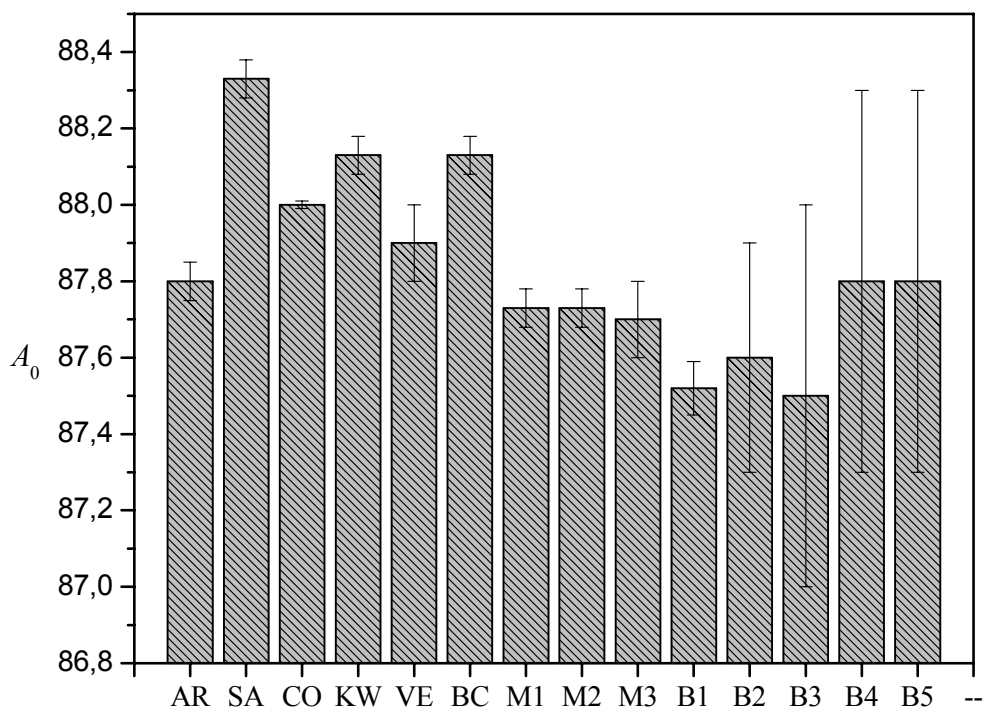


FIGURA 31: Valores de A_0 do sinal de RPE de VO^{2+} nas amostras de petróleo.

As variações encontradas nos parâmetros de interação hiperfina do sinal de VO^{2+} em petróleo foram pequenas. Os valores para A_0 estão entre 87,5 e 88,33 Gauss.

O valor de A_0 encontrado por Dickson e colaboradores em 1972 para o sinal de RPE do composto $\text{VO}(\text{Et}_2\text{dtc})$ dissolvido em uma mistura de clorofórmio e petróleo foi de 87,7 Gauss.

Embora este parâmetro não possa ser utilizado para indicar empiricamente o ambiente de VO^{2+} , nos diferentes tipos de petróleo aqui analisados por RPE, pode-se sugerir que a espécie paramagnética esteja em ambiente químico bastante semelhante àquele monitorado por Dickson e colaboradores no trabalho publicado em 1972.

4.6- Intensidade Relativa do Sinal de VO^{2+}

Foram calculadas as intensidades relativas do sinal de VO^{2+} integrando as respectivas áreas dos espectros de RPE utilizando o *software Origin 6.0*.

A intensidade relativa do sinal de VO^{2+} foi obtida calculando-se a razão entre a área de uma das linhas de RPE de VO^{2+} (linha indicada na FIGURA 32), e a área do sinal de RPE do rubi sintético.

A área de integração do sinal de RPE de VO^{2+} está compreendida acima da linha base entre os pontos indicados na FIGURA 32, isto é, integrada desde o ponto de mínimo entre a segunda e a terceira linha do espectro de VO^{2+} , até o ponto de intersecção do terceiro pico com a linha base.

Para a obtenção da área do sinal de RPE do rubi sintético, utilizado no cálculo da intensidade relativa de VO^{2+} , o sinal do marcador de intensidade (rubi sintético) obtido experimentalmente foi integrado por duas vezes. A primeira integração foi necessária para obter o espectro de absorção do rubi sintético, já que o espectro experimental corresponde à primeira derivada do espectro de absorção; e a segunda, para obter a área sob a curva do espectro de absorção.

Este procedimento foi possível, pois o padrão de rubi foi fixado na parte inferior da cavidade ressonante, garantindo assim, que a quantidade de amostra, tanto do rubi sintético quanto de petróleo, permanecessem inalteradas durante as análises.

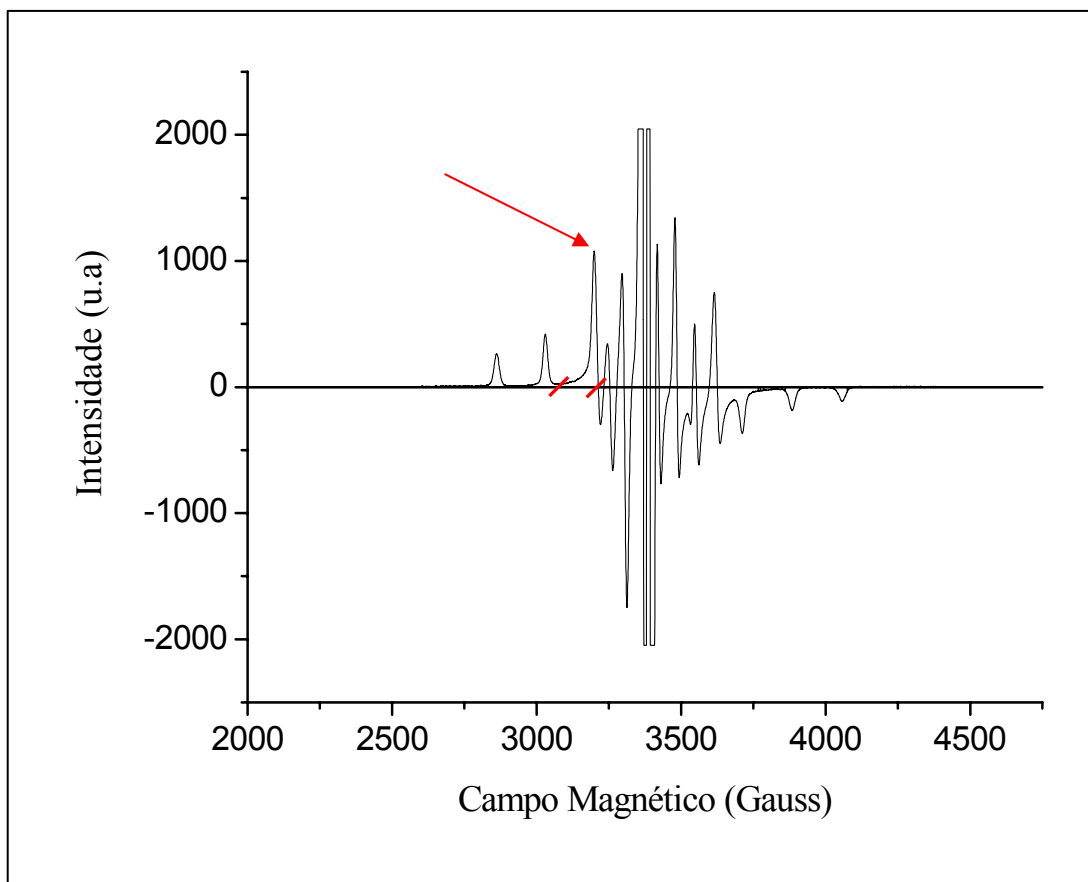


FIGURA 32: Espectro de RPE para petróleo da Argentina, indicando o pico de ressonância utilizado para o cálculo da intensidade relativa do sinal de VO^{2+} .

Entre os óleos analisados, o petróleo da Bahia possui a menor quantidade relativa de VO^{2+} (FIGURA 33).

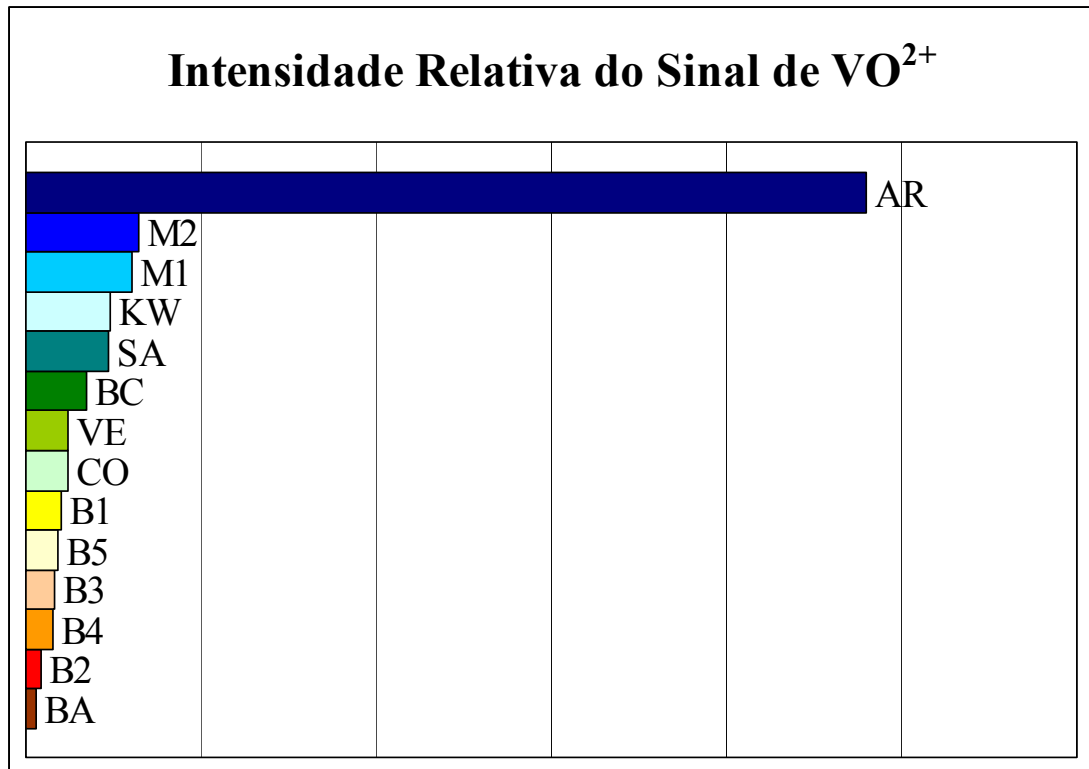


FIGURA 33: Quantidade de vanádio nas amostras de petróleo em relação ao marcador de intensidade (rubi sintético)

Estabelecendo a quantidade de VO^{2+} para o petróleo da Bahia como um número X (onde X = número de espécies VO^{2+} por cm^3), a quantidade de VO^{2+} para os outros óleos, em termos deste valor está apresentado na TABELA 6.

A quantidade de VO^{2+} para petróleo da Argentina é 87,3 vezes maior do que para o petróleo da Bahia.

Entre as cinco amostras de petróleo da Bacia de Campos no Rio de Janeiro, o que possui a menor quantidade de VO^{2+} é o petróleo B2, ou seja, o petróleo do poço Albacora. As outras quatro amostras (B1, B3, B4 e B5), possuem aproximadamente 3 vezes mais quantidade de VO^{2+} do que o petróleo da Bahia.

TABELA 6 – Quantidade relativa de VO^{2+} (X= número de espécies VO^{2+} por cm^3).

<i>petróleo</i>	<i>Quantidade relativa de VO^{2+}</i>
AR	87,3 X
M2	11,7 X
M1	11,1 X
KW	8,8 X
SA	8,6 X
BC	6,4 X
VE	4,4 X
CO	4,4 X
B1	3,7 X
B5	3,3 X
B3	2,9 X
B4	2,7 X
B2	1,6 X
BA	X

V- CONCLUSÕES

Os valores de Δg_0 encontrados para VO^{2+} nos óleos AR, SA, CO, KW, VE, BC, M1, M2, B1, B2, B4 e B5, são atribuídos a complexos de vanádio não porfirínicos, do tipo: $VO(N_2OS)$, $VO(S_2O_2)$, ou $VO(N_3O)$. Para os óleos M3 e B3, o valor de Δg_0 indica a presença de complexos de vanádio não porfirínicos do tipo $VO(S_2O_2)$ ou $VO(NSO_2)$.

A constante de acoplamento hiperfino indica que o ambiente químico, no qual se encontra a espécie paramagnética VO^{2+} , é bastante semelhante em todos os óleos.

Entre os óleos analisados, o petróleo da Bahia apresenta a menor quantidade de VO^{2+} e o petróleo da Argentina, a maior quantidade desta mesma espécie paramagnética.

VI- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALGER, R. S. *Electron Paramagnetic Resonance – Technique and Applications*. U.S.A.: John Wiley & Sons, 1968.

ASSENHEIM, H. M. *Introduction to Electron Spin Resonance*. U.S.A: PLENUM PUBLISHING CORPORATION, 1966.

BOUCHER, L. J.; TYNAN, E. C.; YEN, R. F. Spectral Properties of Oxovanadium(IV) Complexes. IV. Correlation of ESR Spectra with Ligand Type. In: *Electron Spin Resonance of Metal Complexes*. Plenum Press. New York, p. 111, 1969.

DICKSON, F. E. et al. Use of Spin Resonance to Characterize the Vanadium(IV)-Sulfur Species in Petroleum. *Analytical Chemistry*, v. 44, n. 6, p. 978-981, MAY 1972.

DICKSON, F. E.; PETRAKIS, L.. Application of Electron Spin Resonance and Electronic Spectroscopy to the characterization of Vanadium Species in Petroleum Fractions. *Analytical Chemistry*, v. 46, n. 8, p. 1129-1130, JULY 1974.

DUIM, E. EPR Manuals. Disponível em <<http://web6.duc.auburn.edu/~duinedu3%20theory.pdf>>. Acesso em 7 nov. 2004.

EISBERG, R, RESNICK, R. *Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Rio de Janeiro : Campus, 1979.

FRANCO, R. W. A. et al. Identification of irradiation treatment in black pepper by electron paramagnetic resonance. *International journal of food science and technology*, v 39, p. 395 - 401, 2004.

GERRITSEN, H. J.; LEWIS, H. R. apud SARACENO, A. J.; FANALE, D. T.; COGGESHALL, N. D. An Electron Paramagnetic Resonance Investigation of Vanadium in Petroleum Oils, *Analytical Chemistry*, v. 33, p. 500-505, APRIL 1961.

GUEDES, C. L. B. et al. Estudo da Fotodegradação de Petróleo por meio de Ressonância Paramagnética Eletrônica. *Série Ciência – Técnica – Petróleo*, Rio de Janeiro, v. 3, dez. 2001. CD-ROM. Disponível em: <<http://www.uel.br/grupo-pesquisa/meioambiente/publicacao/Fotodegrada%E7%E3o%20de%20Petr%F3leo%20por%20RPE.PDF>>.

GUEDES, C. L. B. et al. Photochemical weathering study of Brazilian petroleum by EPR spectroscopy. *Marine Chemistry*, v. 84, p. 105-112, 2003.

IKEYA, M. *New Applications of Electron Spin Resonance – Dating, Dosimetry and Microscopy*. London: World Scientific Co. Pte. LTDA, 1993.

INGRAM, D. J. E. *Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance*. London: Butterworths, 1958 .

INGRAM, D. J. E. *Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies*. London: Butterworths, 1955 .

KURSKA, H. A.; ROGERS, M. T., *Radical Ions*. Interscience, New York, N. Y., p. 594, 1968.

LOW, W. Paramagnetic Resonance in Solids. In: *Solid state physics*. Suppl. 2: New York, F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, 1960.

MALHOTRA, V. M.; BUCKMASTER, H. A. 9 and 34 GHz EPR Study of the free radicals in various asphaltenes: Statistical correlation of the g-values with heteroatom content. *Org. Geochem*, v. 8, n. 4, p. 235-239, 1985.

MARTIN-NETO, L.; ANDRIULO, A.E.; TRAGHETA, D.G. Effects of cultivation on ESR spectrum of organic matter from soil size fractions of a mollisol. *Soil Sci.*, v. 157, p. 365-372, 1994.

O'REILLY, D. E. Paramagnetic Resonance of Vanadyl Etioporphyrin I, *Journal of Chemical*, v. 29, n.5, p. 1188-1189, 1958.

ORTON, J. W. *Electron Paramagnetic Resonance*. London: ILIFFE BOOKS LTD, 1968.

POOLE, C. P. *Electron Spin Resonance – A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. USA: John Wiley & Sons, 1967.

POPP, J. H. *Geologia Geral*. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC. p. 248-250, 1987.

REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.;CHRISTY, R. W. *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. Rio de Janeiro: Campo, 1982.

SARACENO, A. J.; FANALE, D. T.; COGGESHALL, N. D. An Electron Paramagnetic Resonance Investigation of Vanadium in Petroleum Oils. *Analytical Chemistry*, v. 33, p. 500-505, APRIL 1961.

SCOTT, R.; MONTANARI, L. Molecular Structure and Intermolecular Interaction of Asphaltenes by FI-IR, NMR, EPR. In: *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, New York: Plenum Press, p. 79-113, 1998.

SINGER, L. S. Synthetic Ruby as a Secondary Standard for the Measurement of Intensities in Electron Paramagnetic Resonance. *Appl. Phys.* v. 30, p. 1463–1464, 1959.

SIVAMAR. Sistema de Vigilância Marítima. *Características Físicas e Químicas do Petróleo*. Disponível em: <<http://www.sivamar.org/paginas/apropri.htm>>. acesso em 11 de setembro. 2000.

TISSOT, B. P; WELTRE, D. H. *Petroleum formation and occurrence*. Berlin: Springer Verlag, 1984.

TRIEBS, A. *Ann.* 509, 103, 1936; *Ibid.*, 517, 172, 1935; *Angew. Chem.* 49, 682, 1936.

YEN, T. F. et al. *J. Inst. Petrol*, London, 55, 87, 1969.

ZVEREV, G. M.; PROKHOROV, A. M. *J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.)*, 34, 707, 1958.