



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

VALDEMIR ANTUNES

**“ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA  
ELETRÔNICA DA FOTODEGRADAÇÃO DE PETRÓLEO  
BRASILEIRO SOB LUZ SOLAR”**

---

Londrina  
2001

**VALDEMIR ANTUNES**

**“ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA  
ELETRÔNICA DA FOTODEGRADAÇÃO DE PETRÓLEO  
BRASILEIRO SOB LUZ SOLAR”**

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro  
Co-orientadora: Profa. Dra. Carmen L. B. Guedes

Londrina  
2001

**VALDEMIR ANTUNES**

**“ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA  
ELETRÔNICA DA FOTODEGRADAÇÃO DE PETRÓLEO  
BRASILEIRO SOB LUZ SOLAR”**

**BANCA EXAMINADORA**

---

Pres. Prof. Dr. Eduardo Di Mauro

---

Profa. Dra. Carmen L. B. Guedes

---

Prof. Dr. José Leonil Duarte

---

Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Londrina, 21 de fevereiro de 2001

## **AGRADECIMENTOS**

A Prof<sup>a</sup> Doutora Carmen L. B Guedes pela co-orientação e apoio nas valiosas discussões de resultados.

Em especial, ao prof<sup>o</sup> Dr. Eduardo Di Mauro pela constante orientação durante toda a fase de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor<sup>o</sup> Dr. Antonio Mangrich, pelo apoio e ajuda inestimável durante o processo de coleta de dados.

Ao CENPES-PETROBRAS por sua valiosa contribuição no fornecimento do petróleo e da água do mar.

Ao Laboratório de Fotoquímica do IQ da UFRJ pelo fornecimento das amostras.

Ao grupo de óptica-eletrônica pela grande amizade, em especial: professor<sup>o</sup> Dr. José Leonil, Dari, Elisângela, Sidnei, Fernando e Marilene.

Aos amigos de curso: Luís, Alex, Andressa, Elias, Mastine, Ricardo e Ariana.

Aos funcionários da secretaria de Física e pós-graduação: Sérgio, Isabel e Virgínia pela eficiência em viabilizar questões administrativas.

A Universidade Estadual de Londrina e CAPES pelo recurso financeiro.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho:

Em especial aos meus pais Domingos e Maria Rosa;

Pelos momentos de orações e incentivos;

À Rosângela pelo apoio dado nas horas difíceis

E a memória de meu tio Abinel.

ANTUNES, Valdemir. **Estudo por ressonância paramagnética eletrônica da fotodegradação de petróleo brasileiro sob luz solar**. 2001. 62f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2001.

## RESUMO

Derramamentos de óleo são eventos espetaculares no episódio da poluição. Quando o petróleo bruto sofre a ação do ambiente, ele está sujeito a efeitos físicos, químicos e biológicos. Em condições de clima tropical, onde a intensidade solar é alta e processos biológicos são impedidos pela falta de nutrientes, processos fotoquímicos podem ser os maiores contribuintes para a degradação do petróleo. A técnica espectroscópica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é sensível na caracterização de asfaltenos de petróleo bruto. A fração asfáltênica do óleo bruto é rica em aromáticos e metais pesados que permanecem por longos períodos de tempo no ambiente. As espécies paramagnéticas encontradas em petróleo da Bacia de Campos-RJ foram:  $VO^{2+}$ , radicais livres e  $Fe^{3+}$ . Os radicais livres presentes nos asfaltenos dos óleos, na sua maioria, estão presos ao complexo de vanádio. A irradiação ao Sol, do filme de petróleo da Bacia de Campos-RJ sobre água do mar, destrói preferencialmente complexos de vanádio não porfirínicos oxigenados, promove a oxidação de tiofenos, destrói aromáticos e facilita a combinação de radicais livres.

**Palavras-chave:** Ressonância paramagnética eletrônica. Derramamento de óleo. Petróleo.

ANTUNES, Valdemir. **Estudo por ressonância paramagnética eletrônica da fotodegradação de petróleo brasileiro sob luz solar**. 2001. 62f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2001.

### ABSTRACT

Oil spills are spectacular events in the episode of the pollution. When crude oil suffers action from the environment, it is subject at physical, chemical and biological effects. In conditions of tropical climate, where the solar intensity is high and biological processes are hindered for the lack of nutrients, photochemist processes can be the contributing greater for the oil degradation. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) is sensible in the characterisation of the asphaltenes of crude oil. The asphaltenic fraction of the crude oil is rich in aromatical and metals heavy that remain for long time in the environment. The paramagnetic species found in Brazilian Petroleum are:  $VO^{2+}$ , free radicals and  $Fe^{3+}$ . The free radicals contained in the oil asphaltenes, in its majority, are imprisoned in vanadium complex. Solar irradiation of Brazilian Petroleum film on seawater destroys oxygen vanadium complex non-porphirinic, promotes the oxidation of tiophenes, destroys aromatical and facilitates the combination of free radicals.

**Keywords:** Electron paramagnetic resonance. Oil spills. Petroleum.

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Parâmetros de RPE do radical livre em óleo da Bacia de Campos-RJ na presença de Boridreto de Sódio .....	40
<b>Tabela 2</b> – Parâmetros de RPE da Vanadila em petróleo da Bacia de Campos-RJ irradiado sobre água do mar.....	41
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros de RPE do Radical livre em petróleo da Bacia de Campos-RJ irradiado sobre água do mar .....	41
<b>Tabela 4</b> – Parâmetros de RPE do íon $Fe^{3+}$ em petróleo da Bacia de Campos-RJ irradiado sobre água do mar.....	42
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros de RPE da Vanadila em petróleo da Bacia de Campos-RJ não irradiado sobre água do mar .....	43
<b>Tabela 6</b> – Parâmetros de RPE do Radical livre em petróleo da Bacia de Campos-RJ não irradiado sobre água do mar .....	43
<b>Tabela 7</b> – Parâmetros de RPE do íon $Fe^{3+}$ em petróleo da Bacia de Campos-RJ irradiado sobre água do mar.....	44

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Espectro da luz solar e de petróleo.....	14
<b>Figura 2</b> – Estrutura molecular da metalo-porfirina.....	23
<b>Figura 3</b> – Diagrama dos níveis de energia da $VO^{2+}$ .....	30
<b>Figura 4</b> – Equipamento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	35
<b>Figura 5</b> – Espectro de RPE de petróleo da Bacia de Campos-RJ .....	39
<b>Figura 6</b> – Espectro de RPE de petróleo da Bacia de Campos-RJ (0-5050 Gauss).....	39
<b>Figura 7</b> – Espectros de RPE de petróleo da Bacia de Campos-RJ irradiados.....	40
<b>Figura 8</b> – Espectros de RPE de petróleo da Bacia de Campos-RJ não irradiados .....	44
<b>Figura 9</b> – Interação do íon vanadila com a estrutura molecular dos asfaltenos de petróleo brasileiro .....	50
<b>Figura 10</b> – Valores de ( $\Delta H$ ) do Radical livre.....	53
<b>Figura 11</b> – Simulação do sinal de RPE para o $Fe^{3+}$ .....	54
<b>Figura 12</b> – Espectro de RPE de formigas vermelhas .....	55
<b>Figura 13</b> – Espectro de RPE de $Fe^{3+}$ em cerâmica.....	55
<b>Figura 14</b> – Espectros de RPE da $(FeTMP)^+$ .....	56

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	15
2.1 GERAIS .....	15
2.2 ESPECÍFICOS .....	15
<b>3 PETRÓLEO</b> .....	16
3.1 PRINCIPAIS GRUPOS DE COMPOSIÇÃO DO ÓLEO BRUTO .....	16
3.2 CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO .....	17
3.3 TOXICIDADE DO PETRÓLEO .....	17
3.4 PRINCIPAIS TRANSFORMAÇÕES SOFRIDAS PELO ÓLEO EM CONTATO COM A ÁGUA .....	19
3.5 PROCESSOS FOTOQUÍMICOS DO PETRÓLEO .....	21
3.6 ASFALTENOS .....	21
3.7 METALO-PORFIRINAS .....	22
3.8 PRINCIPAIS TÉCNICAS ANALÍTICAS DE IDENTIFICAÇÃO .....	23
<b>4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)</b> .....	25
4.1 O FENÔMENO DA RESSONÂNCIA .....	25
4.2 APLICAÇÕES DA TÉCNICA DE RPE .....	26
4.3 HAMILTONIANA DE SPIN .....	27
4.4 VANADILA ( $VO^{2+}$ ) .....	27
4.5 RADICAIS LIVRES .....	30
4.6 ÍON ( $Fe^{3+}$ ) .....	32
4.6.1 Íon $Fe^{3+}$ Livre .....	32
4.6.2 Íon $Fe^{3+}$ em Compostos Orgânicos .....	32
4.6.3 Íon $Fe^{3+}$ em Materiais Sólidos .....	33
4.6.4 Sinais de RPE de Complexos Porfirínicos de $Fe^{3+}$ .....	34

<b>5 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	35
5.1 EQUIPAMENTO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA .....	35
5.2 PREPARO E IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS SOB LUZ SOLAR .....	36
5.2.1 Fornecimento das Amostras .....	36
5.2.2 Preparo das Amostras .....	36
5.2.3 Exposição das Amostras .....	36
5.2.4 Extração do Filme .....	37
5.3 MEDIDAS POR RPE .....	37
<b>6 RESULTADOS</b> .....	38
6.1 AMOSTRA (ZERO HORA) .....	38
6.2 AMOSTRAS IRRADIADAS POR 2H, 5H, 20H, 40H, 60H E 100H .....	38
6.3 AMOSTRAS NÃO IRRADIADAS .....	42
<b>7 DISCUSSÃO</b> .....	45
7.1 AMOSTRAS NÃO IRRADIADAS .....	45
7.2 AMOSTRAS IRRADIADAS .....	46
7.2.1 Amostra Irradiada por 2 horas .....	46
7.2.2 Amostra Irradiada por 5 horas .....	46
7.2.3 Amostra Irradiada por 20 horas .....	47
7.2.4 Amostra Irradiada por 40 horas .....	47
7.2.5 Amostra Irradiada por 60 horas .....	48
7.2.6 Amostra Irradiada por 100 horas .....	48
7.3 ESPÉCIE PARAMAGNÉTICA ( $\text{VO}^{2+}$ ) .....	49
7.3.1 Interação hiperfina .....	49
7.3.2 Valores de g .....	49
7.4 RADICAL LIVRE .....	51
7.4.1 Valores de g .....	51
7.4.2 Largura de linha .....	52
7.5 SINAIS DE RPE PARA ÍONS DE ( $\text{Fe}^{3+}$ ) .....	53

**8 CONCLUSÃO..... 57**

**REFERÊNCIAS ..... 58**

## 1 INTRODUÇÃO

O meio ambiente vem sendo vítima de vários descuidos humanos em todo planeta. Rios, mares, solos, fauna e flora estão sofrendo com os acontecimentos das últimas décadas, principalmente por acidentes ocorridos com óleo cru e seus derivados. Uma série de problemas que as mais avançadas nações industrializadas vem enfrentando nos últimos anos estão relacionados a remediação de resíduos perigosos (RIFE et al, 1989) que tem sido considerado como da mais alta prioridade. Resíduos típicos de interesse incluem metais pesados, combustíveis de aviação, combustíveis de veículos, solventes, agentes degradantes e subprodutos químicos.

Os derramamentos de óleo são eventos espetaculares no episódio da poluição, e quando sofre ação do ambiente uma variação de efeitos físicos, químicos e biológicos ocorrem.

O óleo quando é derramado em rios ou mares, espalha-se formando uma mancha de espessura variável (de milímetros a micrômetros), que se desloca em função da velocidade e direção dos ventos, correntes, etc. A mancha em seu percurso sofre uma série de processos intempéricos, que por sua vez são influenciados por outros fatores como: o estado e clima dos rios e mares, a presença de bactérias e materiais particulados suspensos na água e principalmente as propriedades físico-químicas do óleo derramado. Conhecer as características físicas e químicas do óleo permite aos responsáveis por plano de contingência preverem o comportamento e o destino da mancha.

A contaminação de águas no mundo por petróleo e seus derivados foi estimada em  $3,2 \times 10^6$  toneladas ao ano (CLARK, 1989), das quais 92% estão diretamente relacionadas as atividades humanas, e um oitavo desta parcela é devido a acidentes com navios-tanques. Recentemente ocorreu um acidente ambiental no estado do Paraná, causado por um vazamento de quatro milhões de litros de óleo da Refinaria Getúlio Vargas (REPAR/PETROBRAS) nas águas dos rios Barigui e Iguaçu.

Efeitos atuantes por períodos curtos ou efeitos crônicos têm sido objetos de sérias preocupações em muitas pesquisas (NAS, 1985). A dimensão da contaminação crônica do meio ambiente depende da velocidade de entrada contínua dos resíduos de petróleo e da velocidade com que o ambiente pode eliminar essa contaminação. Embora quase toda

recuperação ambiental após derramamento de óleo em grande escala seja lenta, a velocidade de recuperação é diferente para cada caso: sedimentos, rios, praias ou mar aberto.

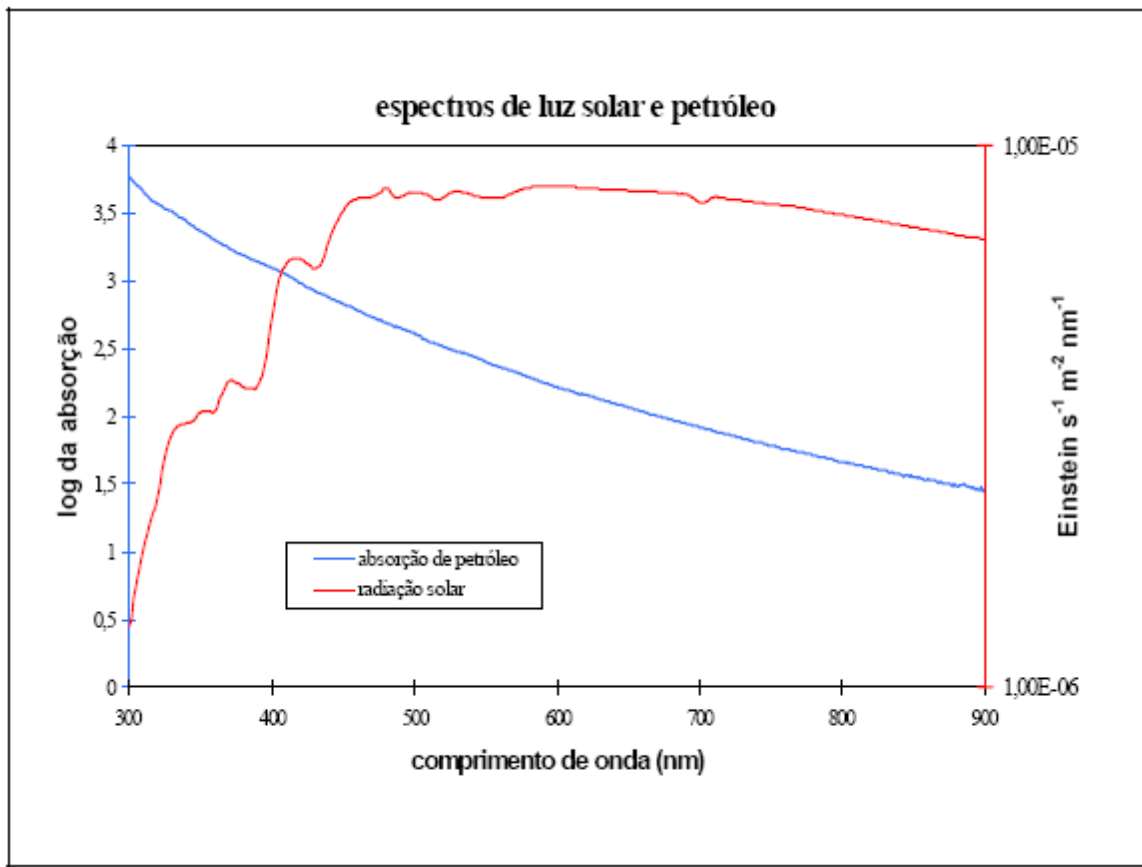
No caso de sedimento, o óleo se mantém por longo período de tempo (BOEHM et al, 1987) e em água do mar por períodos mais curtos.

Monitoramento em mar aberto não tem mostrado aumento progressivo na quantidade de resíduos de óleo no ambiente; e assim, possivelmente, processos eficientes para a oxidação e remoção do óleo devem ocorrer no ambiente (GUEDES, 1998).

Vários trabalhos científicos vem sendo realizados, na tentativa de diminuir os danos causados por produtos que agridem a natureza. Nos países onde a incidência de luz solar é significativa, o processo de intemperismo fotoquímico é um mecanismo importante para remoção de substâncias estranhas ao ambiente (NICODEM et al, 1998).

Um grande conhecimento de transformações fotoquímicas ocorridas no petróleo, quando exposto ao ambiente, já foram comprovadas. Em condições de clima tropical, onde a intensidade solar é alta e processos biológicos são impedidos pela falta de nutrientes, processos fotoquímicos podem ser os maiores contribuintes para a degradação do petróleo (EHRHARDT et al, 1992). Além disso, processos fotoquímicos podem ser importantes para subsequente consumação biológica do óleo (NICODEM et al, 1997).

Sabe-se que o petróleo absorve em toda a faixa do espectro visível, portanto nada mais real que estudarmos as mudanças que ocorrem naturalmente, quando o petróleo derramado é exposto a luz solar (figura 1, espectro solar + espectro do petróleo).



**FIGURA 1** – Espectro da luz solar e de petróleo

Este trabalho consiste basicamente em estudar as mudanças sofridas pelo petróleo brasileiro exposto à luz solar, sobre condições tropicais naturais, usando a Técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), com a finalidade de obter informações sobre a fotoquímica do petróleo a nível de estrutura molecular. Poucos trabalhos neste sentido têm sido relatados; Ramoni estudou as mudanças sofridas pelo petróleo Árabe e Brasileiro irradiados com lâmpada de vapor de mercúrio e laser de He-Ne (RAMONI, 2000).

Os estudos de RPE realizados, tem como objetivo um melhor entendimento da estrutura dos asfaltenos de petróleo nativo, assim como contraste para outras substâncias asfálticas e carbônicas (YEN TEH FU et al, 1962).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 GERAIS**

- Propor mecanismos de investigação para estudar o intemperismo fotoquímico em petróleo bruto e derivados pesados quando derramados em águas naturais;
- Estudar as mudanças sofridas pelo petróleo brasileiro exposto à luz solar, sobre condições tropicais naturais, através da análise dos espectros de RPE do óleo irradiado e não irradiado, verificando assim possíveis alterações.

### **2.2 ESPECÍFICOS**

- Determinar por meio de Ressonância Paramagnética Eletrônica a presença de espécies paramagnéticas no petróleo Brasileiro;
- Caracterizar o tipo de espécie paramagnética, se radical livre ou metais presentes no petróleo bruto;
- Determinar os parâmetros da Hamiltoniana de spin para as espécies paramagnéticas no petróleo Brasileiro;
- Caracterizar as mudanças estruturais nos complexos paramagnéticos, após várias horas de exposição ao Sol.

### 3 PETRÓLEO (TISSOT e WELTRE, 1984)

#### 3.1 PRINCIPAIS GRUPOS DE COMPOSIÇÃO DO ÓLEO BRUTO

A origem do petróleo vem do betume de fonte das rochas, e no seu estado natural é formado, quase que exclusivamente, por misturas de hidrocarbonetos e, em proporções bem menores de compostos nitrogenados, sulfurados e metais pesados. Sua composição e aspecto variam desde gases altamente voláteis até sólidos, em função da formação geológica do terreno de onde foi extraído e da natureza da matéria orgânica que lhe deu origem.

A composição do óleo cru pode ser definida de forma aproximada:

*-Hidrocarbonetos saturados*, que são constituídos de *alcanos (parafínicos)* que apresentam cadeias abertas normais e ramificadas, só apresentam ligações simples entre os átomos de carbono. Sua nomenclatura é caracterizada pela terminação *ano* (metano, etano, propano) e representa a maior parte da constituição do gás natural e do petróleo. Alcanos de até 5 átomos de carbono por molécula são geralmente gasosos; aqueles que têm de 5 a 15 átomos são líquidos; e os que apresentam mais de 15, são sólidos. O *cicloalcanos* (naftênicos), são caracterizados por cadeias cíclicas de ligações simples, sendo insolúveis em água.

*-Hidrocarbonetos aromáticos*, são definidos como sendo os hidrocarbonetos que possuem um ou mais anéis benzênicos, ou seja, anéis contendo 6 átomos de carbono, isto inclui aromáticos puros, moléculas de cicloalcanos aromáticos (naftênico-aromáticos), e benzotiofenos (compostos cíclicos contendo átomos de enxofre). Os aromáticos são considerados os mais tóxicos dos hidrocarbonetos e são bastante solúveis em água, o que representa maior perigo aos organismos vivos.

*-Resinas e asfaltenos*, são constituídas por frações policíclicas de alto peso molecular dos constituintes do óleo cru; átomos de N e S são sua maioria. Os asfaltenos são insolúveis em alcanos leves (precipitam com n-hexano).

*-Hidrocarbonetos insaturados*: (Alquenos) são caracterizados pela presença de átomos de carbono unidos por ligações covalentes duplas. Alquenos contendo de 2 a 4 átomos de carbono são gases à temperatura ambiente, enquanto os que contém mais de 5 átomos são

geralmente, líquidos. Apesar de não existirem no óleo bruto, os alquenos são formados em larga escala quando o óleo é craqueado (fracionado à altas temperaturas). São mais tóxicos que os alcanos, porém menos que os aromáticos.

### 3.2 CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO (TISSOT E WELTRE, 1984)

SEGUNDO AS CONCENTRAÇÕES DAS BASES PRESENTES:

- *De base parafínica*: quando predominam (até 90% ) os alcanos;
- *De base naftênica*: quando, além dos alcanos, há até 15 ou 20% de naftênicos ou cicloalcanos;
- *De base aromática*: quando, além dos alcanos, há até 25 ou 30% de hidrocarbonetos aromáticos.
- *De base asfáltica*: quando predominam os hidrocarbonetos de alto peso molecular e quando craqueados, produzem grande quantidade de óleo combustível e de asfalto.

### 3.3 TOXICIDADE DO PETRÓLEO

É conhecido que a irradiação solar afeta a toxicidade do petróleo (LARSON et al, 1988; BONGIOVANI et al, 1989). A degradação por bactérias ocorre na interface do óleo-água ou em fase aquosa.

As superfícies de filmes de petróleo tornam-se menos tóxicas devido à perda de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, porém a fração solúvel em água torna-se mais tóxica. O

aumento da toxicidade pode ter uma repercussão importante sobre o impacto biológico de um derramamento de óleo. No entanto tem sido mostrado que o aumento da toxicidade é devido a formação de componentes polares quando o óleo cru ou seus derivados são irradiados (OSTGAARD et al, 1987). Em termos gerais, o elevado efeito tóxico é devidamente pelo aumento da concentração de derivados de materiais orgânicos do petróleo, porém a fração ácida (LARSON et al, 1977) e especialmente os hidroperóxidos (LARSON et al, 1979) são os mais tóxicos.

Contudo, em concentrações baixas, onde o efeito tóxico agudo é menos importante, este material orgânico derivado de petróleo pode sustentar o crescimento das bactérias e aumentar a biodegradação. Há indicações de que a formação de compostos polares pode aumentar a razão de biodegradação do petróleo (LINDELL et al, 1995).

EFEITO DA TOXICIDADE DOS COMPONENTES DE PETRÓLEO. (FERNANDES, 1994)

**Hidrocarbonetos saturados de baixo ponto de ebulição:**

*-Em baixas concentrações:* anestesia e narcotização.

*-Em altas concentrações:* prejuízo às células e morte de pequenos animais.

**Hidrocarbonetos saturados de alto ponto de ebulição:**

Interferem na nutrição e na comunicação de animais marinhos.

**Hidrocarbonetos aromáticos:**

São abundantes em petróleo e representam a fração mais perigosa.

*-Aromáticos de baixo ponto de ebulição (benzenos, toluenos, xilenos, etc...):* são venenosos para o homem e demais organismos.

*-Aromáticos de alto ponto de ebulição com quatro ou mais anéis benzênicos (pireno, benzopireno, etc...):* são carcinogênicos.

**Componentes contendo N, S, O e metais:**

Assemelham-se aos compostos correspondentes aromáticos.

*Algum tipo de petróleo contém gás sulfídrico, que é altamente tóxico.*

*O petróleo é perigoso para a saúde humana, principalmente o contato com a pele e inalação de vapores.*

### **3.4 PRINCIPAIS TRANSFORMAÇÕES SOFRIDAS PELO ÓLEO EM CONTATO COM A ÁGUA** (GUEDES, 1998)

#### **Expansão**

O óleo se estende devido a ação combinada da gravidade e da diferença entre a tensão superficial da água e do petróleo. Um derrame instantâneo expande mais rapidamente que uma descarga lenta.

#### **Dissolução**

Uma pequena fração do petróleo solubiliza na água. A solubilidade depende da composição química e das condições físico-químicas do ambiente. A solubilidade dos hidrocarbonetos decresce na seqüência: aromáticos, naftênicos, alcanos ramificados e alcanos lineares.

#### **Evaporação**

Depende da concentração de componentes voláteis do petróleo, da temperatura da água e do ambiente, velocidade do vento, etc.

É um processo intenso somente nas primeiras horas do derramamento.

#### **Dispersão**

É a separação do petróleo em gotículas, mediante a variação da tensão superficial do óleo. A dispersão natural não é importante. Os agentes químicos (*surfactantes*) ajudam a dispersar o óleo, sem formar filmes ou emulsões.

**Emulsão**

Consiste na formação de interface muito estável entre gotas de petróleo suspensas na água, ou até gotas de água suspensa no óleo. São favorecidas pela agitação das águas. Contendo até 80% de água em suspensão formam espessas espuma e são denominadas “*mousse de chocolate*” ou, quando extensas são as “*marés negras*”.

**Sedimentação**

Consiste no depósito de produtos do óleo no fundo dos mares ou rios. É promovida por materiais particulados (areia, argila, lodo, fragmentos de conchas, etc...). A sedimentação do óleo é grande em zonas costeiras ou nas margens dos rios.

**Biodegradação**

As bactérias, os fungos e as leveduras degradam hidrocarbonetos de petróleo e reduzem seu tempo de permanência nas águas. O ataque microbiano ao óleo é mais eficiente em áreas ricas em nutrientes e em regiões tropicais e subtropicais.

A resistência pelo ataque microbiano cresce na seqüência: alcanos normais, alcanos ramificados, cicloalcanos e aromáticos. Componentes polares do óleo (*contendo S, N e O*) não sofrem biodegradação.

**Foto-oxidação**

Componentes pesados do óleo interagem com o oxigênio sob luz solar. Evidencia-se a fotodegradação do óleo após a perda de componentes voláteis. As reações foto-oxidativas transformam hidrocarbonetos do óleo em compostos com atividade química e biológica.

Os fotoprodutos são: aldeídos, cetonas, compostos hidroxílicos e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular.

### 3.5 PROCESSOS FOTOQUÍMICOS EM PETRÓLEO

Processos fotoquímicos em petróleo, em contraste com os processos biológicos têm sido pouco estudados e não muito bem compreendidos. Por exemplo, existem parâmetros que podem ser usados para estimar a resistência física e biológica de óleos. (ATLAS et al, 1981; NAS, 1985; BOEHM et al, 1987), mas não têm sido proposto índice para resistência química.

Contudo, nesses últimos dez anos, há um reconhecimento de que os processos fotoquímicos desempenham um papel importante na resistência das manchas de óleo (PAYNE et al, 1985; BONGIOVANI et al, 1989). Está bem estabelecido, que a irradiação solar afeta a estabilidade da emulsão do óleo e a solubilidade em água (PAYNE et al, 1987; MACKAY et al, 1988; JORDAM, 1991). Embora fotoquimicamente sejam induzidas mudanças físicas no petróleo, essas características físicas são facilmente medidas, porém as mudanças químicas responsáveis são muito menos entendido (NAS, 1985).

Mesmo considerando relatos de pesquisas fotoquímicas em petróleo, o número de publicações é ainda pequeno e isto dificulta a comparação de resultados, “às vezes” surgem conflitos devido ao fato de que diferentes óleos e diferentes técnicas analíticas são usados (NICODEM et al, 1998).

### 3.6 ASFALTENOS

Por definição (MITRA-KIRTLEY et al, 1993), asfalteno é a parte insolúvel do petróleo após a adição de solvente do tipo n-alcano numa razão de 1:40 v/v óleo/ solvente. Esta fração do óleo é marrom escuro ou preto, sem ponto de fusão definido, rica em heteroátomos e metais pesados como vanádio e níquel (MONTANARI et al, 1997).

A natureza molecular dos asfaltenos de petróleo tem sido assunto de muitas investigações. As técnicas analíticas de espectroscopia usualmente fornecem as principais características da fração asfáltica, a qual é composta por distribuição de moléculas aromáticas altamente diferenciadas e muito complexas, circundadas ou ligadas a cadeias alifáticas e a

heteroátomos. Estas moléculas diferem significativamente em suas características químicas, como peso molecular, aromaticidade, substituição “alquil,” grupos funcionais, heteroátomos e conteúdos de metais.

Asfaltenos são problemáticos na produção de óleos pesados devido a tendência de flocular e precipitar durante a produção e refino do óleo.

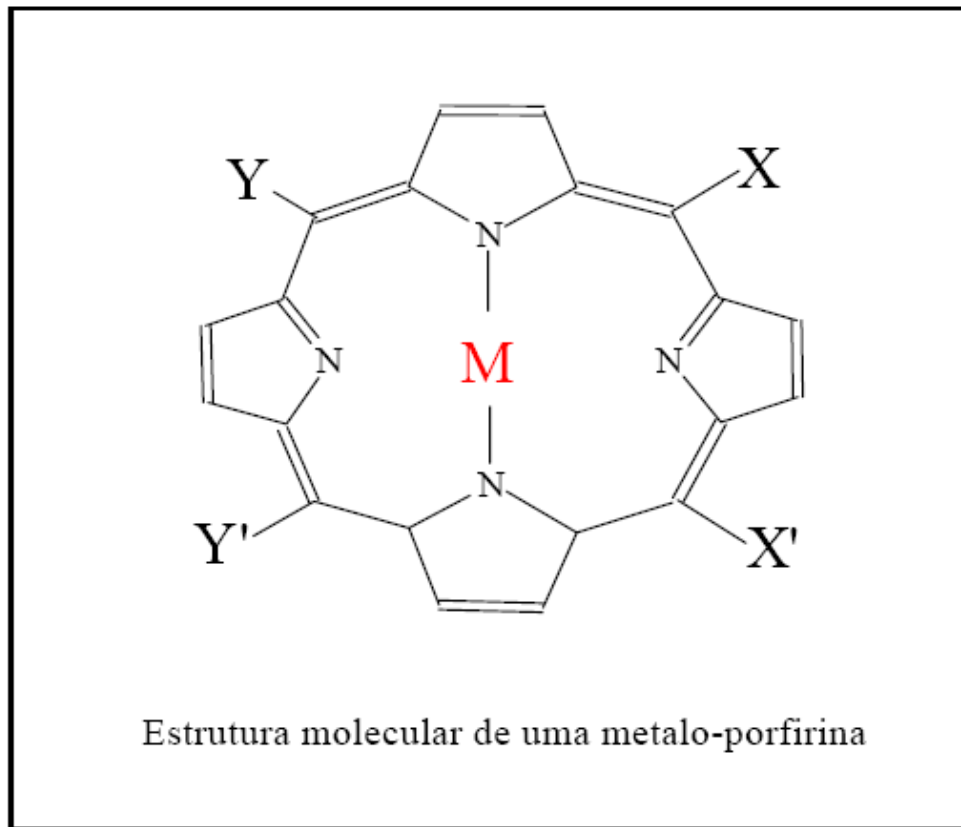
### 3.7 METALO – PORFIRINAS

Petróleo bruto e os componentes destilados de óleos pesados quase todos invariavelmente contém traços de metais tais como vanádio, níquel, cobre e ferro. Vanádio e níquel são conhecidos por combinarem, pelo menos parcialmente na forma de complexos porfirínicos. Vários aspectos da natureza de compostos de vanádio no petróleo têm sido revelado por investigações baseadas amplamente sobre técnicas químicas e espectroscópicas. O vanádio encontrado no petróleo existe no estado de oxidação +4 na forma de complexos organo-metálicos (SARACENO et al, 1961).

O vanádio no estado de valência +4, como vanadila ( $\text{VO}^{2+}$ ), reage prontamente para formar quelatos e sua ocorrência na natureza na forma de vanadil porfirina é frequente (O'REILLY, 1959).

A ligação do vanádio e o oxigênio é altamente covalente, produzindo um campo não cúbico com simetria axial (SARACENO et al, 1961). Os complexos de vanadil porfirinas apresentam absorção de radiação eletromagnética a partir de 570 nm (GRIGSBY et al, 1997).

A estrutura molecular de uma metalo-porfirina é dada na figura 2.



**FIGURA 2** – Estrutura molecular da metalo-porfirina

### 3.8 PRINCIPAIS TÉCNICAS ANALÍTICAS DE IDENTIFICAÇÃO (TERRELL, 1981)

#### **Cromatografia gasosa ou gás/líquido a altas temperaturas:**

Nos permite obter a distribuição exata de hidrocarbonetos, tanto para os óleos alterados pelas intempéries, ou não.

#### **Absorção atômica (espectroscopia de emissão):**

Usada principalmente para identificar metais pesados como o vanádio, níquel, etc.

#### **Espectroscopia de massa:**

Utilizada em conjunto com a cromatografia gasosa.

**Espectroscopia no infravermelho:**

Usado para identificar ligações do tipo: C-C, C-H, C-O, etc.

**Fluorescência de Raios-X:**

O enxofre e metais pesados possuem respostas peculiares para essa radiação, e assim, são facilmente mapeados por essa técnica.

## 4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

### 4.1 O FENÔMENO DE RESSONÂNCIA (ORTON, 1968)

Quando um átomo ou molécula que contém elétrons desemparelhados, possuindo momento angular não nulo e um momento magnético permanente, está na presença de um campo magnético externo  $H_0$ , o vetor momento magnético precessa em torno da direção de  $H_0$  com frequência angular  $\omega_0$  dado por:

$$\omega_0 = g \frac{e}{2mc} H_0 \quad (1)$$

*O fator efetivo g é conhecido como fator de divisão espectroscópico;*

Incidindo onda eletromagnética (microondas) no sistema, que está girando em torno de  $H_0$ , no mesmo sentido e em sincronia com o vetor momento angular, uma constante de acoplamento atua neste vetor, causando uma mudança na sua direção em relação a  $H_0$ . Isto ocorre somente quando a frequência de oscilação coincide com a frequência de precessão (eq.1),  $\omega_0$  é referido como frequência de ressonância.

Para melhor entendermos, considere um único elétron livre com  $S= 1/2$  e  $(h\nu)$  a energia da microonda; a condição de ressonância é dada por:

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (2)$$

$\beta$  é conhecido como *Magneton de Bohr*, e é dado por:

$$\beta = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (3)$$

Inserindo a expressão (3) na (2), mostramos que neste caso simples a frequência é idêntica com a expressão (1).

A regra de seleção para transições permitidas, características de um dipolo magnético são  $\Delta M = \pm 1$ , e podem ser induzidas por um quanta de energia ( $h\nu$ ).

Nos sólidos, o *fator g* de muitas espécies diferem ligeiramente do *fator g do elétron livre* ( $g_e$ ), devido a contribuição do momento angular orbital via interação magnética spin-órbita.

## 4.2 APLICAÇÕES DA TÉCNICA DE RPE

Desde que foi descoberta por Zavoisky, em 1945; a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) se desenvolveu rapidamente e vem sendo aplicada em um grande número de áreas de pesquisa. Essencialmente, ela forma um ramo da espectroscopia de alta resolução usando frequências na região de microondas (ORTON, 1968). Ela é também considerada uma ferramenta extremamente valiosa em pesquisa de fósseis, para analisar as estruturas químicas destes sistemas complexos e esclarecer os mecanismos de ligações envolvidos (MALHOTRA et al, 1985).

A absorção de microondas é medida em função do campo magnético pelo espectrômetro de RPE.

As informações que se obtêm experimentalmente por RPE em análises de amostras incluem:

- largura de linha;
- fator espectroscópico;
- parâmetros das interações: finas, hiperfinas e superhiperfinas;
- comportamento de saturação;
- concentração de spin eletrônico;
- identificação de radicais livres orgânicos.

A técnica de RPE se destaca pelo fato de que suas medidas são várias ordens de intensidade mais sensíveis do que muitas outras técnicas espectroscópicas, e requer relativamente pouca quantidade de amostra (SARACENO et al, 1961).

### 4.3 HAMILTONIANA DE SPIN (ORTON, 1968)

Uma espécie paramagnética em um material pode existir em níveis de energia discretos dentre os muitos existentes. Estes são os autovalores do operador Hamiltoniano, o qual representam a energia eletrônica total do íon. Usualmente, apenas os níveis com energia mais baixa são populados à temperatura ambiente e são estes os níveis eletrônicos induzidos por um campo de radiação de microondas estacionário.

A energia de qualquer um dos níveis dependerá sempre das propriedades da espécie, do efeito que o campo produz sobre essas espécies e do campo magnético aplicado, juntamente com as interações nucleares, quando estas se fizerem presentes.

O método da Hamiltoniana de spin é o mais adequado para se descrever a energia em termos de um pequeno número de parâmetros, os quais permitirão expressar os resultados experimentais de maneira concisa.

A forma geral da hamiltoniana de spin é expressa na eq. 4:

$$H_S |\Psi_N\rangle = E_N |\Psi_N\rangle, \quad (4)$$

Onde:

$H_S$  = Operador Hamiltoniano de spin;

$\Psi_N$  = Auto estado de spin;

$E_N$  = Auto valor de energia.

### 4.4 VANADILA ( $\text{VO}^{2+}$ )

A espécie  $\text{VO}^{2+}$  ocorre freqüentemente na natureza e exhibe absorção de ressonância paramagnética devido ao seu único elétron desemparelhado ( $3d^1$ ) presente na molécula (O'REILLY,

1959). A interação do seu spin eletrônico ( $S=1/2$ ) com o núcleo  $^{51}\text{V}$  ( $I=7/2$ ) pode ser descrito pela *Hamiltoniana de Spin* apresentada na eq. 5 (ABRAGHAM et al, 1970):

$$H = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}(H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp}(I_x S_x + I_y S_y) \quad (5)$$

Onde:

$g_{\perp}$  = fator espectroscópico na direção perpendicular;

$g_{\parallel}$  = fator espectroscópico na direção paralela;

$\beta$  = magneton de Bohr,

$H$  = campo magnético externo.

$A_{\perp}$  = parâmetro da interação hiperfina na direção perpendicular;

$A_{\parallel}$  = parâmetro da interação hiperfina na direção paralela;

$S$  = Operador de spin eletrônico;

$I$  = Operador de spin nuclear;

Que tem como solução (ASSOUR, 1965):

$$H_{ml} = H_o - A_o m_I - A_o^2 / 2H_o [63/4 - m_I^2], \quad (6)$$

Onde:

$H_o$  = campo magnético de ressonância;

$m_I$  = momento magnético nuclear,

e a condição de ressonância é dado por:

$$H_o = \frac{h\nu}{g_o\beta} \quad (7)$$

No caso de  $g$  e  $A$  serem isotrópicos, ou seja, uma molécula girando, toma-se a média sobre todas as orientações possíveis, reduzindo para uma hamiltoniana isotrópica, com:

$$g_o = 1/3 (g_{||} + 2g_{\perp}) \quad (8)$$

$$A_o = 1/3 (A_{||} + 2A_{\perp}) \quad (9)$$

Onde:

$g_o$  = fator (g) isotrópico efetivo; e

$A_o$  = parâmetro da interação hiperfina.

As vanadil porfirinas são caracterizadas por possuírem  $\Delta g_o \cong 22,3$  onde o fator  $\Delta g_o$  (“chemical shift”) é definido em função do valor de  $g_o$  (observado) e do valor de g do elétron livre (2,0023), de acordo com a eq. 10 (DICKSON et al, 1974):

$$\Delta g_o = (2,0023 - g_o) \times 10^3 \quad (10)$$

À temperatura ambiente, o espectro de RPE da vanadila ( $VO^{2+}$ ) compõe-se de dezesseis linhas com espaçamentos desiguais, sendo oito pertencentes à direção paralela e oito pertencentes à direção perpendicular (O'REILLY, 1959).

O diagrama dos níveis de energia da  $VO^{2+}$  nesta configuração, é dado na figura 3.

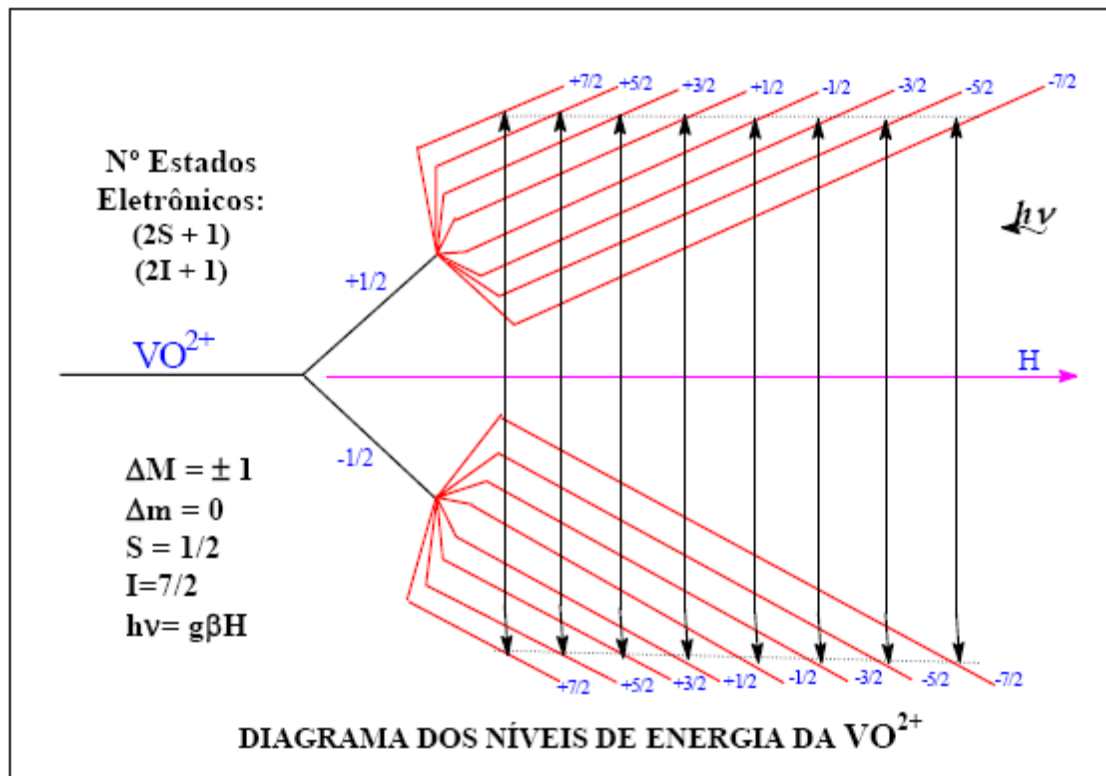


FIGURA 3 – Diagrama dos níveis de energia da  $VO^{2+}$

#### 4.5 RADICAIS LIVRES

São espécies químicas que apresentam um elétron desemparelhado, portanto, são detectáveis pela técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

O espectro de RPE observado para carvão e óleo cru, sempre inclui uma transição com  $(g \cong 2,0)$  descrito pela presença de radicais livres orgânicos (MALHOTRA et al, 1985).

Em muitos destes radicais livres, os elétrons estão livres para moverem-se por toda a molécula e com isso interagir com muitos momentos nucleares, apresentando interação super-hiperfina (BUNCE, 1987).

A ressonância do radical livre no carvão é devida à monoradicaís obedecendo a lei de Curie-Weiss (RETCOFTSKY et al, 1981), enquanto que as propriedades magnéticas são

mais complexas nos asfaltenos. MALHOTRA e GRAHAM (1983a) mostraram que ao adicionar monoradicais ocorre uma interação de troca isotrópica entre os heteroátomos localizados nas camadas alternadas dos asfaltenos. Esta interação de troca resulta em um único estado fundamental e estado excitado tripleto. Assim, a ressonância observada em asfaltenos é devida a superposição de ressonâncias devidas a monoradicais e acoplamento de troca de “spins” (MALHOTRA et al, 1985).

Para o caso mais simples, de um elétron desemparelhado localizado, a hamiltoniana de spin deste elétron é dada por (ORTON, 1968):

$$H = \beta H g S \quad (11)$$

Onde:

$H$  = Operador hamiltoniano;

$\beta$  = Magneton de Bohr;

$H$  = Campo magnético externo;

$g$  = fator espectroscópico, que neste caso é isotrópico;

$S$  = Spin do elétron.

E a solução para esta equação é dada por:

$$H_0 = \frac{h\nu}{g\beta} \quad (12)$$

## 4.6 ÍON FERRO ( $\text{Fe}^{3+}$ )

### 4.6.1 Íon $\text{Fe}^{3+}$ Livre

O íon  $\text{Fe}^{3+}$  possui subnível  $3d^5$  incompleto e quase sempre está submetido a um campo cristalino intermediário. No seu estado fundamental tem todos seus cinco spins paralelamente acoplados. O seu momento orbital total é zero ( $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ ) devido a isto o estado fundamental de um íon livre possui configuração  $S^6$  (ORTON, 1968).

Com camadas eletrônicas quase cheias, o subnível  $d^5$  é considerado um caso muito especial. Com o acoplamento de Russell-Saunders o resultado do estado  $S$ , ficaria com momento angular orbital nulo. A interação com o campo elétrico cristalino é então considerada pequena, e íons no estado  $S$  mostram uma suscetibilidade extremamente próxima ao valor do spin do elétron livre, seguindo a lei de Curie em torno de 1 K ou abaixo. As propriedades importantes do ponto de vista da ressonância são:  $g$  muito próximos a 2,0023; uma divisão inicial de níveis da ordem de poucos décimos de um número de onda; e um longo tempo de relaxação spin rede (BLEANEY et al, 1953).

### 4.6.2 Íon $\text{Fe}^{3+}$ em Compostos Orgânicos

Em pesquisas arqueológicas, análise de RPE feita com pedaços de pele de uma múmia, fornecido pelo Peru (pré-Inca), os resultados mostraram sinais em  $g = 4,3$ ,  $g = 2,4$  e  $g = 2,0055$ . O amplo sinal para  $g = 2,4$  é atribuído à associação de proteínas do sangue com impurezas de  $\text{Fe}^{3+}$ , ou pela decomposição de proteínas, mas pode ser associado com um estado baixo de spin férrico do complexo peróxido-proteínas do sangue (SYMONS et al, 1978) e ele intensifica com o aumento da idade devido ao processo gradual da reação de oxidação.

Sinais de radicais em torno de  $g = 2,0055$  foram detectados em proteínas ou aminoácidos expostos a peróxi-lipídios (KAREL et al, 1975). A oxidação das proteínas do sangue através de sinais de  $\text{Fe}^{3+}$ , pode ser usada para pesquisas de *datação* quando o crescimento do sinal do radical peróxi-lipídio  $g = 2,055$  estiver saturado (IKEYA et al, 1993).

Pesquisas feitas em formigas vermelhas (*solenopsis sp.*) estudadas por RPE, revelaram a presença de partículas magnéticas de vários tamanhos. Alguns espectros de RPE com varredura em campo magnético 0 – 6000 Gauss, apresentaram sinal na região de  $g = 4,3$ , usualmente reconhecido pela presença de agregados de  $\text{Fe}^{3+}$  num local de baixa simetria (ESQUIVEL et al, 1998).

Wajnberg et al, 1999 investigaram por RPE materiais magnéticos presentes no abdômen da formiga migratória (*Pachycondyla marginata*) e observaram duas linhas de ressonância, uma linha com  $g \cong 4,3$  e uma outra mais estreita com  $g \cong 2,0$ . O fator  $g \cong 4,3$  tem sido atribuído à presença de campos cristalinos relativamente altos devido a falta de uma estrutura cristalina típica de muitos aglomerados contendo íons férricos (YAHIAOUI et al, 1994). A linha  $g \cong 2,0$  é considerada como resultado de processos biológicos (KNOWLES et al, 1976). Contudo, resultados semelhantes foram observados em vidros tratados e dopados com baixa concentração de ferro, que presenciaram duas linhas de ressonância, uma linha estreita e uma outra linha ampla para  $g \cong 2,0$  (BERGER et al, 1997). No entanto, eles atribuíram isto devidamente a presença de partículas superparamagnéticas pequenas e grandes, respectivamente (WAJNBERG et al, 1999).

#### 4.6.3 Íon $\text{Fe}^{3+}$ em Materiais Sólidos

Impurezas magnéticas, principalmente  $\text{Fe}^{3+}$ , são abundantes em materiais geotérmicos e vulcânicos. Esses íons formam grupos de natureza ferromagnética, e dão origem a uma linha ampla e intensa de RPE.

A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), apresenta um fraco ferromagnetismo abaixo de  $-100^\circ\text{C}$ . Numa investigação feita por RPE, a hematita mostra um sinal amplo em torno de  $g = 2,3$  com

valores de campo magnético baixo e um outro sinal para  $g = 4,3$  devido a um amplo campo cristalino ortorrômbico  $E (S_x^2 - S_y^2)$  (SLICHTER, 1960).

Em estudos feitos por RPE de cerâmicas de  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  dopadas com 0,1 % mol de íons de  $Fe^{3+}$ , analisadas numa temperatura de 100 e 475 K, foram atribuídos quatro centros paramagnéticos para as posições do íon  $Fe^{3+}$  com diferentes locais de simetria. Nesta pesquisa aparece uma linha intensa com  $g = 4,3$ , o qual os autores sugerem pertencerem a íons de  $Fe^{3+}$  em um campo cristalino forte, com simetria completamente rômbrica. Para  $g = 6-8$  em ambas temperaturas, eles atribuíram não pertencerem ao mesmo centro rômbrico, mas à um centro axial de  $Fe^{3+}$  com flutuações rômbricas, em  $g = 3,2$  a simetria deste centro é cúbico com flutuações simétricas baixas. Já para a ressonância da linha com  $g = 2$  é atribuído a íons de  $Fe^{3+}$  em um campo cristalino com simetria cúbica (GLINCHUK et al, 1993).

#### 4.6.4 Sinais de RPE de Complexos Porfirínicos de Ferro (III)

Na caracterização de complexos hidroxil-porfirínicos de ferro (III) em meio orgânico investigado por RPE (MANSO et al, 1998), os espectros das amostras de  $Fe(TMP)Cl$  *meso-tetramesitilporfirina de ferro III* e  $Fe(TPP)Cl$  *meso-tetrafenilporfirina de ferro III* em dicloroetano apresentam sinais de ressonância com simetria axial para  $g = 5,985$  numa região de campo magnético em torno de 900 – 1400 Gauss.

## 5 PARTE EXPERIMENTAL

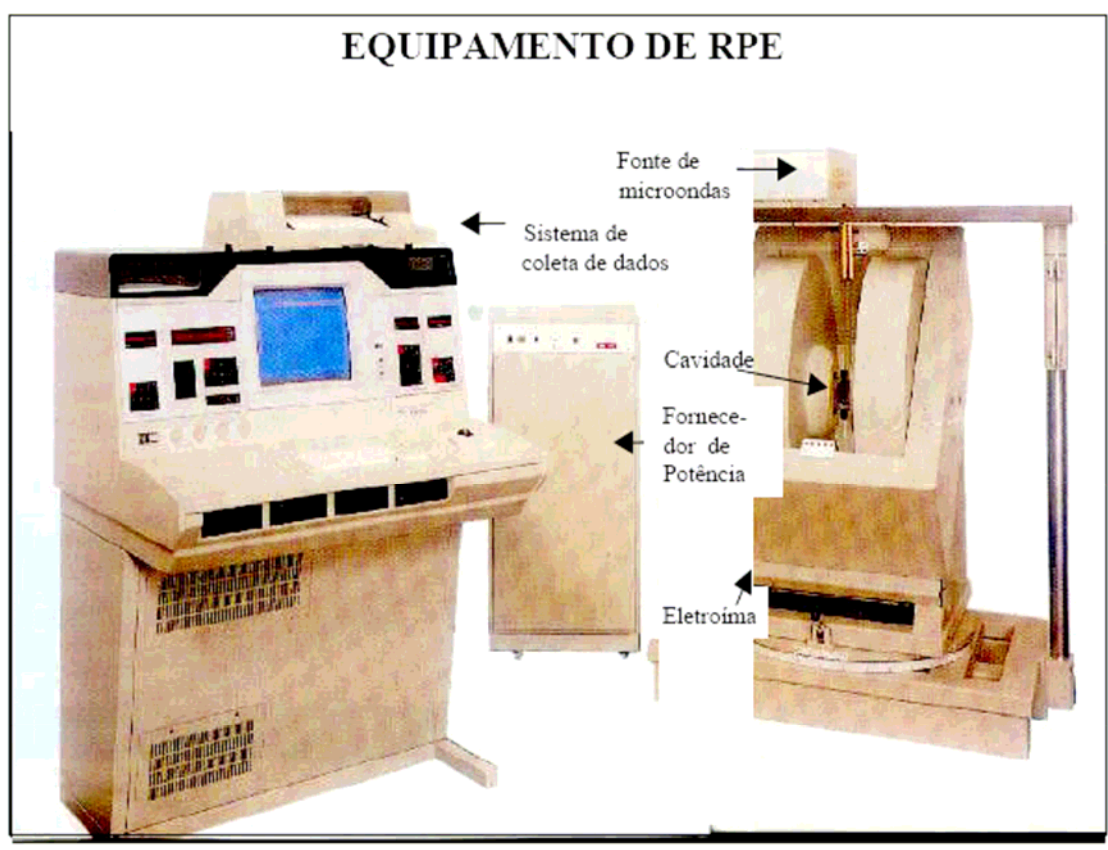
### 5.1 EQUIPAMENTO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

As medidas de RPE foram efetuadas no equipamento BRUKER ESP 300E Series, do Departamento de Química da UFPR.

O espectrômetro está ilustrado na figura 4. Basicamente apresenta uma fonte de microondas, eletroimã, cavidade onde são introduzidos as amostras e sistema de coleta de dados.

A fonte de radiação, Klystron, emite microondas com frequências próximas a nove Ghz (banda X).

Neste trabalho todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente.



**FIGURA 4** – Equipamento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

## **5.2 PREPARO E IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS SOB LUZ SOLAR (GUEDES, 1998)**

### **5.2.1 Fornecimento das Amostras**

O petróleo utilizado neste estudo foi fornecido pelo CENPES–PETROBRAS. É um óleo representativo da Bacia de Campos–RJ, armazenado em câmara fria e posteriormente utilizado sem qualquer tratamento.

A água do mar foi também fornecida pelo CENPES-PETROBRAS. Recolhida nas proximidades da coleta do petróleo, foi esterilizada pela própria companhia e posteriormente armazenada em câmara fria entre 2 - 5 °C quando recebida.

### **5.2.2 Preparo das Amostras**

As amostras de petróleo foram preparadas na forma de filmes finos sobre a água do mar. Placas de Petri de diâmetro interno  $8,90 \pm 0,05$  cm, com tampas de vidro “pyrex” foram utilizadas como recipientes de irradiação. Filmes de petróleo foram preparados com 5ml do óleo sobre 20 ml de água do mar, resultando filmes com 0,8 mm de espessura.

### **5.2.3 Exposição das Amostras**

Os filmes de petróleo sob água do mar foram irradiados por exposição a luz do sol em um terraço aberto no IQ-UFRJ em dias de céu claro no período entre 10 e 16 horas nas estações de verão, outono e primavera.

As amostras foram estocadas no escuro em um “freezer” a -15 °C entre as irradiações, até que o número total de horas fosse acumulado.

Para cada amostra irradiada: 2 h, 5 h, 20 h, 40 h, 60 h e 100 h; foi preparada uma outra não irradiada (branco) da mesma forma. Todas as amostras foram expostas ao sol, porém as não irradiadas tiveram as tampas de vidro “pyrex” pintadas de preto para eliminar o efeito da irradiação.

#### 5.2.4 Extração do Filme

Após irradiação, as amostras foram transferidas para tubos de ensaio, com auxílio de um funil para sólido. Em seguida foram centrifugadas durante 5 minutos em velocidade média. A fase do óleo foi coletada com pipeta Pauster e a fase aquosa filtrada em papel filtro. Ambas as fases foram guardadas no escuro em “freezer” a  $-15^{\circ}\text{C}$ , enquanto aguardavam as análises.

### 5.3 MEDIDAS POR RPE

As amostras de óleo irradiadas e não irradiadas por exposição à luz solar, foram pipetadas e colocadas em *porta amostras* de polietileno, em seguida colocadas em tubos de quartzo e posteriormente inseridas na cavidade do equipamento de RPE, onde foi feita uma varredura de campo magnético entre 2500 e 4600 Gauss para todas as amostras analisadas. Contudo, para amostra não irradiada (zero hora) foram realizadas também, varreduras entre 0 e 5050 Gauss.

Foi utilizado boridreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) na forma de pó da Carlo Erba, em adição a amostra de óleo da Bacia de Campos-RJ.

Os espectros foram registrados e os valores calculados utilizando o “software” *WINEPR* da Bruker.

Foram feitas também simulações de espectros, a partir dos parâmetros obtidos experimentalmente, utilizando o “software” *SIMFONIA* da Bruker.

## 6 RESULTADOS

### 6.1 AMOSTRA ZERO HORA

O espectro de RPE para a amostra de petróleo brasileiro (zero hora) com varredura de campo magnético de 2570 – 4600 Gauss (figura 5a), apresenta sinais de espécies paramagnéticas já conhecidas na literatura: *vanadila* (figura 5b) e *radical livre* (figura 5c).

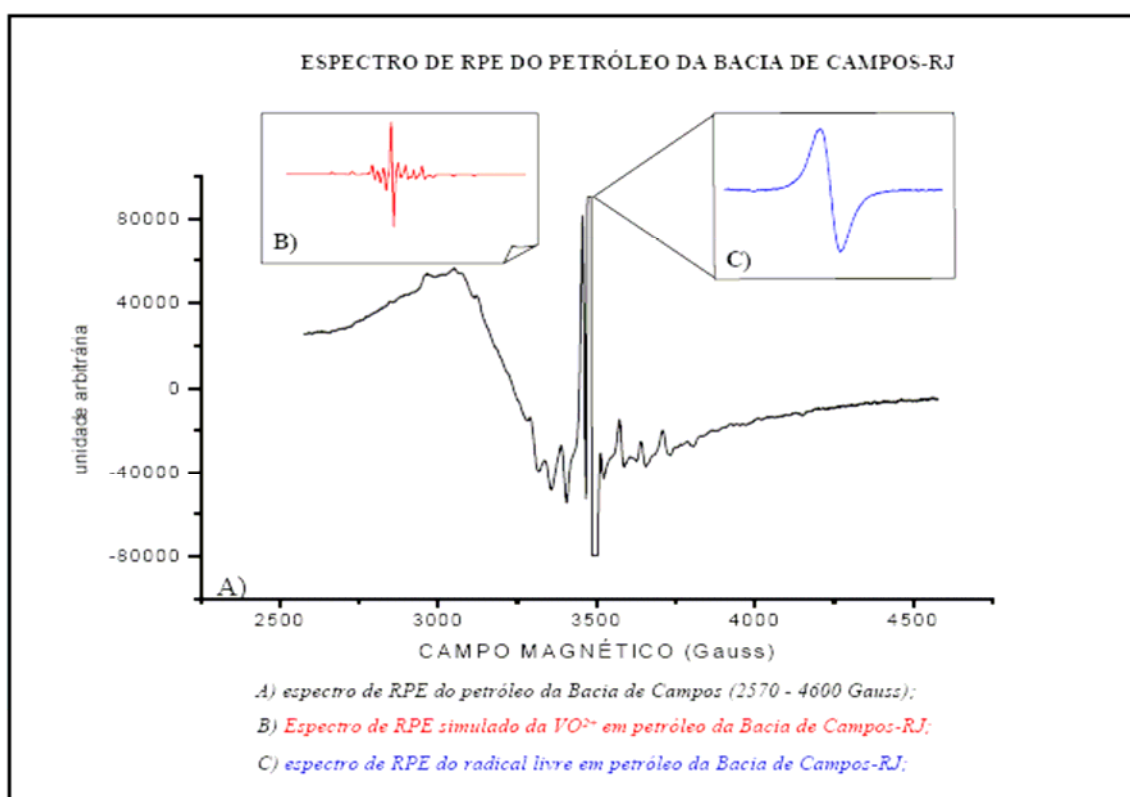
Foi observado também uma ampla linha de ressonância na faixa de campo magnético entre 0 e 5050 Gauss, destacada na figura 6 para a mesma amostra.

Os valores dos parâmetros de RPE para o radical livre antes e após a adição de boridreto de sódio no óleo da Bacia de Campos-RJ encontram-se na tabela 1.

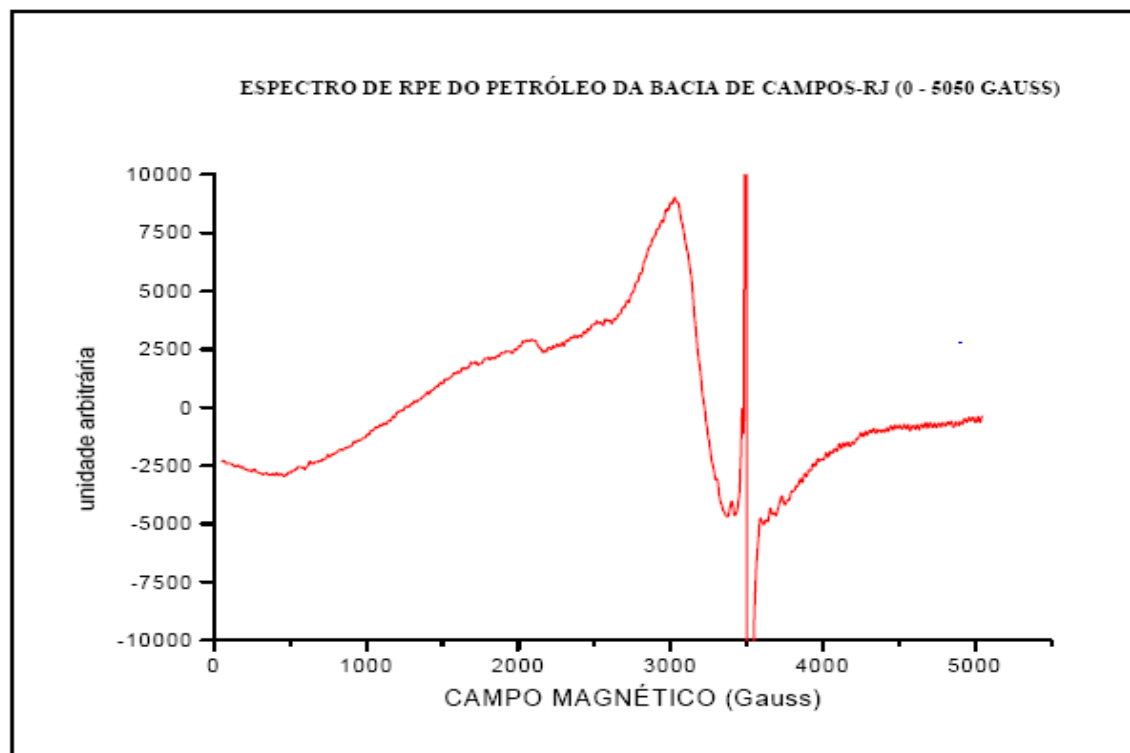
### 6.2 AMOSTRAS IRRADIADAS POR 2H, 5H, 20H, 40H, 60H, E 100H

O óleo da Bacia de Campos-RJ irradiado sob luz solar por um período de 2h, 5h, 20h, 40h, 60h e 100 h tiveram seus espectros de RPE registrados na figura 7.

Os valores dos parâmetros atribuídos às espécies paramagnéticas  $\text{VO}^{2+}$ , radical livre e  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente, estão registrados nas tabelas 2, 3 e 4.



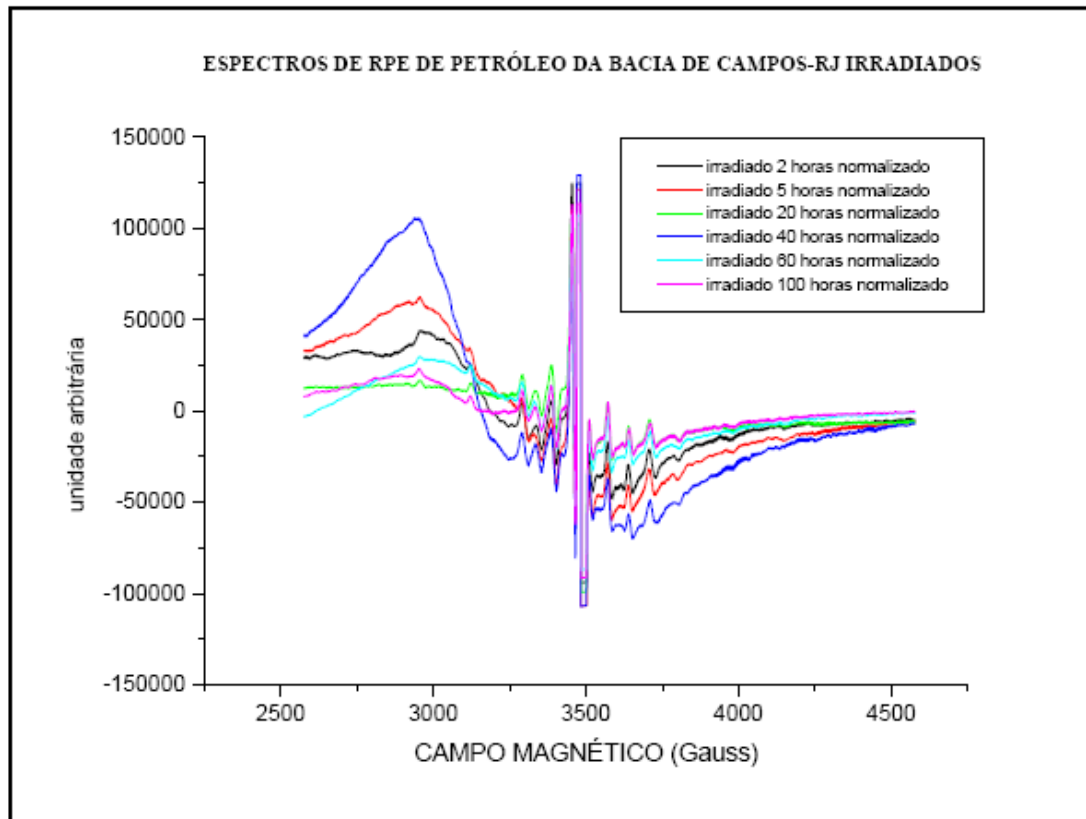
**FIGURA 5** – Espectro de RPE de petróleo da Bacia de Campos-RJ



**FIGURA 6** – Espectro de RPE de petróleo da Bacia de Campos-RJ (0-5050 Gauss)

**TABELA 1** – Parâmetros de RPE do radical livre em óleo da Bacia de Campos-RJ na presença de Boridreto de Sódio

Parâmetros de RPE do <b>radical livre</b> em óleo da Bacia de Campos-RJ na presença de Boridreto de Sódio		
NaHB <sub>4</sub>	FATOR ESPECTROSCÓPICO (g)	LARGURA DE LINHA ( $\Delta H$ ) [Gauss]
ausente	2,00528	4,89
presente	2,00530	4,80



**FIGURA 7** – Espectros de RPE de petróleo da Bacia de Campos-RJ irradiados

TABELA 2 – Parâmetros de RPE da Vanadila em petróleo da Bacia de Campos-RJ irradiado sobre água do mar

Parâmetros de RPE da <b>vanadila</b> em óleo da Bacia de Campos-RJ irradiado sobre a água do mar						
TEMPO	FATOR $g_{//}$	FATOR $g_{\perp}$	$A_{//}(10^{-4}\text{cm}^{-1})$	$A_{\perp}(10^{-4}\text{cm}^{-1})$	$g_{\circ}$	$\Delta g_{\circ}$
Zero h	1,9640	1,9838	156,0	54,0	1,9772	<b>25,1</b>
02 h	1,9655	1,9838	156,0	54,0	1,9777	<b>24,6</b>
05 h	1,9655	1,9842	156,3	54,2	1,9780	<b>24,3</b>
20 h	1,9655	1,9845	156,3	54,2	1,9782	<b>24,1</b>
40 h	1,9665	1,9850	156,3	54,2	1,9788	<b>23,5</b>
60 h	1,9665	1,9854	156,5	54,3	1,9791	<b>23,2</b>
100 h	1,9670	1,9854	156,5	54,3	1,9793	<b>23,0</b>

TABELA 3 – Parâmetros de RPE do Radical livre em petróleo da Bacia de Campos-RJ irradiado sobre água do mar

Parâmetros de RPE do <b>radical livre</b> em óleo da Bacia de Campos-RJ irradiado sobre a água do mar		
TEMPO DE EXPOSIÇÃO	FATOR ESPECTROSCÓPICO (g)	LARGURA DE LINHA ( $\Delta H$ ) [Gauss]
Zero h	2,00538	<b>5,019</b>
2 h	2,00528	<b>4,975</b>
5 h	2,00529	<b>4,902</b>
20 h	2,00531	<b>4,905</b>
40 h	2,00537	<b>4,902</b>
60 h	2,00532	<b>4,840</b>
100 h	2,00535	<b>4,559</b>

**TABELA 4** – Parâmetros de RPE do íon  $Fe^{3+}$  em petróleo da Bacia de Campos-RJ irradiado sobre água do mar

Parâmetros de RPE do íon $Fe^{3+}$ em óleo da Bacia de Campos-RJ irradiado sobre a água do mar		
TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO SOL	FATOR ESPECTROSCÓPICO (g)	LARGURA DE LINHA ( $\Delta H$ ) [Gauss]
Zero h	<b>2,16</b>	<b>443</b>
2 h	<b>2,18</b>	<b>470</b>
5 h	<b>2,18</b>	<b>480</b>
20 h	<b>2,15</b>	<b>485</b>
40 h	<b>2,21</b>	<b>485</b>
60 h	<b>2,16</b>	<b>490</b>
100 h	<b>2,22</b>	<b>500</b>

### 6.3 AMOSTRAS NÃO IRRADIADAS

As amostras expostas ao Sol, porém não irradiadas por 2h, 5h, 20h, 40h, 60h, e 100h tiveram seu espectros de RPE registrados na figura 8.

Os valores dos parâmetros ( $A$ ,  $g$ ,  $\Delta g$  e  $\Delta H$ ) obtidos para as espécies *vanadila*, *radical livre* e  $Fe^{3+}$  estão registrado nas tabelas 5, 6 e 7.

**TABELA 5** – Parâmetros de RPE da Vanadila em petróleo da Bacia de Campos-RJ não irradiado sobre água do mar

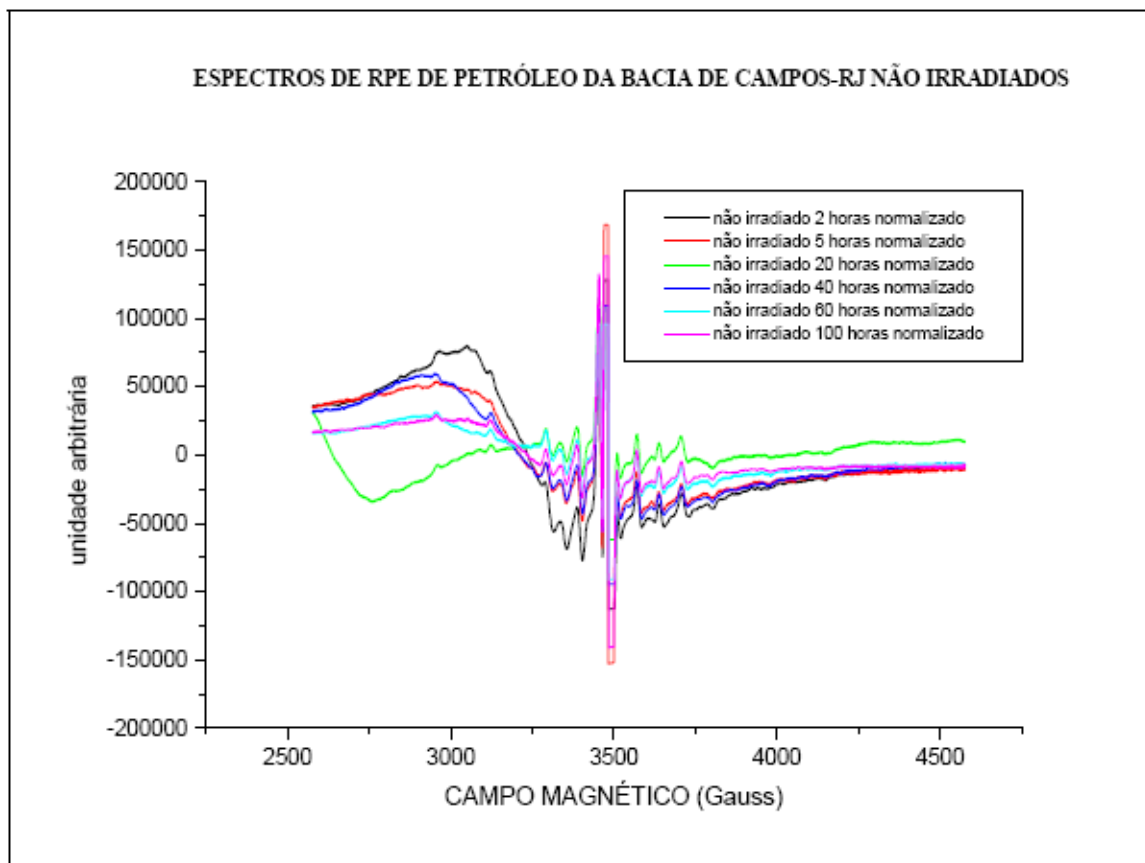
Parâmetros de RPE da <b>vanadila</b> em óleo da Bacia de Campos-RJ <b>não irradiado</b> sobre a água do mar						
TEMPO	FATOR $g_{//}$	FATOR $g_{\perp}$	$A_{//}(10^{-4}\text{cm}^{-1})$	$A_{\perp}(10^{-4}\text{cm}^{-1})$	$g_{o}$	$\Delta g_{o}$
Zero h	1,9640	1,9838	156,0	54,0	1,9772	<b>25,1</b>
2 h	1,9647	1,9835	156,0	54,0	1,9772	<b>25,1</b>
5 h	1,9650	1,9835	156,3	54,0	1,9773	<b>25,0</b>
20 h	1,9650	1,9837	156,3	54,0	1,9775	<b>24,8</b>
40 h	1,9650	1,9840	156,3	54,0	1,9777	<b>24,6</b>
60 h	1,9650	1,9840	156,3	54,0	1,9777	<b>24,6</b>
100 h	1,9650	1,9840	156,3	54,0	1,9777	<b>24,6</b>

**TABELA 6** – Parâmetros de RPE do Radical livre em petróleo da Bacia de Campos-RJ não irradiado sobre água do mar

Parâmetros de RPE <b>do radical livre</b> em óleo da Bacia de Campos-RJ <b>não irradiado</b> sobre a água do mar		
TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO SOL	FATOR ESPECTROSCÓPICO (g)	LARGURA DE LINHA ( $\Delta H$ ) [Gauss]
Zero h	2,00538	<b>5,019</b>
2 h	2,00525	<b>4,875</b>
5 h	2,00528	<b>4,806</b>
20 h	2,00527	<b>4,790</b>
40 h	2,00528	<b>4,801</b>
60 h	2,00528	<b>4,906</b>
100 h	2,00528	<b>4,742</b>

**TABELA 7** – Parâmetros de RPE do íon  $\text{Fe}^{3+}$  em petróleo da Bacia de Campos-RJ irradiado sobre água do mar

Parâmetros de RPE do íon $\text{Fe}^{3+}$ em óleo da Bacia de Campos-RJ <b>não irradiado</b> sobre a água do mar		
TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO SOL	FATOR ESPECTROSCÓPICO (g)	LARGURA DE LINHA ( $\Delta H$ ) [Gauss]
Zero h	<b>2,16</b>	<b>443</b>
2 h	<b>2,16</b>	<b>445</b>
5 h	<b>2,17</b>	<b>460</b>
20 h	<b>2,15</b>	<b>470</b>
40 h	<b>2,21</b>	<b>475</b>
60 h	<b>2,20</b>	<b>495</b>
100 h	<b>2,16</b>	<b>495</b>



**FIGURA 8** – Espectros de RPE de petróleo da Bacia de Campos-RJ não irradiados

## 7 DISCUSSÃO

O sinal de RPE da vanadila ( $\text{VO}^{2+}$ ) (figura 5b), apresenta um conjunto de linhas, onde partes das linhas paralelas estão sobrepostas às linhas perpendiculares.

O sinal intermediário mais intenso, que foi colocado em destaque na figura 5c, corresponde a radicais livres (MONTANARI et al, 1997) presentes na fração asfáltica de óleos brutos. O radical livre dá origem a uma única linha correspondente a transição entre o spin  $+1/2$  e  $-1/2$ .

O aparecimento de uma ampla linha de ressonância destacada na figura 6, sugere a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  em complexos orgânicos.

### 7.1 AMOSTRAS NÃO IRRADIADAS

Foi observada uma pequena variação nos valores de  $g$  calculados para  $\text{VO}^{2+}$ , já em relação ao parâmetro da interação hiperfina ( $A$ ), praticamente, não houve variação para todas as amostras não irradiadas (tabela 5).

Os espectros do radical livre para estas amostras, não apresentaram diferença em relação ao espectro do radical livre da amostra zero hora (figura 5c). Para os valores de  $g$  houve uma pequena variação (tabela 6). Já para os valores do parâmetro  $\Delta H$ , estes se mantiveram praticamente constantes.

Os valores dos parâmetros  $g$  e  $\Delta H$  para a espécie paramagnética  $\text{Fe}^{3+}$  nas amostras não irradiadas (tabela 7), não revelaram mudanças significativas. Um pequeno acréscimo observado na largura de linha em relação ao tempo de exposição ao Sol é atribuído às mudanças na vizinhança que circundam o íon.

## 7.2 AMOSTRAS IRRADIADAS

### 7.2.1 Amostra Irradiada Por 2 Horas

Os valores correspondentes a  $\text{VO}^{2+}$  são iguais para o parâmetro de interação hiperfina ( $A$ ). Para o fator  $g_o$  houve uma pequena mudança (1,9772→1,9777), quando comparado aos valores dos parâmetros obtidos para o óleo zero hora (tabela 2).

Há um pequeno decréscimo nos valores de  $g$  (2,00538→2,00528) e largura de linha ( $\Delta H$ ) (5,019→4,975) para o radical livre (tabela 3).

Devido a amplitude da linha do íon  $\text{Fe}^{3+}$ , consideramos que o valor de  $g$  se manteve praticamente constante. Quando comparado a amostra zero hora, houve um acréscimo no valor da largura de linha (443,0→470,0) (tabela 4).

### 7.2.2 Amostra Irradiada por 5 Horas

Houve pequena variação para o valor do parâmetro  $A$  (156,0→156,3) e para o fator  $g_o$  (1,9772→1,9780) da  $\text{VO}^{2+}$ , quando comparados aos valores obtidos para o óleo zero hora (tabela 2).

A grande linha intermediária, associada a radicais livres, apresenta uma pequena alteração, quando se compara os resultados obtidos para o parâmetro  $g$  (2,00538→2,00529) e largura de linha ( $\Delta H$ ) (5,019→4,902) comparados com a amostra zero hora (tabela 3).

O valor de  $g$  para o íon  $\text{Fe}^{3+}$  praticamente não alterou em relação a amostra zero hora, o valor da largura de linha aumenta (443,0→480,0) (tabela 4).

### 7.2.3 Amostra Irrradiada por 20 Horas

Houve pequena alteração para o parâmetro  $A$  (156,0→156,3) e para o fator  $g_o$  (1,9772→1,9782), quando comparados aos valores obtidos para amostra zero hora (tabela 2). Quando comparados os valores do parâmetro  $A$  da amostra irradiada por 5 horas, estes se mantiveram constantes; já para o fator  $g$  houve pequena variação.

A grande linha intermediária, associada a radicais livres, apresenta uma pequena variação quando comparados aos resultados obtidos para parâmetro  $g$  e largura de linha ( $\Delta H$ ) da amostra zero hora (tabela 3).

O valor de  $g$  para o íon  $\text{Fe}^{3+}$  praticamente não alterou quando comparado com o da amostra zero hora, no entanto o valor da largura de linha aumentou (443,0→480,0) (tabela 4).

### 7.2.4 Amostra Irrradiada por 40 Horas

Houve variação no parâmetro  $A$  (156,0→156,3) e fator  $g_o$  (1,9772→1,9788), quando comparados aos valores obtidos para a amostra zero hora (tabela 2). Quando comparado o valor do fator  $g_o$  com o obtido para a amostra irradiada por 20 horas, este sofreu uma pequena variação.

A grande linha intermediária, associada a radicais livres, apresenta um pequeno decréscimo nos valores de  $g$  e largura de linha ( $\Delta H$ ) quando se compara com aqueles obtidos para a amostra zero hora (tabela 3); porém, quando comparado com o da amostra 2 horas irradiada observa-se um pequeno aumento no valor de  $g$ .

Houve uma pequena variação nos valores dos parâmetros para o íon  $\text{Fe}^{3+}$  quando comparado com os da amostra zero hora (tabela 4).

### 7.2.5 Amostra Irradiada por 60 Horas

Houve mudança nos valores do parâmetro  $A$  (156,0→156,5) e fator  $g_o$  (1,9772→1,9791), quando comparados aos valores obtidos para a amostra zero hora (tabela 2).

A grande linha intermediária, associada a radicais livres, apresenta pequena alteração quando comparados os resultados obtidos para o fator  $g$  e largura de linha ( $\Delta H$ ) com aqueles obtidos para a amostra zero hora (tabela 3).

Não houve uma variação no valor de  $g$  para o íon  $Fe^{3+}$  quando comparado com à amostra zero hora, porém, o valor de  $\Delta H$  continuou aumentando (443,0→490,0) (tabela 4).

### 7.2.6 Amostra Irradiada por 100 Horas

Houve variação nos valores do parâmetro  $A$  (156,0→156,5) e fator  $g_o$  (1,9772→1,9793) quando comparados aos valores obtidos para a amostra zero hora (tabela 2). Quando comparados os valores do parâmetro  $A$  com aqueles obtidos para a amostra irradiada por 60 horas, estes se mantiveram constantes; já para o fator  $g_o$  houve uma pequena variação (1,9791→1,9793).

Os valores de  $g$  e largura de linha ( $\Delta H$ ) para o radical livre, apresentaram variação quando comparados com aqueles da amostra zero hora (tabela 3).

Houve alteração nos valores dos parâmetros para o íon  $Fe^{3+}$  quando comparados a amostra zero hora (tabela 4). O fator  $g$  variou entre 2,16 e 2,22 e a largura de linha de 443,0 a 500,0 Gauss.

### 7.3 ESPÉCIE PARAMAGNÉTICA VO<sup>2+</sup>

#### 7.3.1 Interação Hiperfina (A)

Espectros de RPE de várias amostras de petróleo mostram linhas de interação hiperfina que auxiliam na identificação dos complexos porfirínicos de vanádio no óleo bruto (SARACENO et al, 1961).

Segundo os resultados aqui obtidos, pode-se afirmar que o óleo analisado contém vanadila em porfirinas representadas por linhas hiperfinas traçadas no espectro.

#### 7.3.2 Valor DE $g$

A partir dos fatores espectroscópicos  $g_o \{ g_o = 1/3 (g_{||} + 2g_{\perp}) \}$  foram encontrados os valores de  $\Delta g_o \{ \Delta g_o = 2,0023 - g_o \} \times 10^3$  (DICKSON et al, 1974), os quais expressam mudanças químicas. Tem sido mostrado que valores  $g_o$  isotrópicos determinados a partir de espectros de RPE são particularmente sensíveis a substituição direta de ligantes em torno da VO<sup>2+</sup>.

Os diferentes valores obtidos experimentalmente para o parâmetro  $\Delta g_o$  representam diferenças estruturais na distribuição dos ligantes em torno da VO<sup>2+</sup> nos complexos; já que tratando-se de petróleo bruto é praticamente impossível isolar frações distintas de compostos de vanádio.

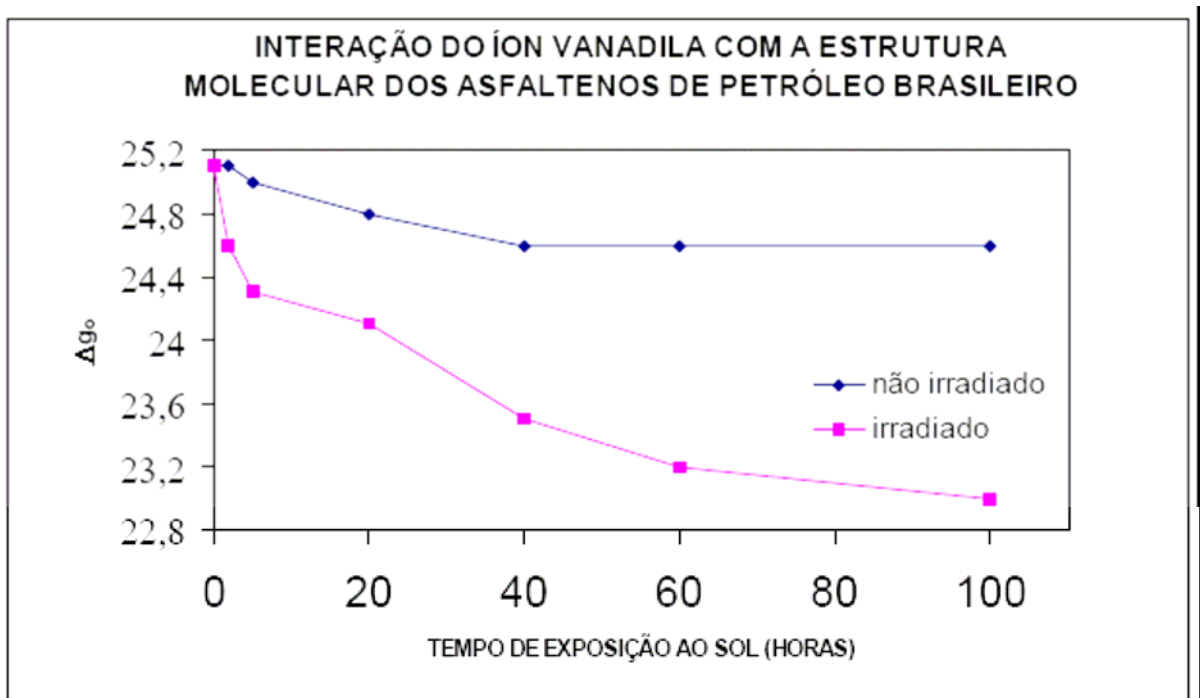
Valores de  $\Delta g_o \cong 22,3$  revelam a presença de complexos de vanádio porfirínico (VON<sub>4</sub>) no petróleo. O valor obtido experimentalmente para o petróleo brasileiro foi  $\Delta g_o \cong 25,1$ .

Dickson e Petrakis em um de seus trabalhos obtiveram valor  $\Delta g_o = 25,8$  para uma fração de petróleo de “West Mara” diluído em solvente, atribuindo este valor a complexos não porfirínicos.

A partir de dados da literatura é possível sugerir complexos de vanádio no óleo brasileiro:  $VONOS_2$ ,  $VON_2OS$ ,  $VO(N_3O)$  (DICKSON et al, 1974).

Após a irradiação ao Sol, os valores de  $g_o$  obtidos experimentalmente para óleo da Bacia de Campos-RJ, sofreram alterações, houve uma diminuição no valor de  $\Delta g_o$  (figura 9); isto é atribuído à destruição preferencial de complexos de vanádio não porfirínicos oxigenados.

Nas amostras de óleo não irradiado, porém expostas,  $\Delta g_o$  sofreu um pequeno decréscimo; isto é atribuído aos efeitos térmicos sobre o filme de óleo.



**FIGURA 9** – Interação do íon vanadila com a estrutura molecular dos asfaltenos de petróleo brasileiro

## 7.4 RADICAL LIVRE

Espectros de RPE de petróleo apresentam linhas de ressonância, sendo a intermediária a mais intensa, correspondente a radical livre (SARACENO et al, 1961).

Radicais livres orgânicos estão presentes em frações asfálticas de petróleo, porém sua natureza molecular é pouco conhecida devido à multiplicidade da estrutura molecular que causa o aparecimento de um único sinal de RPE não resolvido, com largura de linha entre 4 - 6 Gauss (SCOTTI et al, 1998).

Na tentativa de elucidar a natureza do radical livre presente em asfaltenos de petróleo, foram obtidos espectros de RPE do óleo brasileiro com adição de boridreto de sódio. A hidrogenação dos radicais livres presentes no óleo, a princípio esperada, ocorreu de maneira discreta.

### 7.4.1 Valores de $g$

O parâmetro  $g$  é sensível à vizinhança química do elétron desemparelhado, embora os asfaltenos (fração pesada do óleo) retratem a natureza de uma mistura de radicais livres. Estes radicais estão associados com sistemas  $\pi$  deslocalizados estabilizados por ressonância em centros policromáticos. Os valores de  $g$  para os radicais livres de asfaltenos em alguns óleos já pesquisados variam de 2,0028 a 2,0034 (MONTANARI et al, 1997), sendo maiores do que para aqueles íons radicais de hidrocarbonetos aromáticos, e crescem com o decréscimo da fração aromática e o conteúdo de carbono relacionado.

Não é possível definir com precisão a natureza dos radicais, mas nota-se os diferentes heteroátomos nos sistemas  $\pi$  deslocalizados. Em um sistema deslocalizado, o elétron percorre átomos diferentes, assim, o aumento na quantidade de heteroátomos provoca um acréscimo no valor de  $g$ .

A natureza de alguns radicais presentes em asfaltenos foi sugerida por comparação utilizando-se compostos puros (YEN et al, 1962). Mostrou-se que os valores do

parâmetro  $g$  para os radicais em asfaltenos correspondem a certos tipos de radicais neutros de carbono e nitrogênio.

Algumas análises (MULLINS, 1995) demonstraram que todos os nitrogênios asfáltênicos estão contidos em anéis aromáticos do tipo pirrólico ou piridínico, e que também a maior parte do enxofre é aromático, especialmente em tiofenos.

Radicais contendo enxofre possuem  $g \sim 2,0080$ , e esses valores normalmente são maiores do que os encontrados em asfaltenos (BIELSKI et al, 1967).

O valor de  $g$  obtido experimentalmente foi 2,00538 (tabela 3) para o petróleo de Campos (zero h). Nas 2 primeiras horas de irradiação o valor de  $g$  diminui (2,00538 $\rightarrow$ 2,00528) devido à oxidação de anéis contendo S (tiofenos). A partir de 2 horas de irradiação, até 40 horas, foi observado um pequeno aumento nos valores de  $g$  (tabela 3), atribuído a destruição de aromáticos.

Os valores de  $g$  (tabela 1) sofreram pequenas alterações após adição de boridreto de sódio; afastando-se ligeiramente do valor de  $g$  do elétron livre, indicando que os radicais não hidrogenados interagem fortemente com o complexo metálico presente no óleo.

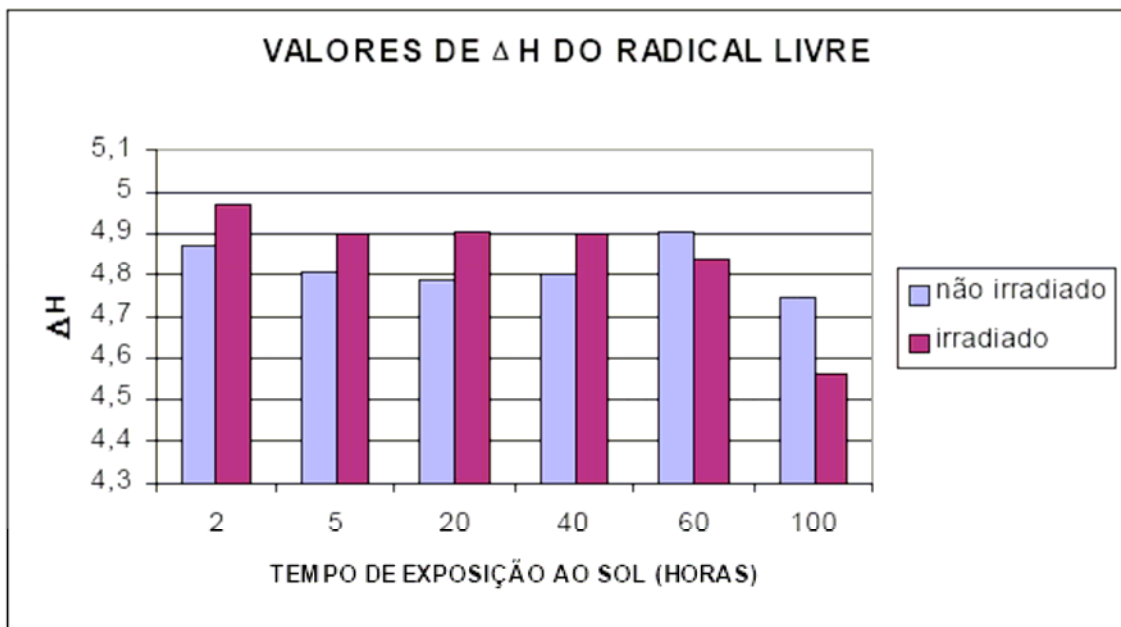
#### 7.4.2 Largura de Linha

Em asfaltenos a interação hiperfina é geralmente entre o spin eletrônico deslocalizado sobre o orbital  $\pi$  aromático e o momento nuclear do H ligado ao C aromático. A largura de linha do sinal do radical livre não pode ser atribuída à estrutura hiperfina não resolvida do espectro de RPE. Em asfaltenos de petróleo a aromaticidade e os diferentes graus de substituição sobrepõem seus efeitos sobre a largura de linha, assim como, os diferentes “spins” podem contribuir para a largura de linha por interação dipolar (SCOTTI et al, 1998).

O radical livre observado no petróleo da Bacia de Campos possui  $\Delta H \sim 5,019$  Gauss (tabela 3). Por comparação a outros óleos, por exemplo, o Árabe Leve analisado por RPE (RAMONI, 2000) que possui  $\Delta H \sim 5,70$  Gauss, conclui-se que o petróleo brasileiro é considerado um óleo mais aromático, por possuir linha mais estreita. A aromaticidade acarreta estreitamento da linha do radical livre.

A figura 10 mostra que a irradiação até 40 h provoca um aumento na largura de linha do sinal do radical, sinalizando formação de novos radicais. Após 40 h de irradiação ocorre redução em  $\Delta H$ , provavelmente, indicando um rearranjo entre os radicais inicialmente formados.

A largura de linha ( $\Delta H$ ) (tabela 1) para o sinal de RPE do radical livre no petróleo de Campos reduziu em 1,85% com a adição de  $\text{NaHB}_4$  (agente redutor).



**FIGURA 10** – Valores de ( $\Delta H$ ) do Radical livre

### 7.5 SINAIS DE RPE PARA O ÍON $\text{Fe}^{3+}$

O sinal amplo que aparece nos espectros de RPE do petróleo da Bacia de Campos-RJ sugere a presença de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em complexos orgânicos.

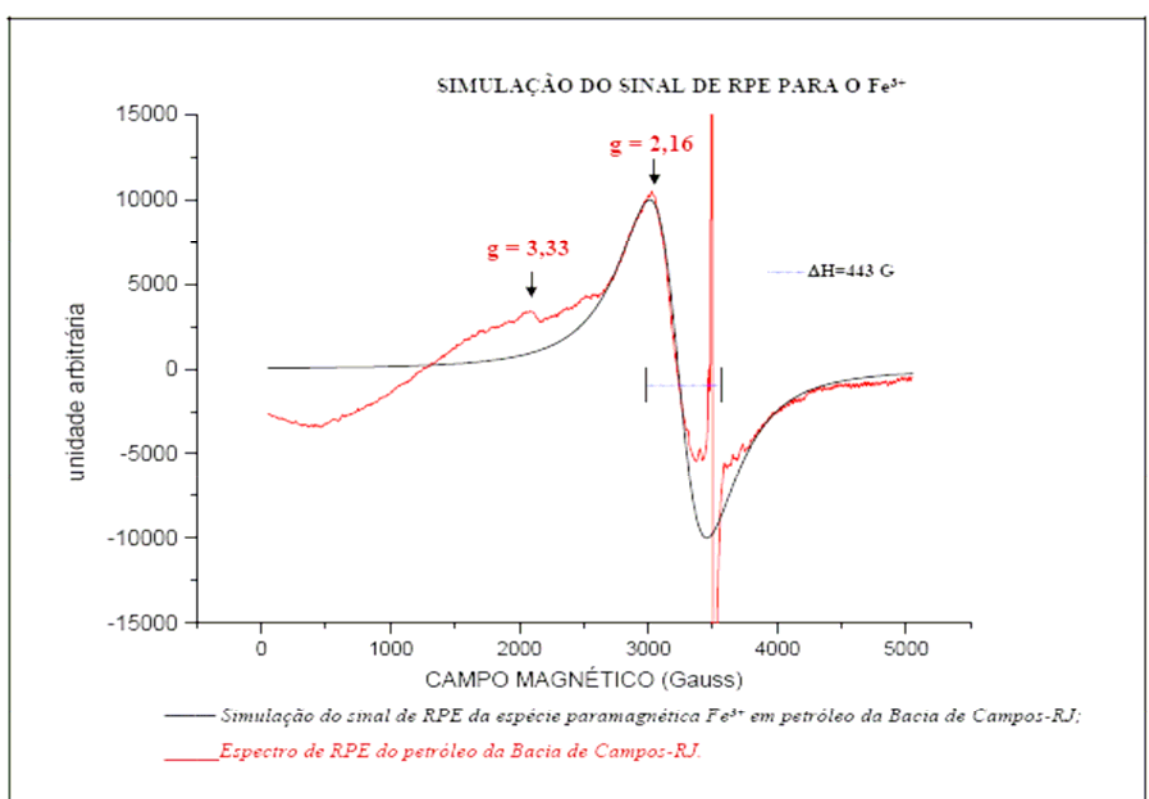
Afim, de investigar esta espécie paramagnética responsável pelo surgimento desta ampla linha, foi calculado o valor de  $g$  e largura deste sinal, através do “software” da Bruker (tabela 4 e 7). A simulação é mostrada na figura 11. O valor de  $g$  para este sinal na amostra do óleo bruto (zero hora) é de 2,16.

A figura 12 mostra dois espectros sobrepostos numa mesma escala de campo magnético. O espectro do óleo da Bacia de Campos-RJ é comparado com espectro de RPE de formigas vermelhas (ESQUIVEL et al, 1998). Os valores de  $g$  sugerem sinais de agregados de íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

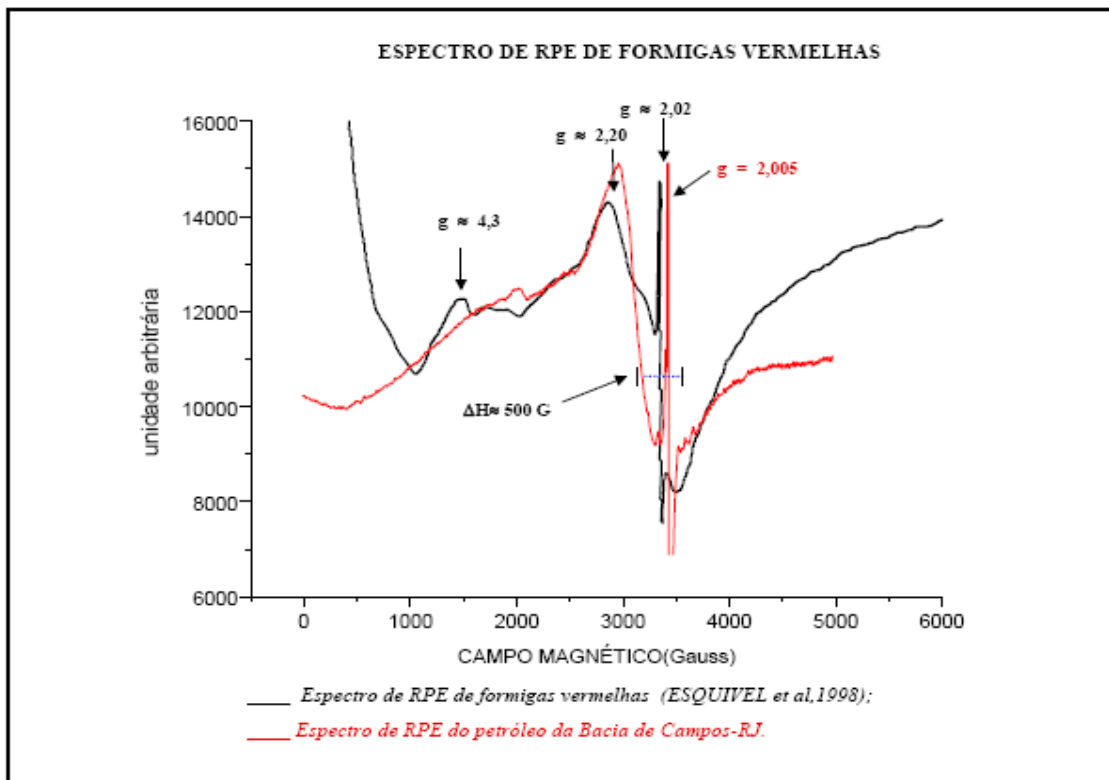
Comparado o espectro de RPE de uma cerâmica dopada com óxido de Ferro III (GLINCHUK et al, 1993) com o espectro de RPE do óleo da Bacia de Campos-RJ (figura 13), observa-se muita semelhança, tanto no traçado da linha, como nos valores de  $g$ . A cerâmica exhibe sinais de  $\text{Fe}^{3+}$  com diferentes simetrias.

A figura 14 mostra espectro de RPE do  $\text{Fe}^{3+}$  em porfirinas (MANSO et al, 1998) comparado com o espectro de RPE do petróleo da Bacia de Campos-RJ. O valor de  $g \approx 6,0$  é característico para íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em complexos porfirínicos estabilizados por ressonância em centros poliaromáticos. Os dois espectros não apresentam semelhança.

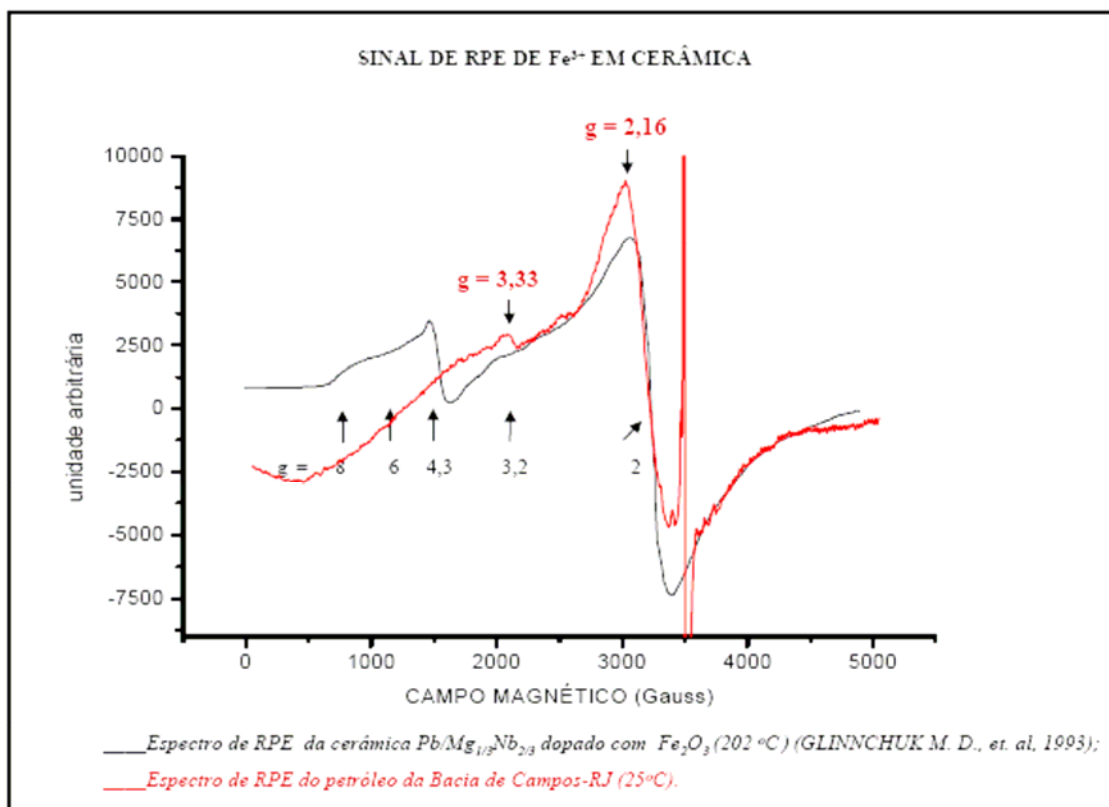
A partir das considerações acima descritas, sugere-se aqui que o petróleo brasileiro mostra sinais de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ligados a complexos orgânicos não porfirínicos.



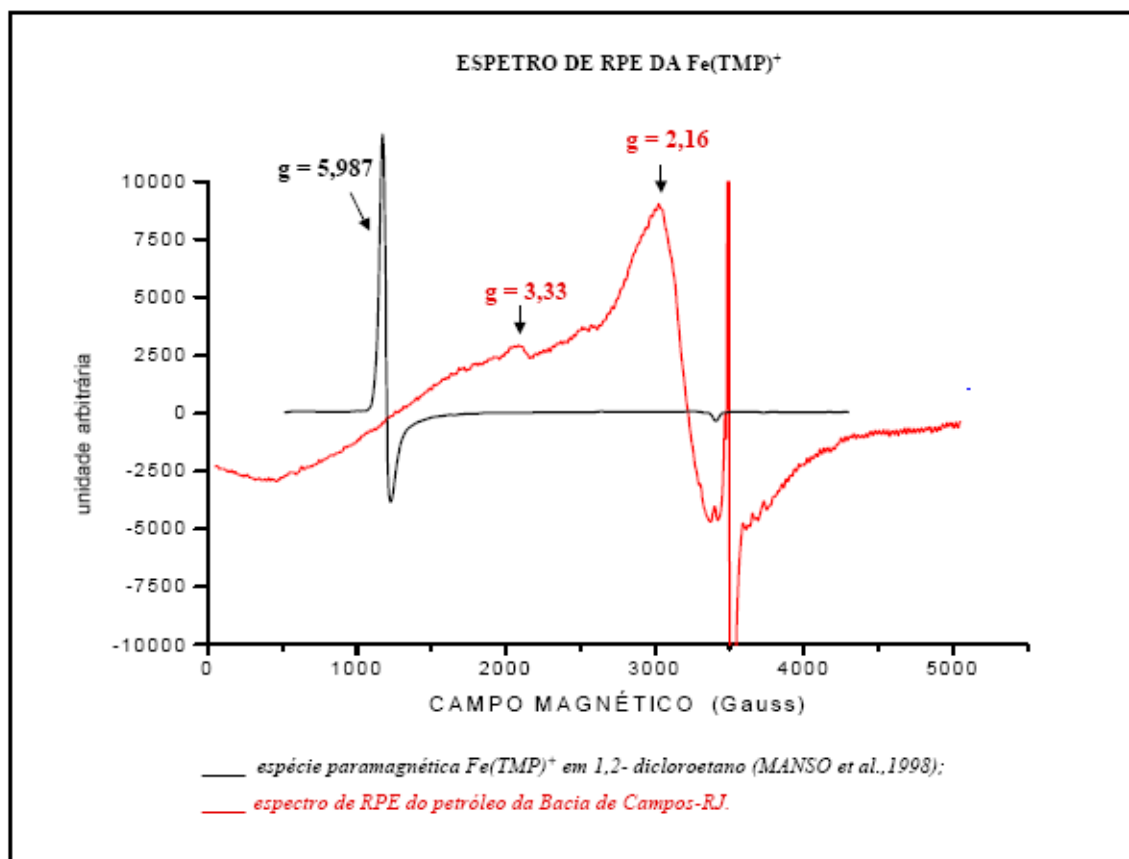
**FIGURA 11** – Simulação do sinal de RPE para o  $\text{Fe}^{3+}$



**FIGURA 12** – Espectro de RPE de formigas vermelhas



**FIGURA 13** – Espectro de RPE de Fe<sup>3+</sup> em cerâmica



**FIGURA 14** – Espectros de RPE da  $(FeTMP)^+$

## 8 CONCLUSÃO

Conclui-se que o petróleo da Bacia de Campos-RJ contém na fração asfáltica: radicais livres em C, N e S; complexos de vanádio porfirínicos (anéis pirrólicos) e não porfirínicos (anéis piridínicos e tiofenos); e ainda complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  não porfirínicos.

Os radicais livres presentes nos asfaltenos do óleo, na sua maioria, estão presos a complexos metálicos.

A irradiação solar destrói preferencialmente complexos de vanádio não porfirínicos oxigenados, promove a oxidação de anéis contendo S (tiofenos), destrói aromáticos, e ainda facilita a combinação de radicais livres.

A técnica de RPE mostrou-se útil na caracterização da estrutura molecular dos asfaltenos no petróleo da Bacia de Campos-RJ, e ainda revelou mudanças de natureza fotoquímica no óleo sob efeito de luz solar.

**REFERÊNCIAS**

ABRAGHAM, A.; Bleaney, B.; *Electron Paramagnetic Resonance Of Transition Ions. Oxford; 1970.*

ASSOUR, J. M.; *Spin Resonance of tetraphenylporphine chelates, Journal of chemical Physics. vol.43, 7; 1965.*

ATLAS, R. M.; Boehm, P. D. & Calder, J. A.; *Estuarine, Coastal & Mar.Sci. 12, 589; 1981.*

BERGER, R.; Bissey, J. C.; Kliava, J.; and Soulard, B.; *Superparamagnetic resonance of ferric ions in devitrified borate glass. J. Magn.Mater. 167:129-135; 1997.*

BIELSKI, B. H. J.; Gebicki, J. M.; *Atlas of Electron Spin Resonance Spectra, p.606-613, Academic Press. New York. N.Y.; 1967.*

BLEANEY, B.; Stevens, K. W. H.; *Paramagnetic Resonance, Reports on Progress in Physics. vol. 16, pg. 108-159, Oxford; 1953.*

BOEHM, P. D.; Steinhauer, M. S.; Green, D. R., Fowler, B.; Humphre, B.; Fiest, D. L & Cretney, W. J.; *Arctic 40,133; 1987.*

BONGIOVANNI, R.; Borgarello, E. & Pelizzeti, E.; *Chim. Ind. (Milan). 71, 12 ; 1989.*

BUNCE, N.; *Journal of Chemical Education, 64 (11), 907-914; 1987.*

CLARCK, R. B.; *Oil Marine Pollution. Chapter 3, pg. 33-64, Oxford Press; 1989.*

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

EHRHARDT, M. G.; Burns, K. A. & Bicego, M. C.; *Mar. Chem., 37, 53; 1992.*

ESQUIVEL, D. M. S.; Accosta-Avalos, D.; El-Jaick, L. J.; Cunha, D. M.; Malheiros, M. G.; Wajnberg, E.; *Evidence for Magnetic Material in the Fire Ant Solenopsis sp. By Electron Paramagnetic Resonance Measurements*; 1998.

FERNANDES, M. C. Z.; *Efeito da 9, 10 Fenantrenoquinona na Fotodegradação do Petróleo. Tese de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro*; 1994.

GLINCHUK, M. D.; Vladislav, Skorokhod; Igor, P. Bykov; Vilnis, Dimza; Eva, Cernoskova. *The study of polycrystalline  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  by the electron paramagnetic resonance of  $Fe^{3+}$  ions, J.Phys*; 1993.

GOLDING, R. M.; *Applied Wave Mechanics, London*; 1969.

GRIGSBY, R. D.; Green, J. B.; *Energy & Fuels, 11 (3), 602-609*; 1997.

GUEDES, C. L. B; *Intemperismo Fotoquímico de Petróleo sobre água do Mar: Estudo do Processo Natural e efeito da adição da Tetrafenilporfina, Tese de Doutorado. UFRJ, Fevereiro*; 1998.

IKEYA, M.; *New Applications of Electron Spin Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy. University Osaka, Japan*; 1993.

JORDAN, R. E.; *Analytical Photochemistry of Prudhoe Bay Crude Petroleum in Simulated Oil Spills: Identification of Major Lower Molecular Weight Photooxidation Products. Doctors Thesis. University of California and San Diego State University*; 1991.

KAREL, M.; Schaich, K. and Roy, K. B.; *Interaction of peroxidizing methyl linoleate with some proteins and aminoacids, J. Agr. Food Chem., 23, 159-163*; 1975.

KNOWLES, P. F.; Marsh, D.; and Rattle, H. W. E.; *Magnetic Resonance of Biomolecules. Wiley, London*; 1976.

LAPORTE, O.; *Z. Phys., 47, 76I*; 1928.

LARSON, R. A. & Berenbaum, M. R.; *Environ. Sci.Technol. 22, 354*; 1988.

LARSON, R. A., Boil, T. L.; Hunt, L. L. & Rogenmuser, K.; *Environ. Sci. Technol.* 13, 965; 1979.

LARSON, R. A.; Hunt, L. L. & Blankenship, D. W.; *Environ. Sci. Technol.* 11, 492; 1977.

LINDELL, M. J.; Granel, N. & Tranvik, L. J.; *Oceanogr.* 40, 195; 1995.

MACCONNELE, H. M.; *J. Chem. Phys.*, 25, 709; 1956.

MACKAY, D. & McAuliffe, C.D.; *Oil & Chem. Pollut.* 5, 1; 1988.

MALHOTRA, V. M. and Graham, W. R. M.; *The characterization of P.R. Spring (Utah) tar sand bitumen by the EPR technique, Fuel* 62, 1255-1264; 1983a.

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, Canada; 1985.*

MANSO, C. M. C. P.; Neri, C. R.; *Characterization of iron (III) porphyrin-hydroxo complexes in organic media through UV-VIS and EPR spectroscopies, Journal of Inorganic Biochemistry; 1998.*

MITRA-KIRTLEY, S.; Mullins, O. C.; Van Elp, J.; George, S. J.; Chen, J.; Cramer, S. P.; *Am. Chem. Soc.* 115, 252-258; 1993.

MONTANARI, L.; Clericuzio, M.; Del Piero, G.; Scotti, R.; *Asphaltene Radicals and their Interaction with Molecular Oxygen: an EPR Probe of their Molecular characteristics and tendency to aggregate, Appl. Magn. Reson.* 14, 81-100; 1997.

MULLINS, O. C.; *Asphaltenes: Fundamentals and Applications, Sheu E. Y., Mullins O. C.; (Eds). Chap.2, p.53, Plenum Press, New York; 1995.*

NAS, (National Academy of Sciences). *Oil in the Sea, Inputs, Fates and Effects. National Academy Press, Washington, DC; 1985.*

NICODEM, D. E.; Fernandes, M. C. Z.; Guedes, C. L. B.; Correa, R. J.; *Photochemical processes and the environmental impact of petroleum spill; Biogeochemistry,* 39, 121; 1997.

NICODEM, D. E.; Fernandes, M. C. Z.; Guedes, C. L. B.; Correa, R. J.; *Photochemistry of petroleum, Systematic study of a brazilian intermediate crude oil; Marine Chemistry; 1998.*

O'REILLY, D. E.; *Paramagnetic Resonance of Vanadyl Etioporphyrin I, J. of Chem., 29 (5),1188; 1959.*

ORTON, J. W.; *Electron Paramagnetic Resonance. London; 1968.*

OSTGAARD, K.; Aaberg, A.; Klungsoyr, J. & Jensen, A.; *Water Res. 21, 155; 1987.*

PAYNE, J. R. & Phillips, C. R.; *Environ. Sci. Technol. 19, 569; 1985.*

PAYNE, J. R.; Phillips, C. R.; Hom, W.; *Transport and Transformations: Water Column Processes Chapter 5 in Long Term Environmental Effect of Offshore Oil and Gas Development. pp 175; 1987.*

RAMONI, M. C.; *Estudo da Fotodegradação de Petróleo por Ressonância Paramagnética Eletrônica, Tese de Mestrado (UEL); 2000.*

RETCOFSKY, H. L.; Hough, M. R.; Maguire, M. M.; Clarkson, R. B.; *Nature of the free radicals in coals, pyrolyzed coals, solvent-refined coal, and coal liquefaction products, In Coal Structure; Adv. Chem. Ser. No. 192, Chap.4, pp. 37-58; 1981.*

RIFE, R.; Thomas, T. W.; Norberg, D. W.; Fournier, R. L.; Rinker, F. G.; Bonomo, M. S.; *Environ. Prog. 8, 167-173; 1989.*

SARACENO, A. J.; Fanale, D. T.; Coggeshall, N. D.; *An Electron Paramagnetic Resonance Investigation of Vanadium in Petroleum Oils, Anal. Chem., 33, 500 ,501; 1961.*

SCOTTI, R.; and Montanari, L.; *Molecular Structure and Intermolecular Interaction of Asphaltenes by FI-IR , NMR, EPR. Structures and Dynamics of Asfhaltenes, pp. 79- 113, Plenum Press.; 1998.*

SYMONS, M. C. R.; and Peterson, R. L.; *Electron capture by oxyhemoglobin: an ESR estudy, Proc. Roy. Soc. B201, 285-300; 1978.*

SLICHTER, C. P.; *Principle of Magnetic Resonance (Harper & Row, New York); 1960.*

TERRELL, R. E; *Petróleo; Gulf Science & technology Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania; Anal.Chem.*; 53, 88R-142; 1981.

TISSOT B. P., Weltre D. H.; *Petroleum formation and occourence, Springer Verlag, Berlim; 1984.*

YAHIAOUI, E. M.; Berger R.; Servant, Y.; Kliava, J.; Cugunov, L.; and Mednis, A.; *Electron paramagnetic resonance of Fe<sup>3+</sup> ions in borate glass computer simulation. J. Phys. Condens. Matter.* 6:9415-9428; 1994.

YEN, T. F., Erdman, J. G.; Saraceno, A. J.; *Investigation of the Nature of Free Radicals in Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Electron Spin Resonance, Anal. Chem.*, 34, 694; 1962.

WAJNBERG, E.; Acosta-Avalos, D.; El-Jaick, L. J.; Abraçado, L.; Coelho, J. L. A.; Bakuzis, A. F.; Morais, P. C. and Esquivel, D. M. S.; *Electron Paramagnetic Resonance Study of the Migratory Ant Pachycondyla Marginata abdomens, Biophysical Journal, Vol. 78; 1999.*