



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ARIANA DE CAMPOS

**ESPECTROSCOPIA DE RPE NO ESTUDO DA
FOTODEGRADAÇÃO DE ASFALTENOS EM PETRÓLEO
ÁRABE E COLOMBIANO**

ARIANA DE CAMPOS

**ESPECTROSCOPIA DE RPE NO ESTUDO DA
FOTODEGRADAÇÃO DE ASFALTENOS EM PETRÓLEO
ÁRABE E COLOMBIANO**

Dissertação apresentada no Curso de Pós
Graduação em Física da Universidade Estadual de
Londrina, como requisito à obtenção do título de
Mestre.

Orientação: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro
Co-Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Carmen Luísa B.
Guedes

Londrina
2002

ARIANA DE CAMPOS

**ESPECTROSCOPIA DE RPE NO ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO
DE ASFALTENOS EM PETRÓLEO ÁRABE E COLOMBIANO**

Dissertação apresentada no Curso de Pós Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Pres.Prof. Dr. Eduardo Di Mauro
UEL – Londrina – PR

Prof^ª. Dr.^a. Carmen Luisa Barbosa Guedes
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento
USP – São Paulo – SP

Prof. Dr. Adley Forti Rubira
UEM – Maringá – PR

Londrina, 26 de fevereiro de 2002.

Primeiramente a Deus, pois sem ele nada sou; Aos meus pais, Aurasil e Wilma, dois grandes guerreiros, meu orgulho e espelho; À Adriana e Nelson, pela compreensão e estímulo em todos os momentos dessa caminhada; A Igor e Nadya pelo incentivo nos momentos preciosos e A meu amado, Ricardo, que sempre me mostrou do que realmente eu era capaz.

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para efetivação deste trabalho.

Em especial, ao professor Dr. Eduardo Di Mauro, pela orientação durante todo desenvolvimento deste trabalho.

À professora Dra. Carmen L.B. Guedes, pela co-orientação, discussões e ao constante estímulo fornecido durante a realização deste trabalho.

A PETROBRAS, pela valiosa contribuição no fornecimento dos óleos.

Ao laboratório de Biofísica do Instituto de Física USP - São Carlos, pela concessão na utilização do equipamento de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Ao professor Dr. Otaciro Rangel Nascimento, pelo apoio e ajuda inestimável na coleta dos dados experimentais.

Ao Departamento de Química – UEL, pela irradiação das amostras e disponibilização do laboratório.

Ao professor Dr. Ulysses Sodré pela ajuda inestimável, instruindo-me durante todo o processo de digitação deste trabalho.

Ao grupo de óptica-eletrônica pela grande amizade, em especial ao Dari, Élder, Fernando, Marilene, Rómulo e Sidnei.

Aos colegas e amigos: Celso, Élder, Fábio, Gislaine, Helen, Iara, Mastine, Renata e Vanderlei.

Aos funcionários da secretaria de Física e Pós-Graduação: Isabel, Sérgio e Vergínia pela eficiência em viabilizar questões administrativas.

Aos professores: Antônio Edson Gonçalves, César C. Colucci, Manuel Simões Filho e em especial ao professor Marcos Cesar Danhoni Neves, pelo incentivo em minha formação acadêmica durante participação no programa PET.

A Universidade Estadual de Londrina e CAPES pelo suporte financeiro.

CAMPOS, Ariana de. **Espectroscopia de RPE no estudo da fotodegradação de asfaltenos em petróleo árabe e colombiano**. 2002. 79 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2002.

RESUMO

Investigou-se por meio da Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) na Banda X (~ 9 GHz), a natureza química e a interação de radicais livres nos asfaltenos de petróleo tipicamente árabe, colombiano e brasileiro em condições naturais de fotodegradação. Os espectros de RPE apresentaram um único sinal para radicais livres orgânicos. À partir desta linha foram determinados o fator espectroscópico que caracteriza a espécie química e o tempo de relaxação que sinaliza as interações entre os spins e sua vizinhança química. A irradiação ao Sol gera radicais livres idênticos a aqueles existentes no petróleo colombiano, e diferentes espécies no petróleo árabe; promove a destruição da fração aromática e reduz a fração asfáltica nos óleos estudados.

Palavras-chave: Asfaleno. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. Petróleo análise.

CAMPOS, Ariana de. **EPR spectroscopy in the study of Photodegradation of asphaltenes on Arab and Colombian oil** . 2002. 79 f. Dissertation (Master's in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2002.

ABSTRACT

It was investigated by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR) at X band (~9GHz), the chemical nature and the interaction of free radicals in Arab, Colombian and Brazilian petroleum asphaltenes, under natural photodegradation conditions. The EPR spectra showed a single signal for organic free radicals. From this line were determined spectroscopic factor that characterizes the chemical species and the relaxation time that indicates the interactions between the *spins* and its chemical neighbors. Irradiation in the sun generates free radicals similar to those existing in Colombian oil, and different species in Arab oil; it promotes the destruction of the aromatic fraction and reduces the asphaltene fraction in the oils studied.

Keywords: Asphaltene. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. Petroleum analysis.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição e características de petróleo tipicamente árabe.....	47
Tabela 2 – Composição e características de petróleo tipicamente colombiano	47
Tabela 3 – Parâmetros para radicais livres em petróleo árabe não irradiado	62
Tabela 4 – Parâmetros para radicais livres em petróleo árabe irradiado	62
Tabela 5 – Parâmetros para radicais livres em petróleo colombiano não irradiado.....	63
Tabela 6 – Parâmetros para radicais livres em petróleo colombiano irradiado.....	63
Tabela 7 – Parâmetros para radicais livres em petróleo da Bacia de Campos-RJ não irradiado.....	64
Tabela 8 – Parâmetros para radicais livres em petróleo da Bacia de Campos-RJ irradiado	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Elétron girando em órbita circular em torno do núcleo.....	15
Figura 2 – Relação vetorial do momento magnético e movimento angular	17
Figura 3 – Orientação ao acaso do momento magnético $\vec{\mu}_m$	19
Figura 4 – Dipolos magnéticos alinhados na direção de \vec{H}	19
Figura 5 – Efeito do campo magnético sobre a energia do elétron desemparelhado.....	22
Figura 6 – Diagrama de níveis de energia mostrando níveis de Zeeman.....	23
Figura 7 – Relaxação <i>spin</i> -rede pelo processo direto	25
Figura 8 – Relaxação <i>spin</i> -rede pelo processo Raman	26
Figura 9 – Curva de absorção gaussiana e lorentziana	28
Figura 10 – Primeira derivada da curva de absorção de uma gaussiana e lorentziana	29
Figura 11 – Representação da linha de absorção e $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ no espectro de RPE.....	30
Figura 12 – Representação da 1ª derivada da linha de absorção no espectro de RPE.....	30
Figura 13 – Configuração básica de um espectrômetro de RPE prático	32
Figura 14 – T-Mágico.....	34
Figura 15 – Campos magnéticos e elétricos das cavidades	35
Figura 16 – Esboço de uma cavidade retangular	36
Figura 17 – Sequência de ajuste de sintonia e acoplamento.....	37
Figura 18 – Representação da modulação de campo na curva de absorção	38
Figura 19 – Circuito de um detector sensível à fase.....	39
Figura 20 – Princípio de funcionamento do detector sensível à fase	40
Figura 21 – Efeito do aumento da amplitude de modulação	42
Figura 22 – Espectros de RPE para diferentes constantes de tempo	43
Figura 23 – Variação da constante de tempo e do tempo de varredura.....	44
Figura 24 – Estrutura molecular das metalo-porfirinas	50
Figura 25 – Espectro de RPE para petróleo brasileiro.....	51
Figura 26 – Espectros de luz solar e petróleo	55
Figura 27 – Espectro da tampa de <i>pyrex</i> das placas de Petri.....	56
Figura 28 – Equipamento de RPE	58

Figura 29 – Sinal de radicais livres no espectro de RPE para petróleo árabe	59
Figura 30 – Sinal de radicais livres no espectro de RPE para petróleo colombiano	59
Figura 31 – Combinação dos sinais de <i>spins</i>	60
Figura 32 – Sinal de radicais livres no espectro de RPE para petróleo árabe em banda Q	61
Figura 33 – Fator \mathcal{G} para radicais livres em petróleo árabe.....	65
Figura 34 – Fator \mathcal{G} de radicais livres em petróleo colombiano	66
Figura 35 – Fator \mathcal{G} de radicais livres em petróleo da Bacia de Campos-RJ	67
Figura 36 – Largura da linha do petróleo árabe.....	68
Figura 37 – Largura de linha do petróleo colombiano	69
Figura 38 – Largura de linha do petróleo da Bacia de Campos-RJ	70
Figura 39 – Forma da linha de radicais livres em petróleo árabe	71
Figura 40 – Forma da linha de radicais livres em petróleo colombiano.....	72
Figura 41 – Forma da linha de radicais livres em petróleo da Bacia de Campos-RJ	73

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	15
2.1 DESCRIÇÃO DO FENÔMENO DA RESSONÂNCIA	15
2.2 MECANISMOS DE RELAXAÇÃO	24
2.2.1 Relaxação <i>Spin-Rede</i>	25
2.2.2 Relaxação <i>Spin-Spin</i>	27
2.3 LINHA DE ABSORÇÃO	28
3 ESPECTRÔMETRO DE RPE	31
3.1 ESTRUTURA BÁSICA DE UM ESPECTRÔMETRO DE RPE.....	31
3.2 PRODUÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO.....	32
3.3 GERADOR DE MICROONDAS	32
3.4 PONTE DE GUIA DE ONDA.....	34
3.4.1 Cavidade Ressonante	35
3.5 MODULAÇÃO DE CAMPO E SISTEMA DE DETEÇÃO	37
3.6 DETETOR SENSÍVEL À FASE.....	39
3.7 AMPLITUDE DE MODULAÇÃO NA LARGURA DE LINHA	41
3.8 CONSTANTE DE TEMPO E RELAÇÃO SINAL-RUÍDO	42
4 PETRÓLEO	45
4.1 ORIGEM.....	45
4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	46
4.3 TIPOS.....	47
4.4 ASFALTENOS	48
4.5 COMPLEXOS ORGANO-METÁLICOS	49
4.6 RADICAIS LIVRES	50
4.6.1 Estudo por RPE.....	51
4.7 INTEMPERISMO FÍSICO.....	53
4.8 SOLUBILIDADE EM ÁGUA	53
4.9 FOTODEGRADAÇÃO	54

5 PARTE EXPERIMENTAL	57
5.1 PREPARO, IRRADIAÇÃO E EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS	57
5.2 SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS	57
5.3 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS E CÁLCULO DOS PARÂMETROS	58
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6.1 ESPECTROS DE RPE PARA PETRÓLEO	59
6.2 PARÂMETROS DE RPE PARA RADICAIS LIVRES	61
6.3 FATOR <i>g</i>	64
6.3.1 Petróleo Árabe.....	65
6.3.2 Petróleo Colombiano.....	66
6.3.3 Petróleo da Bacia de Campos-RJ	67
6.4 LARGURA DE LINHA	68
6.4.1 Petróleo Árabe.....	68
6.4.2 Petróleo Colombiano.....	69
6.4.3 Petróleo da Bacia de Campos-RJ	69
6.5 FORMA DE LINHA	70
6.5.1 Petróleo Árabe.....	71
6.5.2 Petróleo Colombiano.....	72
6.5.3 Petróleo da Bacia de Campos-RJ	73
7 CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIA	76

INTRODUÇÃO

Acidentes ou operações de rotina, na exploração ou transporte de petróleo e derivados vêm adquirindo proporções alarmantes nos últimos anos. Sabe-se que grande parte da poluição é gerada por indústrias, refinarias de petróleo, manufaturas de produtos químicos e sintéticos, tecelagens e papelarias as quais contaminam a atmosfera, solo e as águas com metais ou compostos orgânicos potencialmente tóxicos.

A contaminação de águas no mundo por petróleo e derivados do óleo foi estimada em $3,2 \times 10^6$ toneladas por ano (CLARCK, 1989), das quais 92% estão diretamente relacionadas às atividades humanas e um oitavo desta parcela é devido a acidentes com navios tanques. Embora a recuperação do meio ambiente após um derramamento seja lenta, é diferente para cada caso, fatores como intensidade de luz natural e local do derrame de óleo, seja no solo, praias, mar aberto ou sedimentos, exercem grande influência no processo de recuperação do meio ambiente.

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 e da velocidade com que o ambiente pode eliminar essa contaminação. No caso da contaminação de sedimentos, o contaminante se mantém por longo período (BOEHM et al., 1987), e em águas naturais por períodos mais curtos.

Países onde a incidência de luz solar é significativa, o processo de intemperismo fotoquímico é um mecanismo importante para remoção de substâncias estranhas ao meio ambiente (NICODEM et al., 1997). O petróleo é composto por uma fração de alto peso molecular chamada de asfaltenos, estes são ricos em aromáticos, heteroátomos e metais. Esta fração de petróleo é extremamente recalcitrante e persiste no ambiente por um longo tempo.

A natureza molecular dos asfaltenos de petróleo tem sido assunto de muitas investigações (GUEDES et al., 2001). Técnicas analíticas de espectroscopia, usualmente, fornecem as principais características da fração asfaltênica, que é composta pela distribuição de moléculas aromáticas altamente diferenciadas e muito complexas.

Amplas pesquisas vêm sendo realizadas para desenvolver métodos de avanço analítico, bioquímico e físico-químico para a caracterização e eliminação de compostos químicos perigosos no ar, no solo e na água. Estudos por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) realizados em asfaltenos de petróleo bruto, melhoram o

entendimento de sua estrutura, assim como para substâncias asfálticas e carbônicas (YEN et al, 1962). Neste contexto, através desta pesquisa buscou-se observar as possíveis mudanças ocorridas nos óleos árabe e colombiano expostos à luz solar sob condições naturais, monitorando a espécie paramagnética radical livre orgânico utilizando-se a técnica de RPE que se mostra sensível na caracterização da estrutura molecular de asfaltenos no óleo bruto.

2 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

O processo de absorção da energia de microondas pelo *spin* do elétron desemparelhado em um campo magnético é conhecido por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ou Ressonância *Spin* Eletrônica (RSE). Foi descoberto por Zavoisky, em Kazan na União Soviética no ano de 1945 e confirmado independentemente por Halliday e Cumberow nos Estados Unidos poucos meses depois (MCMILLAN, 1975).

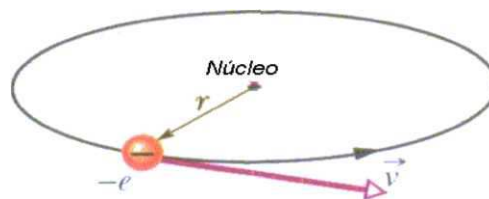
É uma técnica, que vem sendo utilizada por vários campos de pesquisa, como a física, a química, a bioquímica e a medicina, destacando-se pelo fato de ser uma técnica sensível, requerendo pequena quantidade de amostra para a obtenção do sinal de RPE, e ainda, não é uma técnica destrutiva.

O fenômeno da Ressonância Paramagnética Eletrônica poder ser compreendido de forma mais precisa por meio da mecânica quântica, porém, através de um tratamento semi-clássico, com uma boa aproximação, pode-se apresentar o princípio básico de RPE.

2.1 DESCRIÇÃO DO FENÔMENO DA RESSONÂNCIA

A figura 1, mostra o elétron como uma partícula portadora de carga elétrica e movendo-se com velocidade \vec{v} numa trajetória circular de raio r .

Figura 1 – Elétron girando em órbita circular em torno do núcleo



Considerando o sistema orbital do elétron análogo ao da corrente de um anel de raio r , onde a corrente é a quantidade de cargas, que passa por unidade de tempo em um determinado ponto da órbita,

$$i = \frac{dq}{dt} \quad (1)$$

o elétron faz $\frac{v}{2\pi r}$ rotações por segundo em relação a esse ponto, então tem-se a corrente

$$i = -\frac{e v}{c 2\pi r} \quad (2)$$

onde a relação $\frac{e}{c}$ é colocada para que a carga seja dada em unidade eletrostática, c é a velocidade da luz cujo valor é dado por 2,9981010 cm/s. O elétron *orbitando* é equivalente a um anel de corrente com intensidade dada pela equação 2 e com os sentidos do deslocamento indicado na figura 1.

O momento magnético pode ser determinado através da analogia de uma carga circulando numa espira de área S percorrida pela corrente i dada por

$$\vec{\mu} = i\vec{S} \quad (3)$$

onde

$$S = \pi r^2 \quad (4)$$

então

$$\mu = -\frac{e v r}{c 2} \quad (5)$$

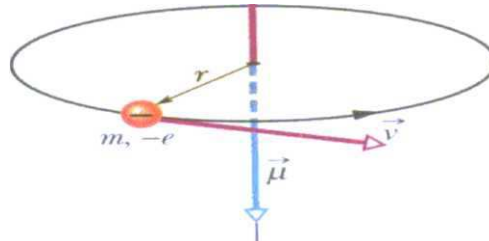
Pode-se relacionar o momento magnético μ_L associado ao elétron orbital à sua quantidade de movimento angular $L = m_e v r$ onde m_e é a massa do elétron,

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e c} \vec{L} \quad (6)$$

O sinal negativo da equação 6 é para indicar que os vetores momento magnético $\vec{\mu}_L$ e momento angular \vec{L} estão em sentidos opostos (Figura 2), isto é, para uma

carga negativa em uma espira circular. Esta equação é obtida para uma órbita circular, porém é válida para outros casos.

Figura 2 – Relação vetorial do momento magnético e movimento angular



O elétron possui também uma quantidade de movimento angular que não tem nada a ver com seu movimento orbital. Em muitos aspectos o comportamento é como se girasse continuamente em torno de um eixo próprio. Essa propriedade é denominada *spin*, quando se mede a quantidade de movimento angular (S) de *spin*, obtém-se sempre o mesmo resultado: $S = \frac{h}{4\pi}$ onde h é a constante de Planck cujo valor é $6,6260710 \cdot 10^{-27}$ erg.s.

O *spin* do elétron é um fenômeno quântico. Associado com a quantidade de movimento angular existe um momento magnético de *spin* que é dado por:

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{m_e c} \vec{S} \quad (7)$$

sendo

$$\mu_S = -\frac{e}{c} \frac{h}{4\pi m_e} \quad (8)$$

As equações 6 e 7 podem ser escritas de outra forma:

$$\vec{\mu}_L = -g \frac{\beta}{\hbar} \vec{L} \quad (9)$$

e

$$\vec{\mu}_S = -g \frac{\beta}{\hbar} \vec{S} \quad (10)$$

- β : é o magneton de Bohr, definido por $\beta = \frac{e\hbar}{2mc} = 9,2740110^{-21} \text{ erg/G}$;
- \hbar : é definido por $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, onde h é a constante de Planck;
- g : chamado de fator g ou fator espectroscópico, é um parâmetro experimental adimensional. Quando é considerado movimento orbital, esse parâmetro é considerado $g = 1$, quando não houver movimento orbital o valor do fator espectroscópico será aproximadamente 2.

Uma outra forma de se encontrar as equações 9 e 10 é ainda:

$$\vec{\mu}_L = -\gamma \vec{L} \quad (11)$$

$$\vec{\mu}_S = -\gamma \vec{S} \quad (12)$$

onde $\gamma = \frac{g\beta}{\hbar}$ é o fator giromagnético.

Se um elétron possui tanto movimento orbital como de *spin*, o momento angular \vec{J} é obtido através da soma vetorial:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (13)$$

Então de 9, 10 e 13, tem-se que o momento magnético total é:

$$\vec{\mu}_m = -g \frac{\beta}{\hbar} \vec{J} \quad (14)$$

Segundo ORTON(1968), o fator g nesse caso é dado por

$$g_L = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (15)$$

onde g_L é o fator de Lande. Considere uma amostra contendo átomos que possuam momento magnético $\vec{\mu}_m$ (ORTON,1968) orientados aleatoriamente, num dado instante (figura 3), esta é colocada na presença de um campo magnético \vec{H} a qualquer orientação \hat{k} . Os dipolos magnéticos tendem a se alinhar com o campo externo como ilustrado na figura 4.

Figura 3 – Orientação ao acaso do momento magnético $\vec{\mu}_m$

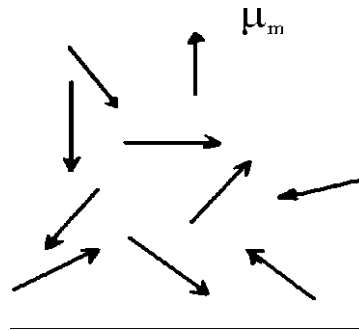


Figura 4 – Dipolos magnéticos alinhados na direção de \vec{H}



Num material paramagnético, os átomos contém momentos de dipolo permanente (EPIFANOV, 1979), associados com o *spin* e com o movimento orbital dos elétrons. São encontrados em substâncias que apresentam elétrons com *spin* desemparelhado.

Quando um campo magnético externo é aplicado sobre uma material paramagnético, os momentos de dipolo tenderão a orientar-se em torno da direção do campo (EISBERG & RESNICK, 1979).

Em substâncias paramagnéticas o momento magnético total é diferente de zero e na presença de um campo magnético \vec{H} a direção do momento angular \vec{L} (veja

equações 13 e 14) é alterada havendo uma interação entre $\vec{\mu}_m$ e \vec{H} expressada em termos de um torque $\vec{\tau}$ dado por

$$\vec{\tau} = \vec{\mu}_m \times \vec{H} = \frac{d\vec{L}}{dt} \quad (16)$$

Este torque atua produzindo uma variação no momento angular de cada elétron criando um movimento de precessão com uma velocidade angular $\vec{\omega}$ em torno do vetor de campo \vec{H} .

Então é obtida a equação

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\tau} = -\vec{L} \times \vec{\omega} \quad (17)$$

onde

$$\vec{\omega} = \gamma \vec{H} \quad (18)$$

é denominada frequência de Larmor para o movimento de precessão descrito anteriormente, no qual é chamado de precessão de Larmor.

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

$$E = -\vec{\mu}_m \cdot \vec{H} \quad (19)$$

ou seja

$$E = -(\mu_{mx}H_x + \mu_{my}H_y + \mu_{mz}H_z) \quad (20)$$

Como o campo magnético externo H é aplicado somente em uma direção, considere essa direção em \hat{z} , então a equação 20 se reduz a

$$E = -\mu_{mz}H_z \quad (21)$$

como $H_z = H_0$, é a componente do campo externo na direção z , tem-se:

$$E = -\mu_{mz}H_0 \quad (22)$$

Considere como exemplo, uma espécie que possui um elétron desemparelhado e o único momento magnético $\vec{\mu}_m$ é aquele associado com *spin* $S = \frac{1}{2}$.

Ao se aplicar um campo magnético externo \vec{H} , os *spins* se quantificam, isto é, os *spins* então podem assumir dois valores possíveis, $m_S = +\frac{1}{2}$ *spin up* (*spin* para cima) e $m_S = -\frac{1}{2}$ *spin down* (*spin* para baixo), onde m_S é o número quântico magnético. A componente na direção \hat{z} do momento angular \vec{S} fica $S_z = \pm\frac{1}{2}\hbar$.

Através da equação 12, e partindo das considerações acima, obtém-se dois estados de energia:

$$E_+ = +\frac{1}{2}g\beta H_0 \quad \text{para} \quad m_s = +\frac{1}{2} \quad (23)$$

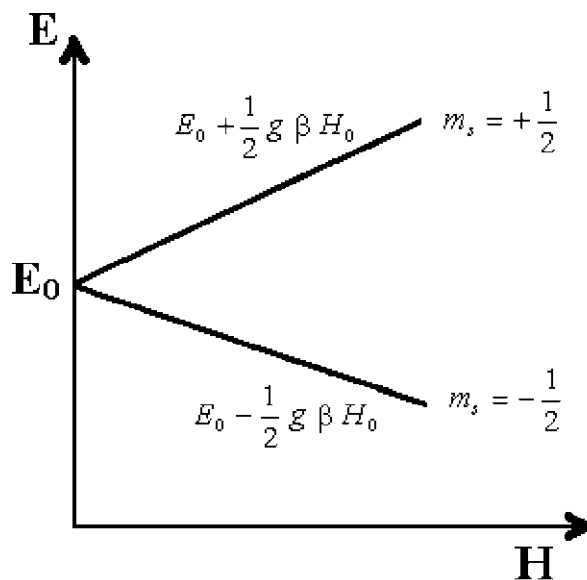
e

$$E_- = -\frac{1}{2}g\beta H_0 \quad \text{para} \quad m_s = -\frac{1}{2} \quad (24)$$

Estes dois estados de energia não possuem a mesma energia e sua diferença cresce, como mostra a figura 5 proporcionalmente ao campo magnético. Supõe-se que os

elétrons desemparelhados possuem todos a mesma energia E_0 na ausência do campo magnético externo H_0 .

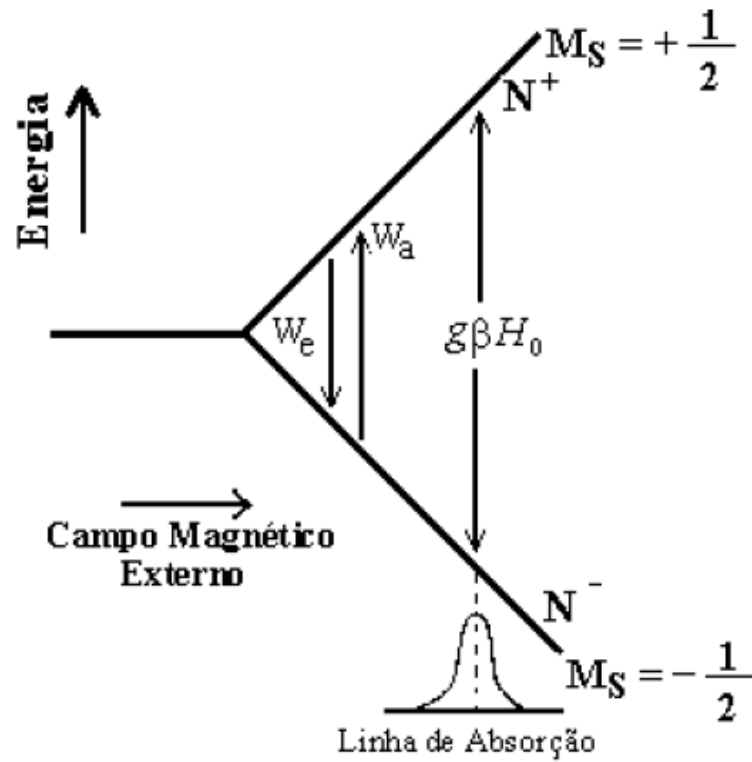
Figura 5 – Efeito do campo magnético sobre a energia do elétron desemparelhado



Os dois níveis de energia que aparecem com a aplicação do campo são chamados de níveis de *Zeeman*, a separação entre eles é proporcional ao campo como ilustra a figura 6, a diferença de energia dos dois níveis obtêm-se através das equações 23 e 24:

$$\Delta E = g\beta H_0 \quad (25)$$

Figura 6 – Diagrama de níveis de energia mostrando níveis de Zeeman



O diagrama de níveis (figura 6) indica as duas possibilidades de orientações do spin $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, a diferença de energia entre os níveis acima $(g\beta H_0)$ e as probabilidades de transição de absorção (W_a) e emissão (W_e) da energia.

A ressonância ocorre quando se excita o sistema magnético de modo a induzir transições das populações do nível de energia mais baixo (N^-) para o de energia mais alto (N^+) , como a população do nível superior (N^+) é menor do que a população do nível inferior (N^-) , parte do excesso de elétrons pode ser deslocado ao nível superior através da absorção de fótons de energia $(h\nu)$, que é igual a diferença de energia entre os mesmos, ou seja

$$h\nu = \Delta E = g\beta H_0 \quad (26)$$

As transições entre os níveis de energia em um campo magnético H_0 pode ser obtida através da incidência de uma onda eletromagnética de frequência ν , igual a

$$\nu = \frac{g\beta H_0}{h} \quad (27)$$

Quando é aplicado um campo de radiação de frequência ν a um sistema de spin, as transições podem envolver três processos (ALGER, 1968):

1. Emissão espontânea. Uma transição espontânea de $m_s = +\frac{1}{2}$ a $m_s = -\frac{1}{2}$ com emissão correspondente de um fóton independente do campo de radiação.
2. Absorção estimulada. A absorção de um fóton ($h\nu$) do campo de radiação acompanhado por uma transição de $m_s = -\frac{1}{2}$ a $m_s = +\frac{1}{2}$.
3. Emissão estimulada. Uma transição de $m_s = +\frac{1}{2}$ a $m_s = -\frac{1}{2}$ forçada pelo campo de radiação e acompanhada pela emissão de um fóton.

Se o campo de radiação é aumentado até que N^+ seja igual a N^- , não haverá absorção efetiva de energia e o sistema de *spin* é dito saturado. Quando a radiação do campo é removida, o sistema de *spin* retorna a distribuição de equilíbrio térmico a uma taxa que é determinada pela capacidade dos spins dissiparem o excesso de energia.

Este processo de relaxação depende do acoplamento entre o sistema de spin e sua vizinhança, ocorrendo normalmente por interações *spin-rede* e interações *spin-spin*.

2.2 MECANISMOS DE RELAXAÇÃO

A energia fornecida a uma espécie paramagnética na presença de um campo magnético H_0 , pode promover elétrons desemparelhados de um nível inferior a um superior desde que a equação 26 seja satisfeita. Uma vez que todos os elétrons disponíveis sejam transferidos para um nível superior, a absorção deve cessar. 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.

Elétrons promovidos a um nível de energia superior retornam ou relaxam ao nível fundamental não de forma instantânea, o processo requer um certo tempo chamado de tempo de relaxação. Este mecanismo se dá por dois caminhos, um entregando energia para a rede (interação *spin-rede*) com um tempo característico T_1 , e o outro trocando energia no sistema de *spin* (interação *spin-spin*) com um tempo característico T_2 .

2.2.1 Relaxação *Spin*-Hede

A aplicação de um campo magnético oscilante em uma dada frequência produz transições entre os níveis de energia nas direções *up* e *down*. As transições *up* correspondem a absorção de um *quantum* de energia do campo de radiação, numa transição *down*, a energia é radiada sob um campo radiante (ABRAGAM & BLEANEY, 1970).

A absorção da rede é devido ao excesso de transições *up* sobre as transições *down*, desde que cada processo seja igualmente provável, o excesso é proporcional à diferença entre os íons nos estados inferior e superior. Existem dois tipos de mecanismos de transferência de energia do sistema de *spin* para a rede, o processo direto (figura 7) e o processo Raman ou indireto (figura 8).

Figura 7 – Relaxação *spin*-rede pelo processo direto

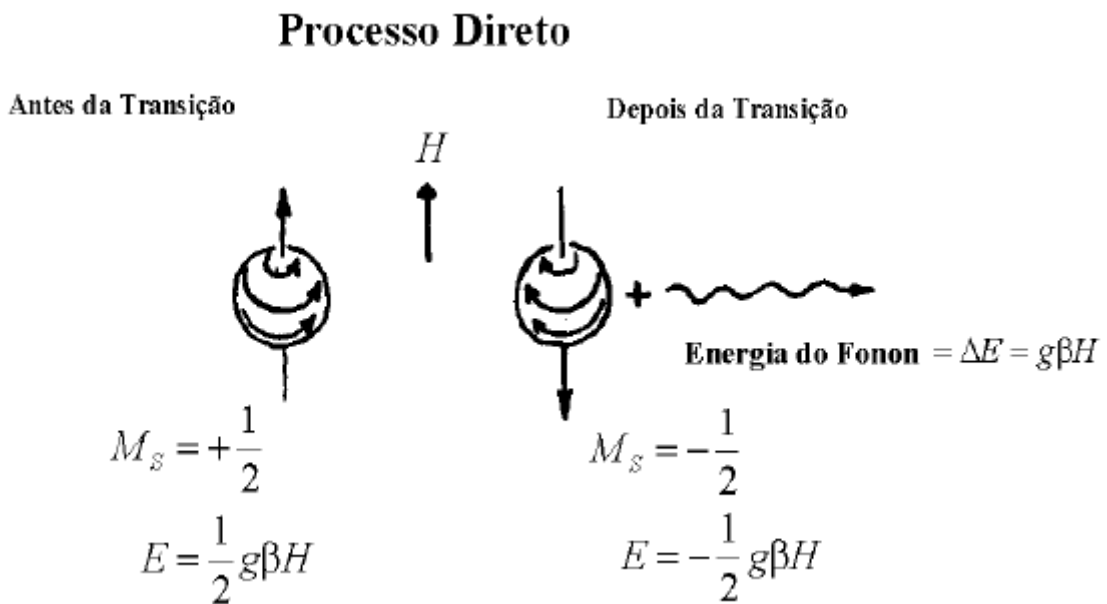
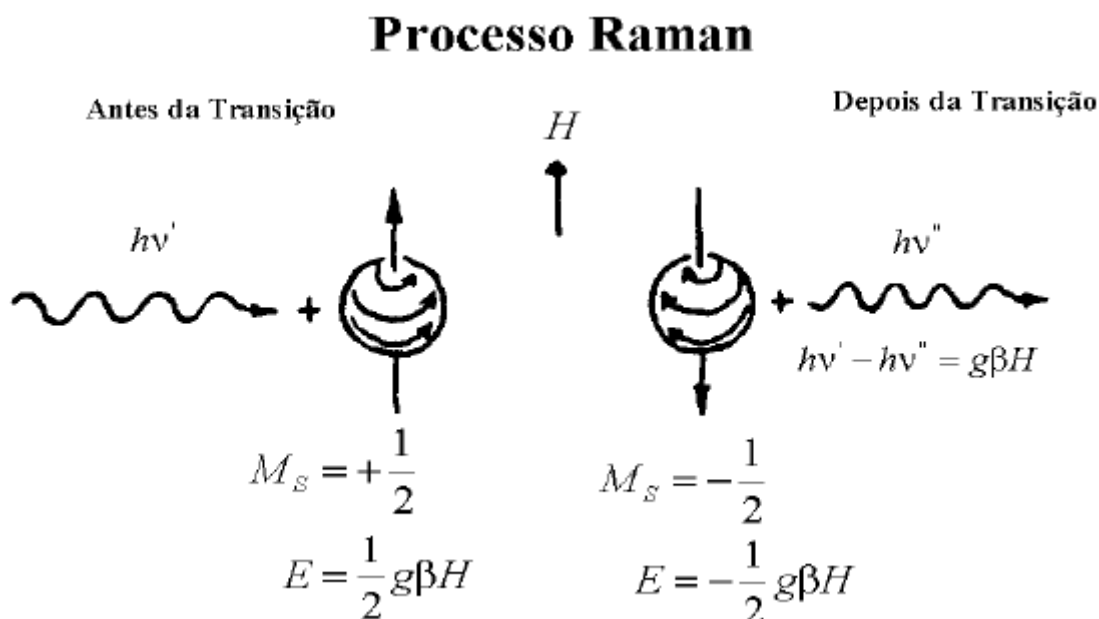


Figura 8 – Relaxação *spin*-rede pelo processo Raman

No processo direto para o sistema de dois níveis, a relaxação ocorre através da transferência de energia de um único *spin* a um modo vibracional único da rede cristalina (criação de um fonon de energia $h\nu'$), que tem essencialmente a mesma frequência e a mesma separação entre os dois níveis (GIORDMAINE et al, 1958).

Quando a relaxação é dada pelo processo direto, T_1 é independente da concentração de *spin*, entretanto, a temperatura e o campo magnético podem ser usados para o estudo ou controle de T_1 . Em sólidos, T_1 é curto, isto é, a relaxação é rápida; e nos líquidos, T_1 é relativamente longo, isto é, a relaxação é lenta.

O tempo de relaxação T_1 é muito importante, pois se é muito curto, as linhas podem ser tão largas que não são observadas; e por outro lado, se T_1 é muito longo, a potência da radiação (sinal de RF) pode ser tão grande que o sinal satura devido as transições induzidas pela radiação, pois ocorrem rapidamente não havendo tempo para que a relaxação seja efetiva.

O processo direto só é importante à baixas temperaturas, inferiores a 4K. Em temperaturas muito baixas o tempo de relaxação T_1 aumenta, tornando com isto a

largura de linha mais estreita, o que leva a um aumento na resolução do espectro de absorção (MCMILLAN, 1975).

Uma linha estreita apresenta uma vantagem adicional, pois como o número total de fótons absorvidos é proporcional à integral da linha de absorção, ou seja, a área determinada pela curva e pela linha de base, a altura da linha aumenta com a diminuição da largura, melhorando a relação sinal-ruído.

Em altas temperaturas, o processo indireto ou processo Raman predomina, um fonon é inelasticamente espalhado como indica a figura 8. O processo Raman consiste na absorção de um fonon de energia $h\nu'$ e na emissão de um segundo fonon $h\nu''$, a energia é conservada e este processo depende fortemente da temperatura (LOW, 1960).

2.2.2 Relaxação *Spin-Spin*

O elétron desemparelhado pode interagir com seus vizinhos. A interação pode ocorrer com outro dipolo magnético que está nas proximidades, esta interação depende da disposição destes vizinhos e da direção do momento de dipolo. A interação dipolo magnética surge da influência do campo magnético de um íon paramagnético no momento de dipolo do íon vizinho, esta interação diminui rapidamente com o aumento da distância entre os átomos. Tais interações não dissipam energia e então não contribuem diretamente para o retorno ao equilíbrio do sistema de *spin*, entretanto, a transição *spin-spin* pode trazer um excesso de energia para uma posição e propiciar transições para a rede (ALGER, 1968).

As interações produzem transições ressonantes equivalentes à mudança de *quanta* entre vizinhos, nestas interações para os *spins* idênticos o tempo de vida é longo, enquanto que para um *spin* individual em um dado estado quântico, esse tempo de vida é curto (ABRAGAM & BLEANEY, 1970).

O tempo de relaxação *spin-spin*, ou T_2 , pode ser determinado de forma aproximada pela equação (YEN et al, 1962):

$$T_2 = \frac{1}{\Delta H \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma} \quad (28)$$

onde ΔH é um valor obtido experimentalmente e γ é a razão giromagnética; assim, quanto mais larga for a linha, menor será o tempo de relaxação *spin-spin*.

2.3 LINHA DE ABSORÇÃO

Formas de linha são determinadas pelo tipo de interação entre o sistema de *spin* e sua vizinhança, enquanto a largura da linha depende da intensidade de interação e do tempo de relaxação (ALGER, 1968).

As linhas características de absorção na espectroscopia de RPE frequentemente se aproximam de uma função Gaussiana ou de uma função Lorentziana (figuras 9 e 10), ou ainda, uma combinação de ambas dependendo do grau de contribuição de quaisquer dos seguintes efeitos:

1. Interação de cada dipolo eletrônico e os demais dipolos eletrônicos e nucleares na amostra é chamada de interação *spin-spin* e dipolo eletrônico com as moléculas diamagnéticas da vizinhança é chamada de interação *spin-rede*
2. Movimentos de vibração, rotação e translação das espécies paramagnéticas e da troca de elétrons;
3. Reações químicas entre as espécies paramagnéticas em um campo magnético estático e um campo magnético oscilante.

Figura 9 – Curva de absorção gaussiana e lorentziana

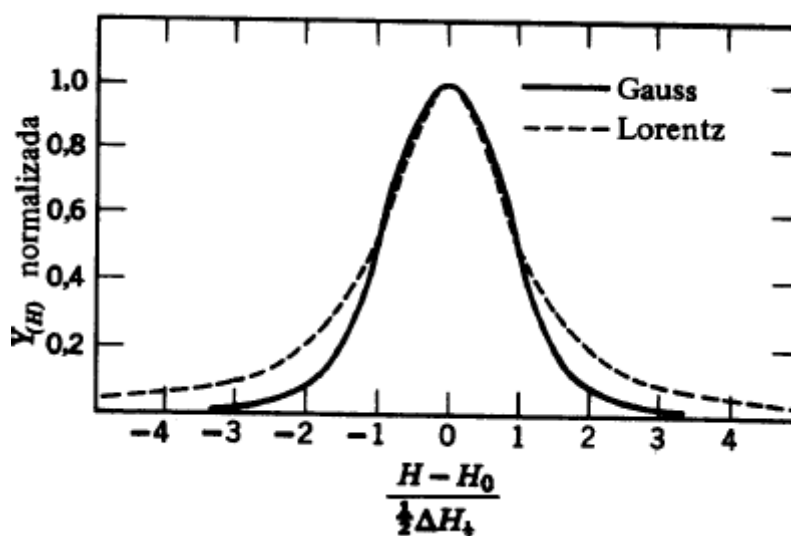
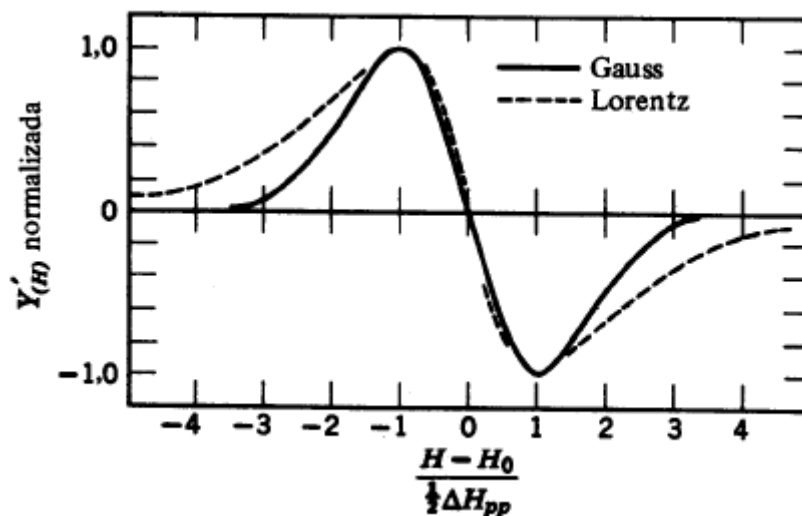


Figura 10 – Primeira derivada da curva de absorção de uma gaussiana e lorentziana



Experimentalmente, a primeira derivada da linha de absorção é registrada na espectroscopia de RPE, e um dos parâmetros obtidos é a largura da linha pico à pico (ΔH_{pp}) que pode ser relacionado a largura com meia altura no pico de absorção ($\Delta H_{\frac{1}{2}}$) através da razão R.

$$R = \frac{\Delta H_{\frac{1}{2}}}{\Delta H_{pp}} \quad (29)$$

A forma típica da linha de absorção (figura 11) e sua primeira derivada (figura 12), mostra o significado dos parâmetros $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ e ΔH_{pp} . A representação toma como variável do eixo horizontal o campo magnético, sendo que a frequência do campo oscilante (campo de microondas) é mantido constante.

Em um sistema homogêneo, onde a relaxação é controlada pelas interações *spin-rede* e a energia absorvida do campo de radiação é distribuída de maneira que o sistema de *spin* mantém o equilíbrio térmico durante todo o processo de ressonância, a teoria prevê que a forma de linha deve ser Lorentziana ($R = 1,72$) (ALGER, 1968).

Em um sistema de *spin* não homogêneo, elétrons individuais se encontram em campos locais diferentes, de maneira que a ressonância não ocorre para todos os *spins* simultaneamente. Se o processo de interação *spin-spin* é lento comparado com a relaxação

para a rede, o sistema de *spin* não alcança o equilíbrio térmico e a curva terá uma forma Gaussiana ($R=1,18$) (ALGER,1968)

Figura 11 – Representação da linha de absorção e $\Delta H_{1/2}$ no espectro de RPE

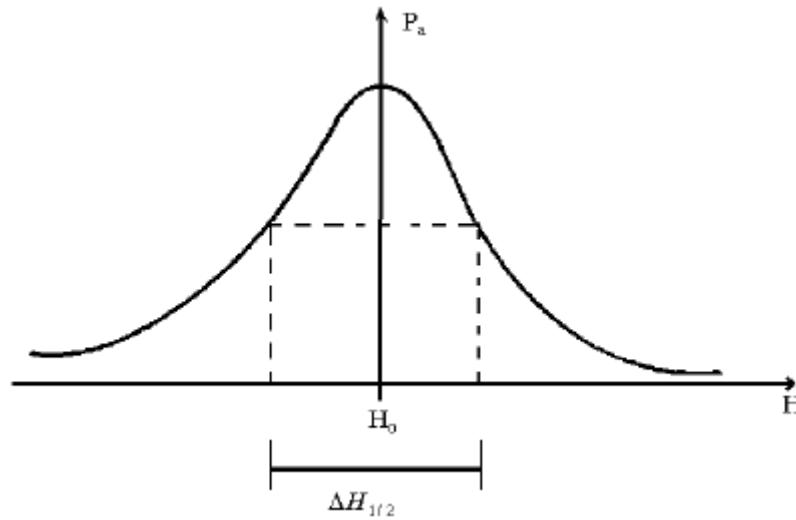
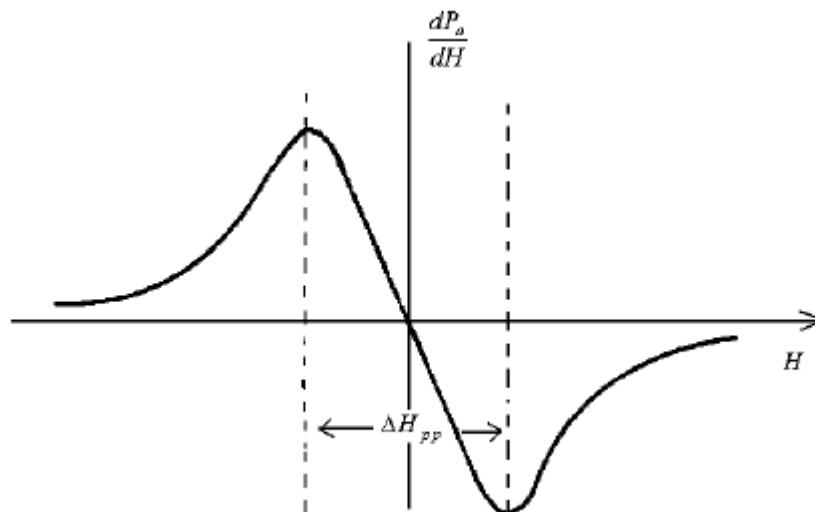


Figura 12 – Representação da 1ª derivada da linha de absorção no espectro de RPE



3 ESPECTRÔMETRO DE RPE

3.1 ESTRUTURA BÁSICA DE UM ESPECTRÔMETRO DE RPE

Na maioria dos espectrômetros de RPE em operação, a fonte de radiação é um oscilador de microondas com válvula Klystron. Esta válvula requer como fonte de alimentação uma tensão de corrente contínua de valor relativamente alto, podendo ser sintonizada eletronicamente ou manualmente. A radiação de microondas é transmitida através de guias de onda com seções retangulares cujas dimensões são da ordem de 3,2 cm.

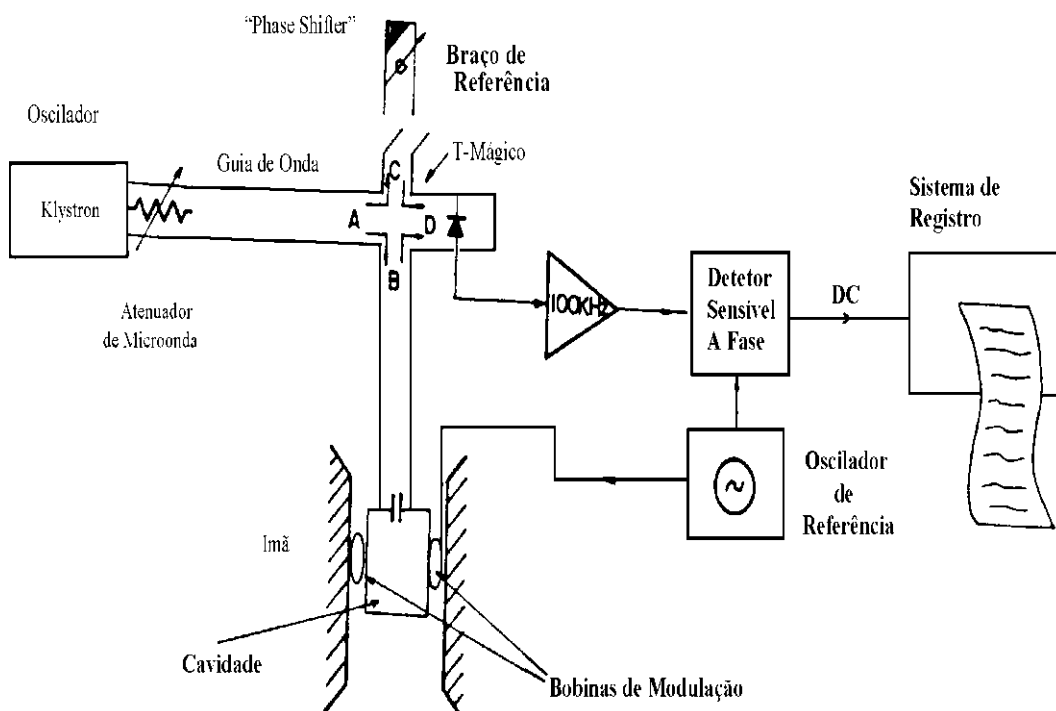
A célula de absorção é uma cavidade ressonante que serve para concentrar a radiação da microonda. A cavidade de microonda mais simples é obtida com uma seção de guia de onda fechada onde o comprimento é determinado pela frequência de radiação.

A quantidade de radiação que penetra na cavidade pode ser controlada por meio de pequena abertura (íris) na parede que liga o guia de onda à cavidade. Para que a condição de ressonância seja atingida, a frequência do oscilador de microonda e a cavidade ressonante devem estar sintonizados.

Basicamente o equipamento é composto pelas seguintes unidades (figura 13) (SARTORI, 1990):

- 1 Eletroímã com fonte de alimentação e sistemas reguladores e de medida do campo magnético.
- 2 Gerador de microondas, em geral um Klystron, com fonte de alimentação e unidade de estabilização de frequência (o atenuador, que controla os níveis de energia no campo de microondas) e potência.
- 3 Ponte de guias de onda incluindo a cavidade ressonante e o dispositivo detetor.
- 4 Sistema de processamento e registro do sinal.
- 5 Dispositivos para medidas em diferentes temperaturas.

Figura 13 – Configuração básica de um espectrômetro de RPE prático



3.2 PRODUÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO

O campo magnético é produzido por eletroímãs capazes de gerar campo suficientemente homogêneo sobre a amostra, sendo possível varrer linearmente o campo de zero a alguns milhares de Gauss, dependendo da aplicação. O campo não só deve ser homogêneo no espaço da amostra, como também constante no tempo, esta homogeneidade é obtida através de peças polares convenientemente adaptadas para cada aplicação.

O espectro decorre da varredura do campo magnético, tornando necessária a existência de um dispositivo que atua de forma automática na velocidade de deslocamento do sistema de registro, de tal forma que exista uma perfeita correspondência entre a posição do espectro registrado e o campo magnético. Este dispositivo deve permitir que o deslocamento do registro no campo, seja feito manualmente para melhor inspeção visual de um determinado ponto do espectro.

3.3 GERADOR DE MICROONDAS

A válvula osciladora Klystron consta de um cátodo aquecido por corrente contínua, um ânodo e um eletrodo refletor. O ânodo é uma cavidade adjacente a uma espécie

de jaula, cujas paredes frente ao cátodo e ao refletor são grades metálicas. A cavidade é formada pelo corpo principal da válvula de modo que o ânodo fica ao potencial de terra. Lateralmente, o ânodo termina em uma janela de material isolante que se acopla ao guia de onda e as dimensões da cavidade determinam o comprimento de onda da frequência fundamental.

Através de um parafuso de sintonia, a frequência de oscilação do Klystron pode ser modificada. É necessário que esta frequência de oscilação e a frequência de ressonância da cavidade estejam constantemente em sintonia. O princípio de funcionamento e características de um Klystron foi relatado por POOLE em 1983.

Para um controle entre a sintonia da cavidade e do klystron, os espectrômetros possuem um sistema de travamento de frequência ou controle automático de frequência (CAF) (GRANT, 1949). O sistema baseia-se na modulação do potencial do refletor do Klystron com um pequeno sinal alternado de alguns kHz. Se a frequência de microondas produzida pelo Klystron não coincide com a frequência de ressonância da cavidade, a modulação aplicada ao refletor dá origem a uma tensão de erro na saída do detetor em fase. Através da polaridade da tensão de erro é possível identificar se o desvio ocorre para cima ou para baixo da frequência de ressonância da cavidade.

Para que o sistema CAF funcione convenientemente, é necessário que o oscilador de microondas opere na mesma frequência que a ressonância da cavidade; para isso o sistema não pode operar livremente pois, tanto o oscilador como a cavidade estão sujeitos a variações.

Este problema pode ser contornado fazendo-se com que a sintonia da cavidade acompanhe os desvios do oscilador ou com que a frequência do oscilador seja ajustada para que a cavidade permaneça sintonizada (POUND, 1974).

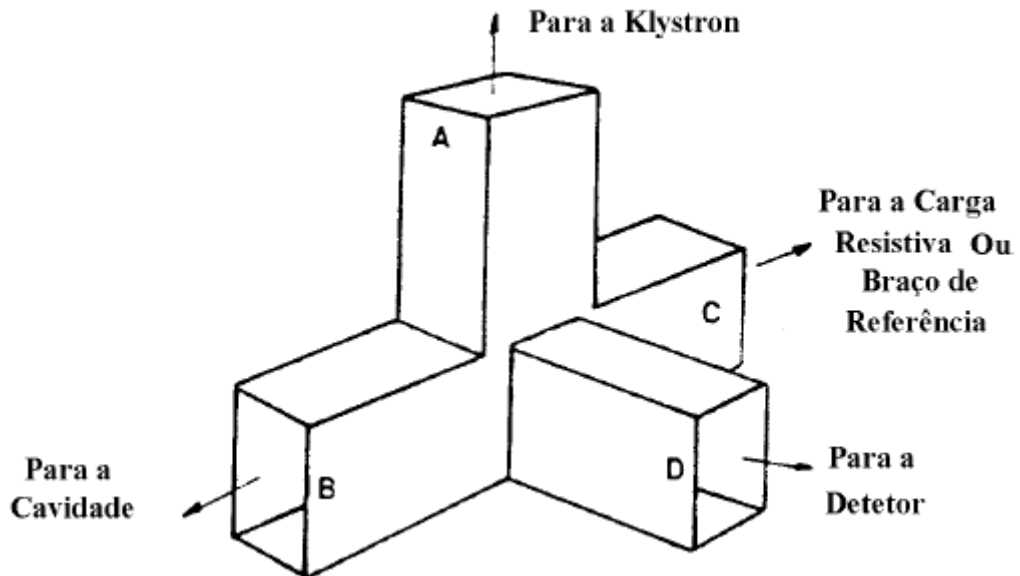
3.4 PONTE DE GUIA DE ONDA

No sistema apresentado para urna espectrômetro de RPE (figura 13) a potencia de microondas gerada pelo Klystron é aplicada a uma estrutura de guias de onda denominada *Híbrido - Tou T-Mágico*

Neste dispositivo (figura 14) a potencia presente na sua entrada (A) se divide entre o braço (B) que vai para a cavidade e o braço de referencia (C); e a potencia refletida destes dois braços se dirige para o detetor (braço D). Se toda potência incidente na cavidade ressonante for absorvida e nenhuma parcela for refletida pelo braço de referência, a potência incidente no detetor será nula.

Quando a amostra presente na cavidade entra em ressonância, por efeito do campo estático e do campo de microondas, aumenta a absorção no braço B destruindo o equilíbrio e enviando potência ao braço D que é sentida no detetor (PAKE, 1962).

Figura 14 – T-Mágico



O "diodo" de microondas não opera eficientemente para correntes próximas de zero, pois esta é uma região de não linearidade, e este inconveniente pode ser controlado, com parte da potência refletida no braço de referência (C) que é conseguida através da dessintonização do *Phase Shifter* colocado neste braço. A corrente de polarização necessária

para o detetor pode também ser obtida sem a utilização do braço de referência (com atenuação da intensidade de sinal) por meio do desacoplamento da cavidade ressonante.

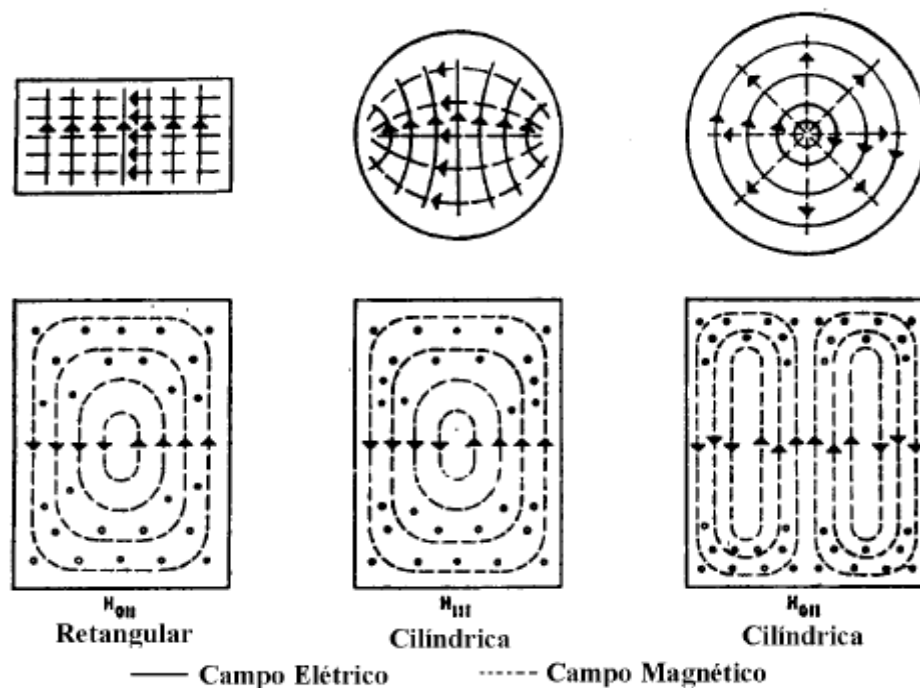
Em um espectrômetro típico, o T-Mágico está ligado ao Klystron através de um isolador e um atenuador. O isolador é um dispositivo de ferrita, onde os sinais de microonda encontram baixa atenuação quando circulam em um sentido e alta atenuação quando circulam em sentido contrário, assim, os sinais refletidos pela ponte são impedidos de retornar ao Klystron, o que pode causar instabilidade nas oscilações. O atenuador consiste de uma peça de material dielétrico de superfície condutora que se introduz no guia de onda para absorver fração da potência gerada pelo Klystron.

3.4.1 CAVIDADE RESSONANTE

As exigências fundamentais para o bom desempenho de uma cavidade ressonante é a sintonia da cavidade na mesma frequência do oscilador, a amostra deve estar situada na região de máximo campo magnético da microonda (ORTON, 1968), e ainda, que não existam na cavidade materiais de forte absorção dielétrica nesta região de campo elétrico, isto é, materiais com perdas dielétricas, tais como a água.

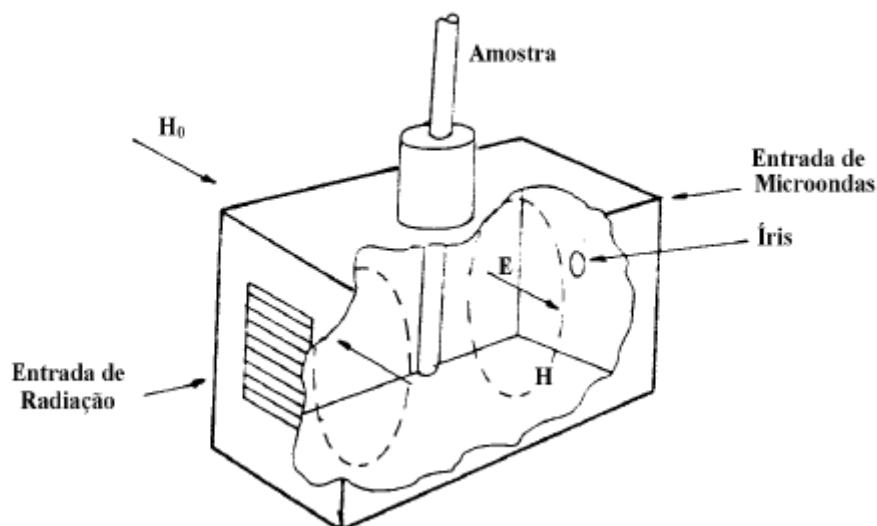
Os formatos mais comuns de cavidades (figura 15), encontradas nos espectrômetros comerciais, são as retangulares e as cilíndricas.

Figura 15 – Campos magnéticos e elétricos das cavidades



O esboço de uma cavidade retangular com linhas estacionárias de campo, elétrico e magnético é a apresentada na figura 16 (SANTORI, 1990)

Figura 16 – Esboço de uma cavidade retangular

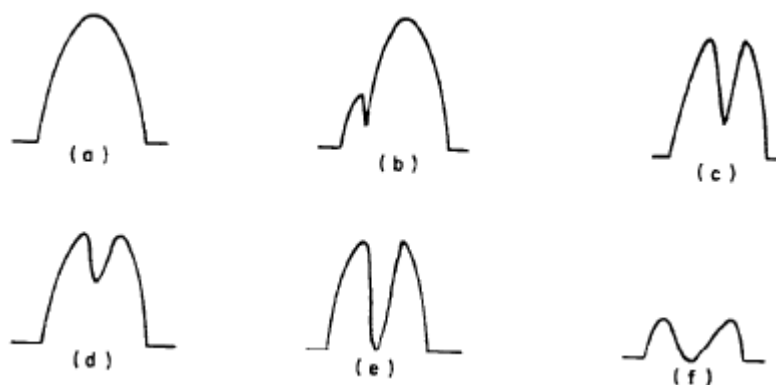


O acoplamento entre o guia de onda e a cavidade é feito através de uma abertura na parede da íris, em algumas cavidades, na parede oposta à íris, existem ranhuras paralelas à direção do campo elétrico que permitem aplicar na amostra alguma forma de radiação eletromagnética, como raios ultra-violeta.

A amostra é introduzida na cavidade por um tubo de modo que sua posição coincida com o máximo de campo magnético da onda estacionária de microondas, dando máxima absorção na ressonância. Estas exigências restringem o tamanho da amostra e se tais precauções não forem tomadas, geralmente torna-se difícil sintonizar a cavidade.

Nos espectrômetros de RPE o oscilador pode ser submetido a duas situações: sintonia e operação. Na condição de sintonia um sinal variável é aplicado ao refletor do Klystron de forma a produzir uma varredura de tensão e conseqüentemente de freqüência, de forma que o modo de operação do oscilador pode ser visto na tela de um osciloscópio. A forma da figura obtida no osciloscópio é importante para um perfeito ajuste de sintonia da cavidade ressonante com o Klystron, essa seqüência de operações para a sintonia da cavidade e ajuste de acoplamento através da observação do modo klystron no osciloscópio é mostrado na figura 17.

Figura 17 – Sequência de ajuste de sintonia e acoplamento



- a) Klystron completamente fora de sintonia;
- b) Detecção da absorção da cavidade, mas o Klystron não está sintonizado corretamente;
- c) Klystron sintonizado;
- d) Cavidade pouco acoplada;
- e) Cavidade acoplada corretamente e
- f) Cavidade sobreacoplada.

3.5 MODULAÇÃO DE CAMPO E SISTEMA DE DETECÇÃO

A sensibilidade do sinal detetado pode ser aumentada utilizando-se o recurso de modulação do campo magnético estático aplicado à amostra, por um sinal alternado de alguns kHz. Isto é realizado pelas bobinas de modulação de campo (bobina de Helmholtz) dispostas externamente à cavidade mas muito próximas a esta, nas quais é aplicado o sinal de 100 kHz. Este sistema de modulação de campo apresenta duas vantagens principais: a primeira refere-se ao ruído que não está próximo de 100 kHz o qual eventualmente poderia aparecer como modulação, melhorando assim, a relação sinal-ruído. Em segundo lugar, o sinal resultante da detecção é AC, o que é muito mais fácil de amplificar do que um sinal DC, produzindo na saída um sinal mais intenso.

O detetor usado neste sistema é um detetor sensível à fase (*Phase - Sensitive Detector* - PSD), também chamado de detetor coerente ou amplificador *lock in*. O detetor sensível à fase opera através da comparação do sinal vindo do detetor da ponte de microondas, com aquele de 100 kHz tomado como referência, proveniente do mesmo

oscilador que originou o sinal de modulação. O oscilador que produz a referência de 100 kHz é preparado de forma que sua saída possa sofrer um ajuste de fase de modo a tornar o sinal observado mais intenso. Como o sinal de modulação, o campo que efetivamente é aplicado à amostra é composto de uma componente constante e uma componente alternada na frequência de modulação (100 kHz), ou seja:

$$H_{ef} = H_0 + H_m \cos \omega_m t \quad (30)$$

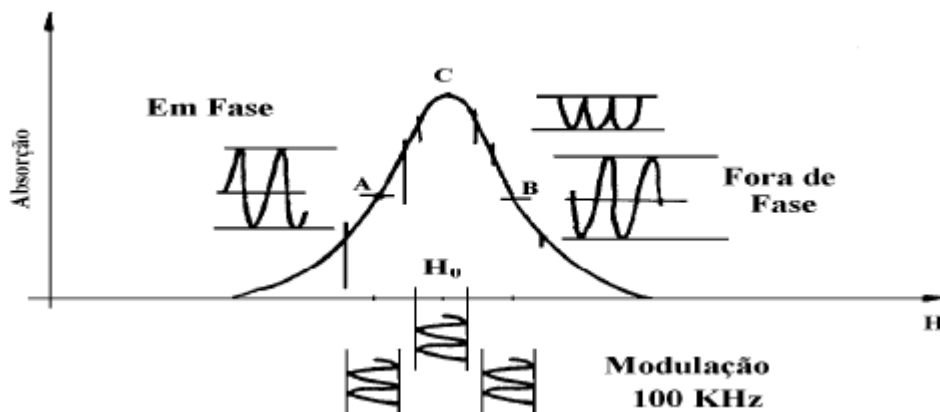
Durante o processo de aquisição de dados, a parte do campo magnético designada como constante é varrida linearmente sobre uma determinada faixa ΔH_0 em torno de H_0 (campo central). Como resultado, o campo efetivo fica:

$$H_{ef} = H_0 + \Delta H_0 + H_m \cos \omega_m t \quad (31)$$

Admitindo-se que a varredura seja suficientemente lenta comparada ao período do sinal modulante, para pequenos deslocamentos de campo ocorrem muitos ciclos de modulação, nestas condições o campo pode ser considerado como efetivamente constante.

O resultado disso é que a modulação resultante é transformada em modulação do sinal de microonda, sendo observada como modulação da absorção da amostra, conforme mostra a figura 18 (POOLE, 1983).

Figura 18 – Representação da modulação de campo na curva de absorção



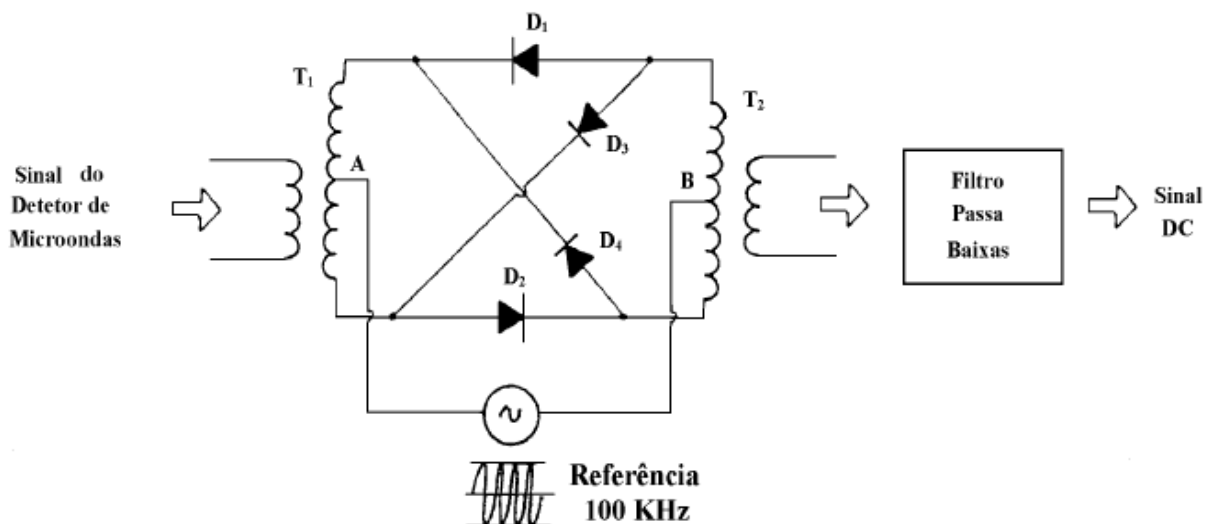
Observa-se para campos inferiores ao da ressonância (região A-C) que a modulação da absorção tem a mesma fase que a modulação de campo e fase oposta para campos maiores que H_0 (região C-B). Na ressonância (ponto C) o sinal aparece como retificação de onda completa, isto é, ponto onde está ocorrendo a mudança da modulação de mesma fase para a fase oposta.

Na saída do detetor de microondas, o sinal recuperado se for decomposto em suas componentes harmônicas, nas regiões AC e CB, o fundamental será a componente de maior amplitude em torno do ponto C. Supondo que o detetor opere em uma região linear (corrente X tensão), as amplitudes e fases das harmônicas que compõem o sinal demodulado, dependerão em cada ponto, fundamentalmente da forma da curva de absorção.

3.6 DETETOR SENSÍVEL À FASE

O circuito de um detetor sensível à fase é mostrado na figura 19.

Figura 19 – Circuito de um detetor sensível à fase

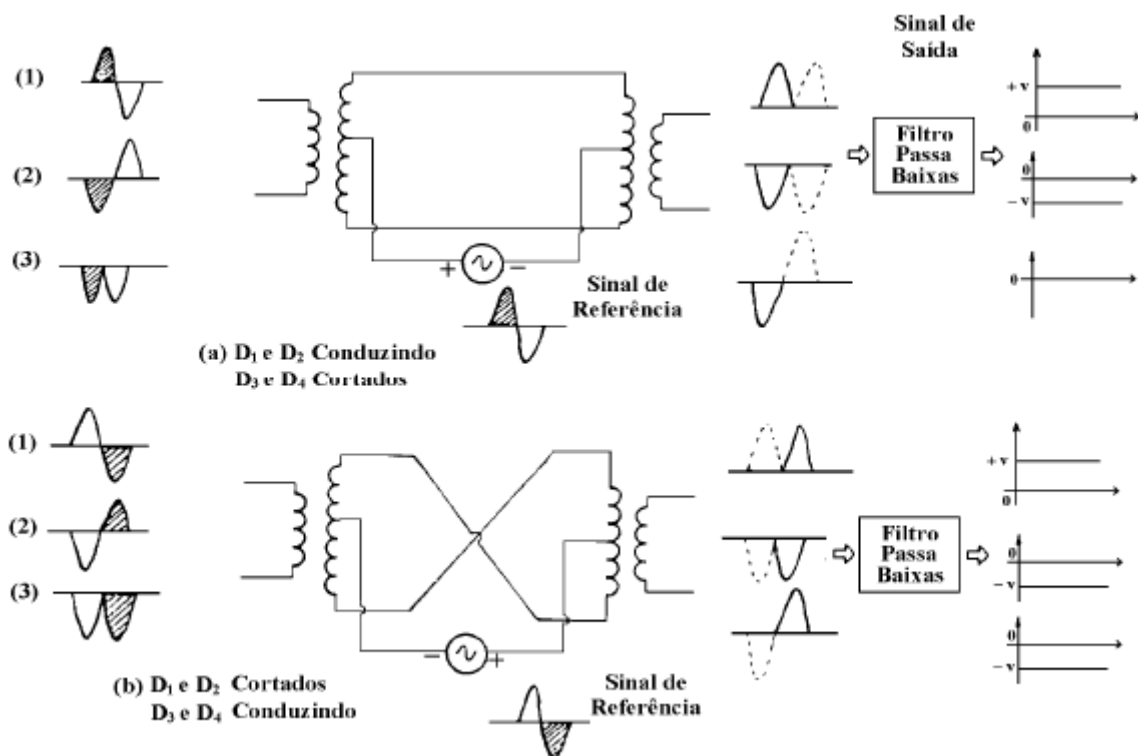


O oscilador de referência aplicado entre os pontos *A* e *B*, atua como sinal de chaveamento dos diodos D_1 , D_2 , D_3 e D_4 , sendo portanto suficientemente mais intenso que aqueles que aparecem no secundário de T_1 , os diodos estão dispostos de forma que, ora

conduzem D_1-D_2 e D_3-D_4 estão cortados, ora conduzem D_3-D_4 ficando cortados D_1-D_2 .

As duas condições possíveis de condução dos diodos e as possibilidades de defasagem que podem ocorrer entre o sinal de entrada e aquele do oscilador de referência estão representados na figura 20. Admite-se que os diodos em condução apresentam resistência nula e aqueles cortados com resistência infinita.

Figura 20 – Princípio de funcionamento do detetor sensível à fase



As áreas hachuradas dos sinais de entrada e de referência correspondem aos semiciclos considerados. Na situação (a) o sinal de entrada 1 (região A-C da figura 18) está em fase com o sinal de referência, na saída do filtro passa baixas é apresentado por um nível DC positivo; para o sinal de entrada 2 (região C-B da figura 18) está defasado em 180° em relação ao sinal de referência, então a saída do filtro passa baixas apresenta um nível DC negativo e para o sinal de entrada 3 (região C na figura 18) o filtro passa baixas apresenta valor nulo. Ocorre da mesma maneira na situação (b) para todos os três sinais de entrada correspondentes.

O resultado da soma desses três sinais 1, 2 e 3 em ambas situações, após a saída do filtro passa baixas, é a primeira derivada do espectro de absorção, o qual é registrado pelo equipamento de RPE.

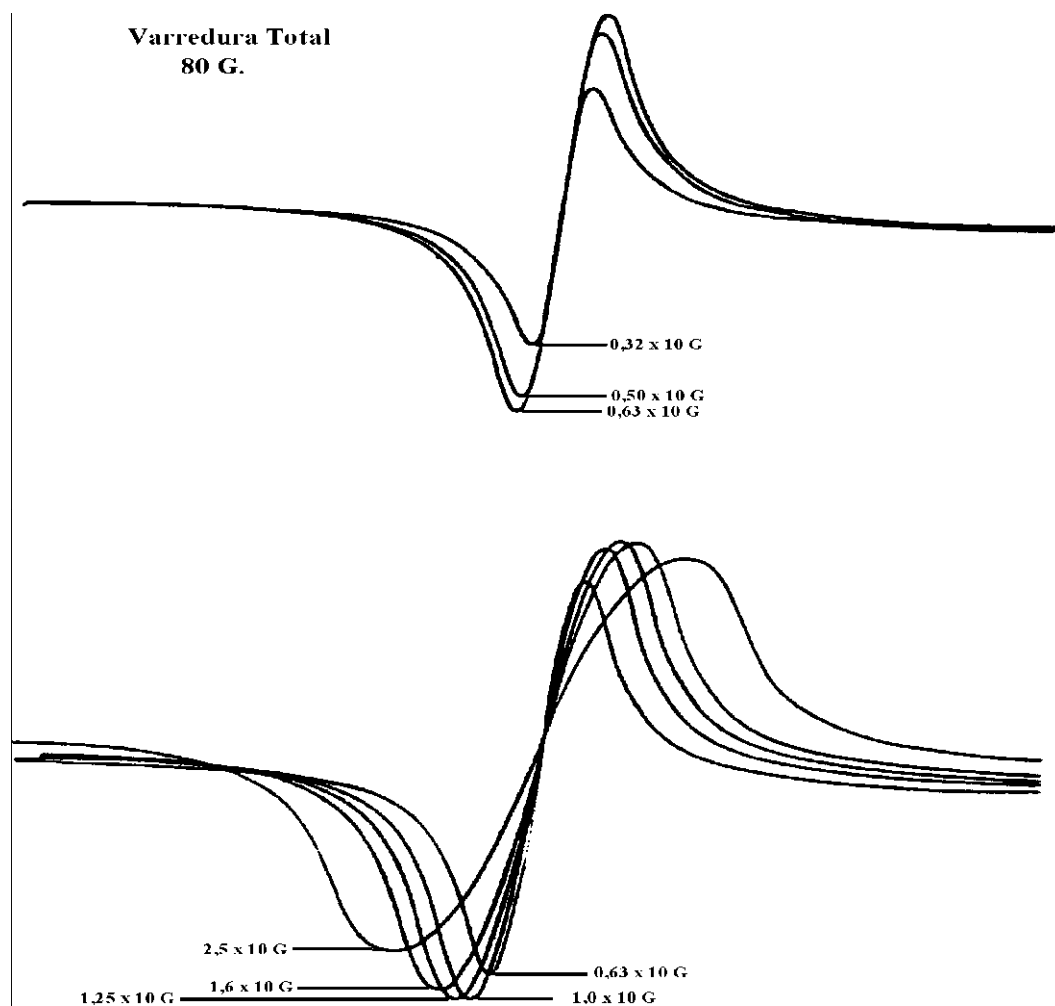
3.7 AMPLITUDE DE MODULAÇÃO NA LARGURA DE LINHA

A saída do detetor sensível a fase é capaz de identificar o sinal da derivada da curva de absorção, mas a saída deste é apenas uma curva de absorção que se aproxima da derivada real.

Rigorosamente a curva da derivada é sempre aproximada, pois para que a detecção seja linear o campo magnético deve ser varrido somente em uma pequena parte da linha de absorção, isto é, a amplitude de modulação de 100 kHz deve ser pequena comparada à largura de linha.

Porém, se a modulação não for menor do que à largura da linha, pode ocorrer a distorção na forma de linha observada, como o alargamento de linha mostrado na figura 21 (KNOWLES et al., 1976), porém o ajuste da amplitude de modulação deve ser feita de forma a acarretar aumentos proporcionais na amplitude do sinal detetor sem ocorrer deformações na forma da linha observada. A amplitude de modulação não pode ser muito pequena para não comprometer a relação sinal-ruído.

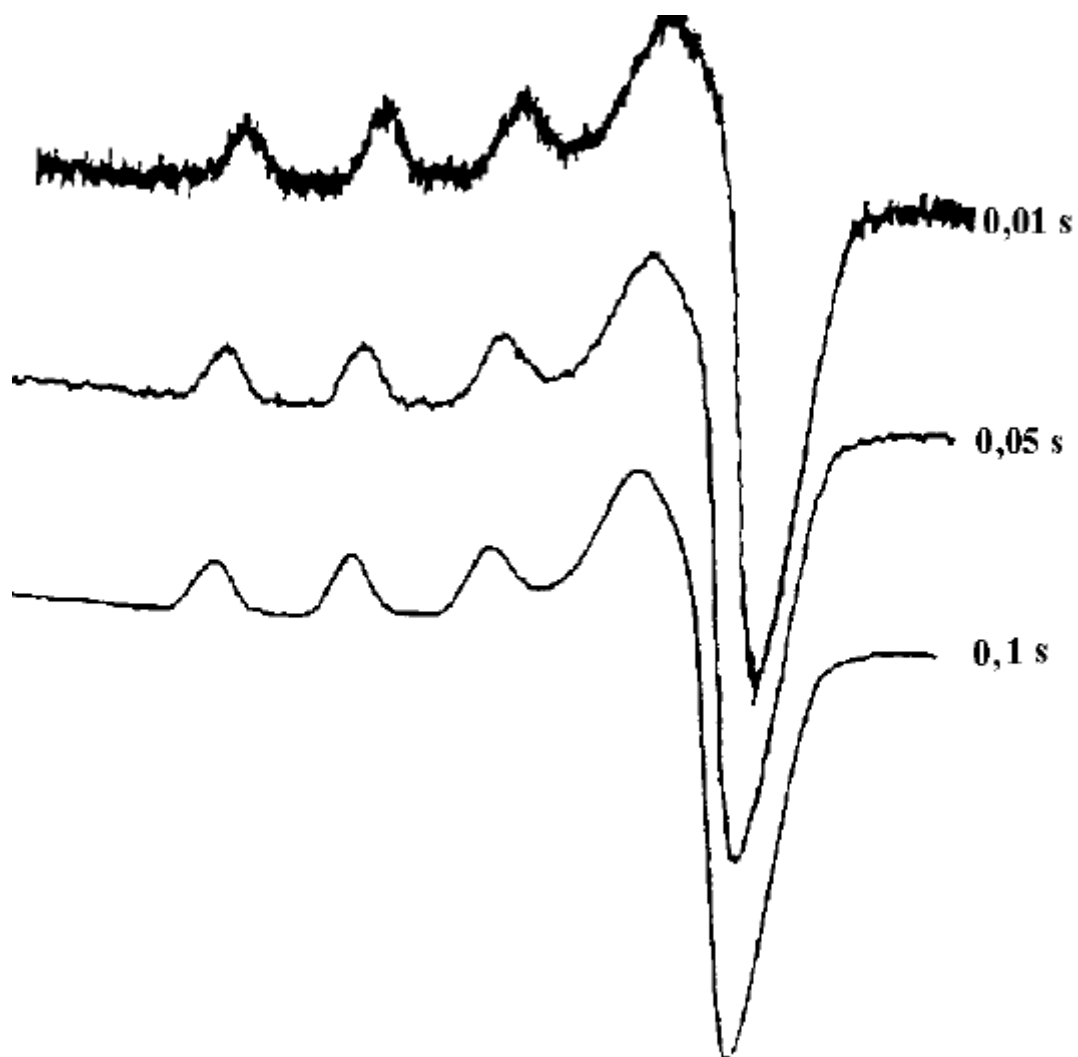
Figura 21 – Efeito do aumento da amplitude de modulação



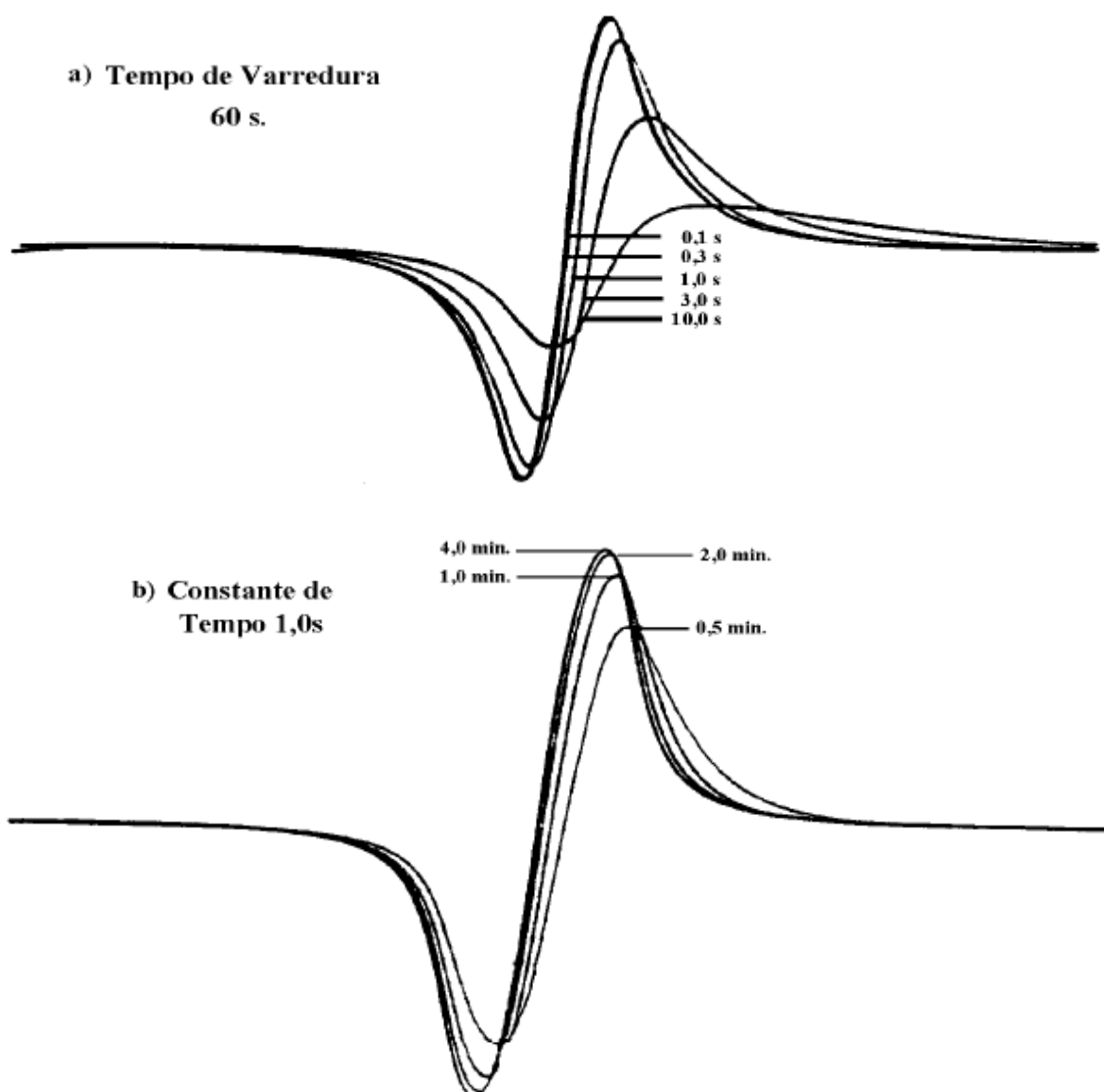
3.8 CONSTANTE DE TEMPO E RELAÇÃO SINAL-RUÍDO

A maioria dos espectrômetros possuem detetores sensíveis à fase com filtro constante de tempo variável, que é uma medida do tempo de resposta do detetor sensível à fase às variações do sinal de entrada. Isto permite que transições muito rápidas do sinal de entrada, em geral ruído superposto ao sinal, sejam "suavizadas", este recurso pode ser utilizado para melhorar a relação sinal-ruído (figura 22) (KNOWLES et al, 1976).

Figura 22 – Espectros de RPE para diferentes constantes de tempo



A constante de tempo também deve ser convenientemente escolhida para não distorcer o sinal observado. A figura 23 (a) (KNOWLES et al., 1976) mostra espectros de RPE onde ocorre variação da constante de tempo e o campo magnético é mantido fixo. Na outra situação (figura 23 (b) (KNOWLES et al., 1976)) a constante de tempo é mantida fixa e quem varia é o tempo de varredura.

Figura 23 – Variação da constante de tempo e do tempo de varredura

Observa-se claramente que os dois efeitos são complementares, para se obter uma forma de linha não distorcida a constante de tempo deve ser muito menor que o tempo gasto para varrer a linha. Há portanto, um compromisso entre esses dois parâmetros que devem ser combinados adequadamente para que a resposta seja otimizada sem distorção no espectro apresentado.

4 PETRÓLEO

O petróleo é uma substância oleosa menos densa que a água, constituída pela mistura de milhares de compostos orgânicos, formados pela combinação de átomos de carbono e hidrogênio, são longas cadeias parafínicas abertas, cicloparafínicas e anéis aromáticos, muitas vezes combinados em complexos orgânicos variados. Petróleo (betume líquido) apresenta-se sob a forma fluída ou semi-sólida (viscosa) de consistência semelhante à das 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).

4.1 ORIGEM

Durante muito tempo discutiu-se a origem do petróleo em teorias orgânicas (de origem animal ou vegetal) e inorgânica. Estudos revelaram que a origem reside na matéria orgânica depositada com lama e areia no fundo da água, com o tempo, a transformação da matéria é processada nas camadas geradoras por intermédio de reações químicas, bacteriológicas, pressão das camadas sobrepostas e ação do calor, tais fatores provocam a destilação da matéria orgânica para formar o petróleo.

Para que o petróleo seja gerado, é necessário que os restos dos organismos forneçam à rocha matéria constituída por restos de vegetais, pólenes, esporos, fungos, algas e outros vegetais de *habitat* planctônico. Deste total de matéria orgânica, apenas cerca de 2% a 5% são transformados em óleos produzidos sob determinadas condições físico-químicas, devido a grande imobilidade do petróleo e do gás, a migração destes da rocha geradora, ocorre difundindo-se pelas rochas permeáveis e acumulando-se em rochas porosas como arenitos e calcários (LEINZ & ESTANISLANDO, 1975).

A parcela de petróleo que migra é muito pequena, de 1% a 8%, o restante permanece na rocha geradora, deste óleo migrado para a rocha armazenadora é possível extrair no máximo 40%, o restante fica preso entre os interstícios dos grãos.

Outro aspecto importante na geração do petróleo, é a temperatura, a qual é responsável pela maturação dos hidrocarbonetos contidos no interior das rochas.

A temperatura ideal para a maturação é entre 60 e 140° C, nessa região a rocha é chamada de zona madura e entre os componentes dos hidrocarbonetos estão os gases

leves como o etano ($C_2 H_6$) e butano ($C_4 H_{10}$), a gasolina, o querosene, hidrocarbonetos pesados e ainda compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio. Quando a temperatura no interior das rochas se encontrar entre 20 e 60° C a zona é imatura, tais como metano (CH_4) e outros compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio. Mas, se a temperatura for muito elevada, atingindo valores superiores a 140° C, não se obterá óleo, pois haverá o craqueamento das moléculas dos hidrocarbonetos pesados, restando apenas gás metano.

4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os componentes do óleo bruto podem ser classificados de forma aproximada em hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos.

Os hidrocarbonetos saturados (constituídos de alcanos) são os mais abundantes dos principais constituintes do petróleo, com exceção aos óleos degradados, que podem ter perdido parcialmente ou até mesmo completamente seus alcanos, e ainda, alguns óleos imaturos ricos em constituintes pesados e nafteno-aromáticos. A distribuição de hidrocarbonetos saturados no petróleo é basicamente (TISSOT & WELTRE, 1984):

1. óleos que possuem 60% de hidrocarbonetos saturados na sua forma bruta, são chamados de óleos naftênico-parafínicos;
2. óleos com 40 — 50% de hidrocarbonetos insaturados, são conhecidos como óleos aromáticos;
3. óleos com somente 20 — 25% de hidrocarbonetos saturados representam os óleos pesados que sofreram degradação, isto é, óleos que perderam grande quantidade de seus alcanos.

Aromáticos e hidrocarbonetos nafteno-aromáticos é o segundo grupo mais importante dos constituintes do petróleo. Para 87% dos óleos, a quantidade destes componentes varia de 20 a 45% (em peso) da fração com ponto de ebulição acima de 210° C.

Somente 10% dos óleos contém menos do que 20% de aromáticos e apenas 3% dos óleos contém mais do que 45% de aromáticos ou nafteno-aromáticos.

Resinas e asfaltenos são frações de alto peso molecular que contém átomos de N, S e O, usualmente alcançam de 0 a 40% nos óleos brutos, dependendo do tipo genético e maturação térmica. Seu volume é geralmente maior em petróleo imaturo de regiões rasas e diminui com aumento da profundidade.

Nos óleos pesados, resultante da alteração por atividade microbiana, lavagem por água e oxidação, o conteúdo de asfaltenos atinge limites de 25 a 60%, devido a eliminação ou degradação de hidrocarbonetos leves.

Na fração asfáltica o petróleo apresenta quantidade mensurável de metais na forma de compostos como as metalo-porfirinas (DICKSON & PETRAKIS, 1972). A composição e características do petróleo árabe e colombiano estão listadas nas tabelas (1 e 2).

Tabela 1 – Composição e características de petróleo tipicamente árabe

Densidade	0,85
Teor de Enxofre (% peso)	1,63
Índice de Acidez (mgKOH/g)	0,08
Asfalteno (% peso)	1,10
Vanádio (mg/Kg)	14,0
Níquel (mg/Kg)	3,50
Ferro (mg/Kg)	–

Tabela 2 – Composição e características de petróleo tipicamente colombiano

Densidade	0,87
Teor de Enxofre (% peso)	0,53
Índice de Acidez (mgKOH/g)	0,23
Asfalteno (% peso)	3,67
Vanádio (mg/Kg)	24,0
Níquel (mg/Kg)	40,0
Ferro (mg/Kg)	2,0

4.3 TIPOS

Os óleos são classificados quimicamente segundo a natureza do resíduo da destilação ou concentração da base:

1. parafínico - quando a base é formada predominante por moléculas de tipo C_nH_{2n+2} (alcanos), chegando até 90%;
2. asfáltico - quando predominam os hidrocarbonetos de alto peso molecular e quando craqueados, produzem grande quantidade de óleo combustível e de asfalto (substância resinosa). O resíduo é duro, e em vez de fundir-se, ele cresce, tomando a aparência de coque;
3. naftênico ou cicloparafínico - no caso de predominarem moléculas cíclicas saturadas, além dos alcanos existem até 15 ou 20% de naftenos. O número de átomos de carbono pode ultrapassar de 30, sendo mais frequentes as moléculas de 5 a 6 carbonos, caracterizam-se pelo alto ponto de ebulição;
4. aromático - é uma base não muito comum, existe 25 ou 30% de hidrocarbonetos aromáticos (ou benzênicos), onde predominam derivados dos compostos de cadeia insaturada. Embora seja uma base rara, existe em pequena quantidade em quase todos os óleos.

As diferentes concentrações de constituintes de petróleo determinam as propriedades físico-química dos óleos, que são alguns dos parâmetros utilizados para sua classificação comercial. Conhecer as características é de fundamental importância para se saber a qualidade, os rendimentos, a quantidade de impurezas e o seu comportamento no ambiente quando derramado.

4.4 ASFALTENOS

Os asfaltenos são frações pesadas do petróleo cru e têm sido alvo de muitas investigações durante os últimos anos, pois frequentemente tendem a flocular e precipitar causando graves problemas durante a produção e o refino de petróleo (MONTANARI et al, 1998).

Por definição, asfalteno é a parte insolúvel do petróleo depois da adição de solvente do tipo n-alcano numa proporção em volume de 1 (petróleo) :40(solvente) (MITRAKIRTLEY et al, 1993). Esta fração 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 (SCOTTI & MONTANARI, 1998).

A estrutura da fração asfáltica tem sido investigada usando muitas técnicas, tais como difração de raio X, ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia no infravermelho (YEN et al, 1962). A fração asfáltica de petróleo é composta por uma distribuição diferenciada de muitas moléculas de complexos aromáticos cercadas e/ou vinculadas a cadeias alifáticas e a heteroátomos. Estas moléculas diferenciam significativamente entre si nas suas características químicas, como peso molecular, aromaticidade, substituição no anel, grupos funcionais, heteroátomos e metais.

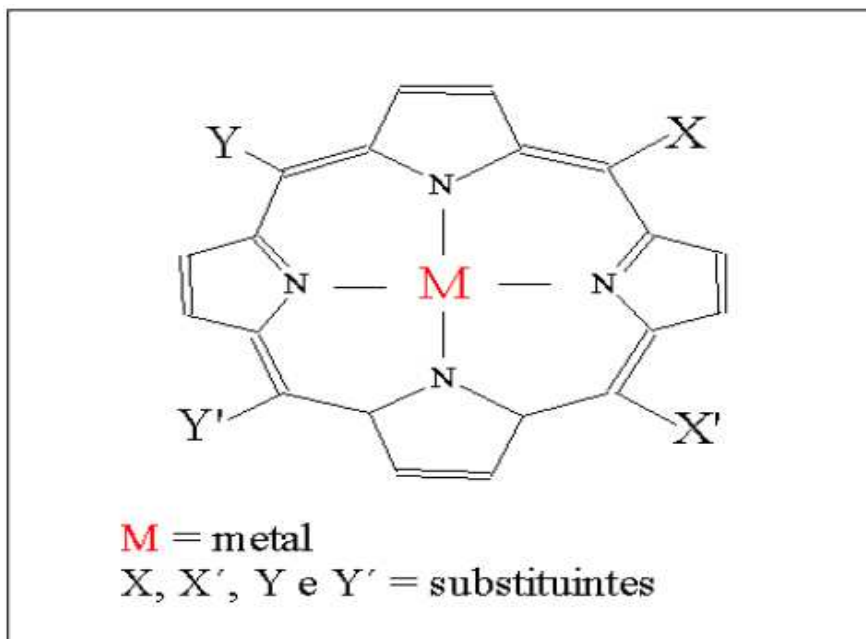
4.5 COMPLEXOS ORGANO-METÁLICOS

Petróleo bruto, compostos destilados de óleos pesados e resíduos contém traços de metais como ferro, níquel, cobre e vanádio. Vanádio e níquel são conhecidos por estarem combinados na forma de complexos porfirínicos. Complexos porfirínicos apresentam absorção de radiação eletromagnética à partir de 570 nm (GRIGSBY & GREEN, 1997).

SARACENO et al (1961), estabeleceram que quase todos os átomos de vanádio em petróleo existem no estado de oxidação +4 na forma de complexo organometálico, sendo de forma aproximada 50% porfirinas e 50% de outros complexos não-porfirínicos.

Os metais em petróleo quase sempre estão complexados em núcleos porfirínicos, comportando-se como substituintes nos complexos. A estrutura de uma metalo-porfirina encontra-se representada na figura 24.

Figura 24 – Estrutura molecular das metalo-porfirinas



4.6 RADICAIS LIVRES

Radical livre corresponde a toda molécula que possui um elétron desemparelhado em sua órbita externa. Este elétron favorece a recepção de outras moléculas, tornando os radicais extremamente reativos (inclusive com moléculas orgânicas) e altamente instáveis, capazes de grandes alterações químicas em tempo muito curto. Possuem vida média de milésimos de segundo, podendo tornar-se estáveis através de reações.

A natureza dos radicais livres presentes em asfaltenos foi sugerida por comparação utilizando-se compostos puros (YEN et al, 1962). Demonstrou-se que os valores do parâmetro g para os radicais em asfaltenos correspondem a certos tipos de radicais neutros de carbono e nitrogênio. Radicais de enxofre possuem valores de $g \sim 2,0080$, e são maiores do que os encontrados normalmente em asfaltenos (BIELSKI & GEBICKI, 1967).

Não é possível definir com precisão a natureza química de radicais em asfaltenos, mas nota-se os diferentes heteroátomos no sistema π deslocalizado. Em um sistema π deslocalizado, o elétron desemparelhado percorre átomos diferentes, assim, o aumento na quantidade de heteroátomos provoca aumento no valor de g .

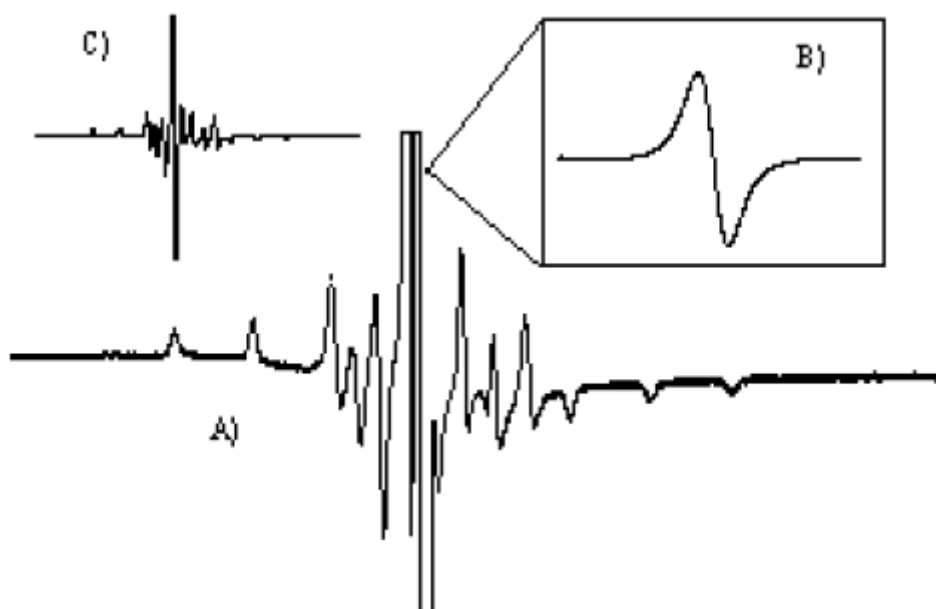
Os radicais livres associados com o sistema π deslocalizado pode ser estudado por espectroscopia de RPE, pesquisando as características molecular e estrutural dos

asfaltenos devido a influência do meio nas propriedades paramagnéticas do radical (MONTANARI et al, 1998).

4.6.1 Estudo por RPE

O espectro de RPE para petróleo brasileiro (figura 25) (GUEDES et al 2001) apresenta linhas de interação hiperfina (*A*) onde superpõem-se linhas pertencentes aos eixos paralelo e perpendiculares, que auxiliam na identificação dos complexos porfirínicos de vanádio no óleo bruto.

Figura 25 – Espectro de RPE para petróleo brasileiro



Os eixos compõem o parâmetro g (fator espectroscópico) nas direções \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} . A direção \hat{z} foi tomada como paralela ao campo magnético, ao passo que \hat{x} e \hat{y} são perpendiculares. Para cada parâmetro da “hamiltoniana de *spin*” têm-se dois eixos perpendiculares e um paralelo. O mesmo se aplica ao parâmetro A (interação hiperfina).

O sinal ao centro do conjunto de linhas, foi colocado em destaque na figura 25 (b) e corresponde a radicais livres presentes na fração asfaltenica de óleos brutos. O espectro, na figura 25 (c), corresponde a espécie paramagnética vanadila $V0^{2+}$, sempre

presente em petróleo bruto, originando oito linhas paralelas e oito linhas perpendiculares no espectro.

Espectros de RPE de petróleo apresentam linhas de ressonância, sendo a intermediária e mais intensa, correspondente a radicais livres orgânicos (SARACENO et al, 1961), que estão associados com o sistema π deslocalizado, estabilizados por meio de ressonância em centros poliaromáticos (MALHOTRA & BUCKMASTER, 1985).

Radicais livres orgânicos são espécies químicas que apresentam um elétron desemparelhado; em muitos desses radicais, os elétrons estão livres para mover-se por toda a estrutura molecular e com isto interagir com muitos momentos nucleares, apresentando interação super-hiperfina (BUNCE, 1987). Para os casos mais simples de um elétron desemparelhado localizado e não interagente com nenhum núcleo, a *hamiltoniana* de *spin* deste elétron é dada por:

$$\vec{\mathcal{H}} = \beta \vec{H} \bar{g} \vec{S} \quad (32)$$

onde

- $\vec{\mathcal{H}}$ = operador Hamiltoniana;
- β = magneton de Bohr;
- \vec{S} = campo magnético externo;
- \bar{g} = fator espectroscópico, neste caso isotrópico.

O fator espectroscópico é um parâmetro experimental adimensional que caracteriza a espécie química. O fator g é sensível ao ambiente químico do elétron desemparelhado, que não é considerado uma componente pura, mas reflete a natureza da mistura dos radicais (MONTANARI et al, 1998). O fator g para o elétron livre é estimado 2,0023. Se o elétron possui um valor superior ou inferior à 2,0023 indica que há uma interação entre o elétron desemparelhado e a sua vizinhança.

Hamiltoniana de *spin* é usada para descrever os resultados experimentais (LOW, 1960). S é o valor que representa o número de níveis de energia observado $(2S + 1)$ (PAKE, 1962), por isto, o radical livre orgânico dá origem a uma única linha correspondente à transição entre os níveis $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$ do *spin* do elétron.

4.7 INTEMPERISMO FÍSICO

Os processos de degradação sofridos pelo petróleo exposto ao ambiente dependem de uma série de processos físicos, químicos e biológicos denominados de intemperismo (NICODEM et al, 1997). Mudanças físicas sofridas pelo óleo em um derramamento são: evaporação, difusão, emulsificação e dissolução.

Quando petróleo é derramado em águas naturais, a ação dos ventos e das ondas (no caso do mar) misturam e dispersam o óleo na água, ocorrem emulsões de água em óleo que podem conter até 90% de água tornando-se extremamente estáveis (THINGSTAD & Pengerud, 1983). Estas emulsões são denominadas, devido a sua aparência, "*mousse* de chocolate" e aumentam o volume e a viscosidade do óleo derramado, tornando a remoção mecânica do óleo sobre a superfície da água bem mais difícil. O *mousse* é aderente, aumentando o impacto sobre a flora e a fauna. A alta viscosidade impede a degradação microbiológica, mas torna a penetração do óleo nos sedimentos mais difícil (SEYMOUR & GEYER, 1992).

A formação do *mousse* depende do tipo de óleo e só se inicia depois de algumas horas do derramamento, como resultado do intemperismo. A capacidade do petróleo não sofrer intemperismo para formar emulsões água-óleo depende da concentração de asfaltenos e do alto peso molecular destes, que aumenta sob irradiação (THOMINETTE & VERDU, 1984).

A fração asfáltica do óleo pode aumentar, em relação as demais frações com a irradiação, assim, processos fotoquímicos também podem estar envolvidos na formação do *mousse*. Embora as transformações fotoquímicas sejam lentas, a oxidação dos produtos afetam a viscosidade, a formação e a estabilização do *mousse*, interferindo até mesmo no processo de degradação microbiológica do óleo bruto (NICODEM et al, 1997).

4.8 SOLUBILIDADE EM ÁGUA

Óleo bruto contém poucos componentes de baixo ponto de ebulição e possui alta viscosidade, ainda assim, uma pequena parcela se dissolve em água (KLEIN & PILPEL, 1974).

Produtos refinados, tais como gasolina, óleo combustíveis, são mais solúveis em água, esta solubilidade se deve a componentes de baixo peso molecular, tais

como a fração aromática monocíclica, esses compostos de baixo peso molecular tem elevada capacidade de volatilizar e são rapidamente perdidos para a atmosfera.

A irradiação do filme de petróleo por iluminação solar ou artificial aumenta a solubilidade do óleo em água afetando a biodegradação e permitindo a fotodegradação em fase água (SCHIER & GOMING, 1976). A oxidação fotoquímica de petróleo e de seus produtos derivados é um processo importante na transferência de material orgânico da fase óleo para a fase água, mas é ainda um mecanismo pouco conhecido (NICODEM et al, 2001).

4.9 FOTODEGRADAÇÃO

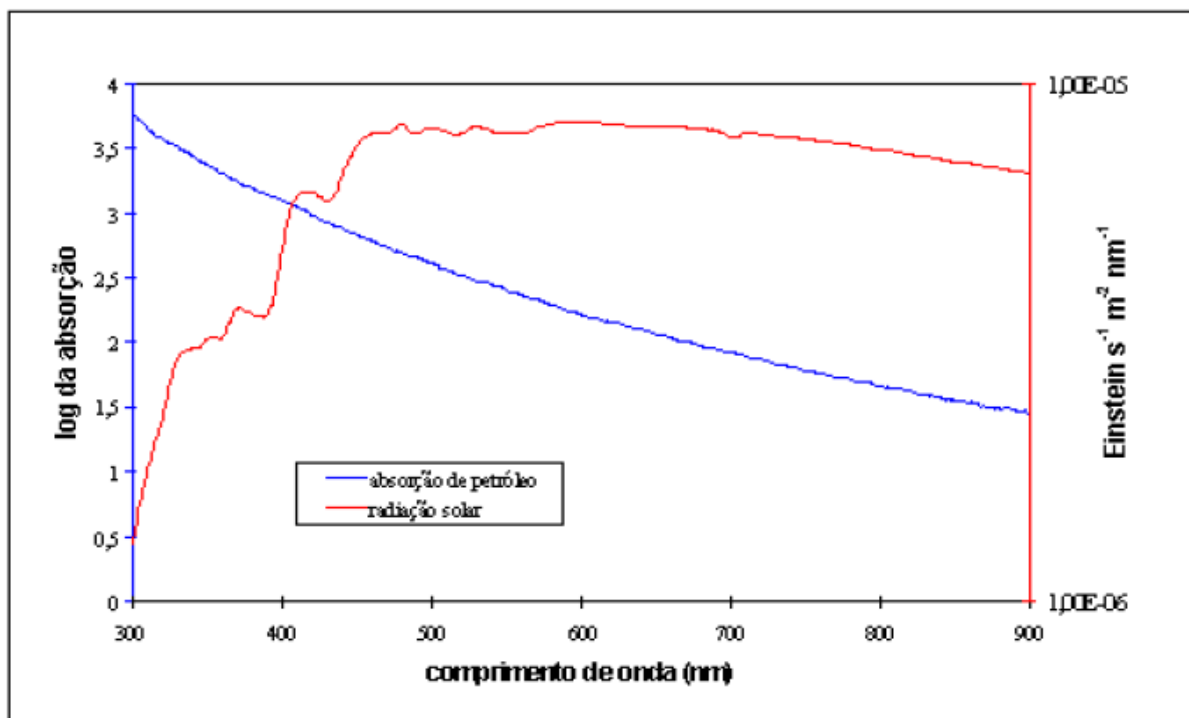
Os resultados do intemperismo de petróleo são razoavelmente conhecidos em decorrência de análises ambientais, mas os processos pelos quais procedem estas alterações não estão bem definidos.

As transformações biológicas dependem da natureza do óleo, que está constantemente mudando, da temperatura e do aproveitamento dos nutrientes (as ligações de nitrogênio, enxofre, fósforo e outros) bem como a população da microflora e da fauna.

Quando ocorre um derrame de petróleo, três mecanismos são propostos para atuar na remoção de hidrocarbonetos: a evaporação seguida de fotooxidação no ar, usada para compostos voláteis de baixo peso molecular, processos de consumo biológico e degradação fotoquímica que são usados para os componentes não voláteis (NICODEM et al, 1997).

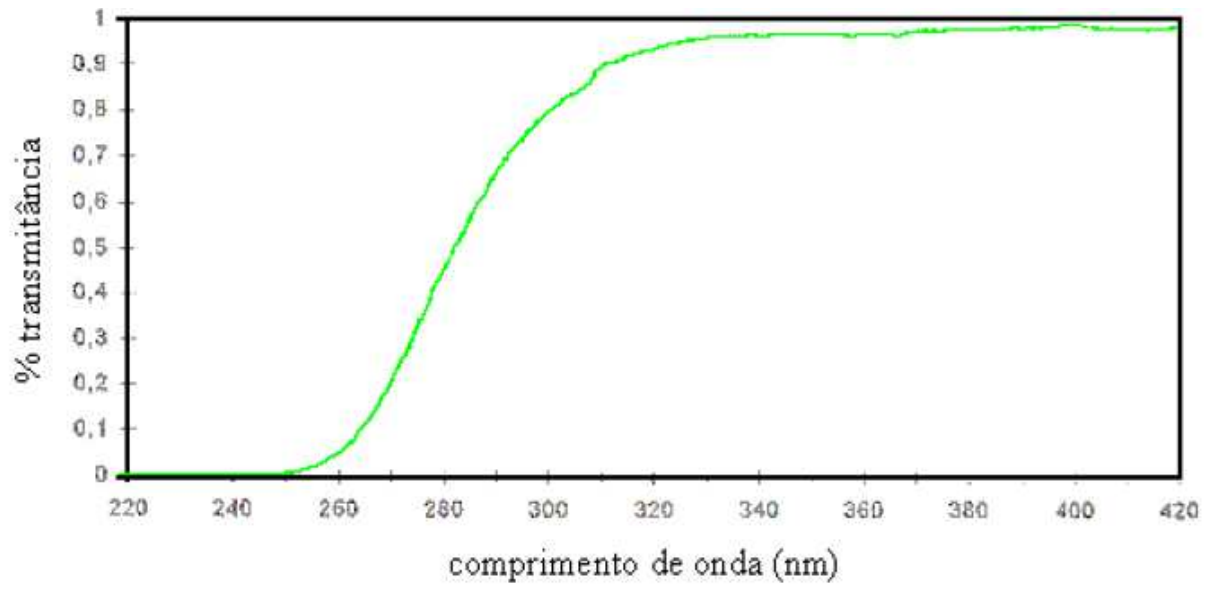
Os processos fotoquímicos são importantes, dependendo da estação do ano e da latitude, o óleo absorve fortemente na região do ultravioleta e visível do espectro solar (GUEDES, 1998). Petróleo bruto contém componentes fluorescentes capazes de promover a degradação do óleo quando submetido ao intemperismo fotoquímico (NICODEM et al, 2000). A irradiação solar disponível no ambiente e a pré disposição dos componentes do óleo em absorver esta luz estão em sintonia possibilitando a fotodegradação de petróleo quando ocorre derramamento (NICODEM et al, 1998). O petróleo absorve a luz solar que penetra na atmosfera terrestre, desde o ultravioleta até o infravermelho próximo, passando por todo o visível (figura 26).

Figura 26 – Espectros de luz solar e petróleo



Com relação ao recipiente no qual os filmes de petróleo sobre a água foram irradiados, foi necessário observar: que fosse plano, com maior área superficial possível, que pudesse ser tampado sem qualquer prejuízo durante as irradiações e, passível de uso em condições experimentais de laboratório.

As placas de Petri foram as que melhor se adequaram; as tampas das placas em quetão são de *pyrex* e transmitem 75% a 295nm e 85% a 300nm (figura 27), o que não atenua apreciavelmente a irradiação por luz solar. *Pyrex* é de uso comum em recipientes contendo substâncias com considerável absorção no ultravioleta próximo e visível do espectro solar (LARTIGES & GARRIGUES, 1995).

Figura 27 – Espectro da tampa de *pyrex* das placas de Petri

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 PREPARO, IRRADIAÇÃO E EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS

O petróleo árabe e o petróleo colombiano utilizados neste trabalho foram fornecidos pela PETROBRAS.

As amostras de petróleo foram preparadas na forma de filmes finos sobre água destilada. 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 5 ml do óleo sobre 20 ml de água, resultando filmes com 0,8 mm de espessura.

Os filmes de petróleo sob a água foram irradiados por exposição a luz solar em um local aberto no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL) 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 foi preparada uma outra não irradiada (branco) da mesma forma, exceto que as tampas de vidro *pyrex* foram pintadas de preto, a fim de serem submetidas às mesmas condições de exposição, com exceção de luz solar. Os filmes de óleo foram expostos ao sol em intervalos de *2h*, *5h*, *15h*, *20h*, *30h*, *40h*, *60h* e *100h*.

Após a irradiação, as amostras foram transferidas para tubos de ensaio, com auxílio de um funil para sólidos. Em seguida foram centrifugadas durante 5 minutos com velocidade média. A fase óleo foi coletada com pipeta Pasteur e a fase aquosa filtrada em papel filtro. Ambas as fases foram guardadas no escuro em *freezer* a -15°C enquanto aguardavam as análises.

A fase óleo foi levada para análise por Ressonância Paramagnética Eletrônica.

5.2 SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

As análises da fase óleo foram realizadas em um espectrômetro de RPE Varian *E* — 109 operando na banda-X com frequência de microonda em torno de 9,5 GHz. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Biofísica do Instituto de Física da USP - São Carlos.

O equipamento (figura 28) utilizado é composto basicamente por fonte de microonda (Klystron), eletroímã que possui bobinas de modulação em 100 kHz, cavidade ressonante onde são introduzidas as amostras, e ainda, sistema de aquisição de dados. Para uma

Figura 28 – Equipamento de RPE



precisa determinação da frequência de ressonância, utilizou-se um freqüencímetro HP, modelo 5352B. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente.

5.3 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS E CÁLCULO DOS PARÂMETROS

As amostras de óleo foram recolhidas em tubos de quartzo, e estes inseridos na cavidade de ressonância do equipamento de RPE. Varreduras de campo magnético foram realizadas entre 3240 e 3280 Gauss.

Os espectros foram obtidos por um programa de aquisição de dados desenvolvido pelo Laboratório de Biofísica da USP - São Carlos. Os parâmetros foram determinados utilizando-se o *software Origin* para analisar os espectros.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ESPECTROS DE RPE PARA PETRÓLEO

A figura 29 corresponde ao sinal de radicais livres no espectro de RPE para petróleo árabe e a figura 30 corresponde ao sinal de radicais livres no espectro de RPE para petróleo colombiano.

Figura 29 – Sinal de radicais livres no espectro de RPE para petróleo árabe

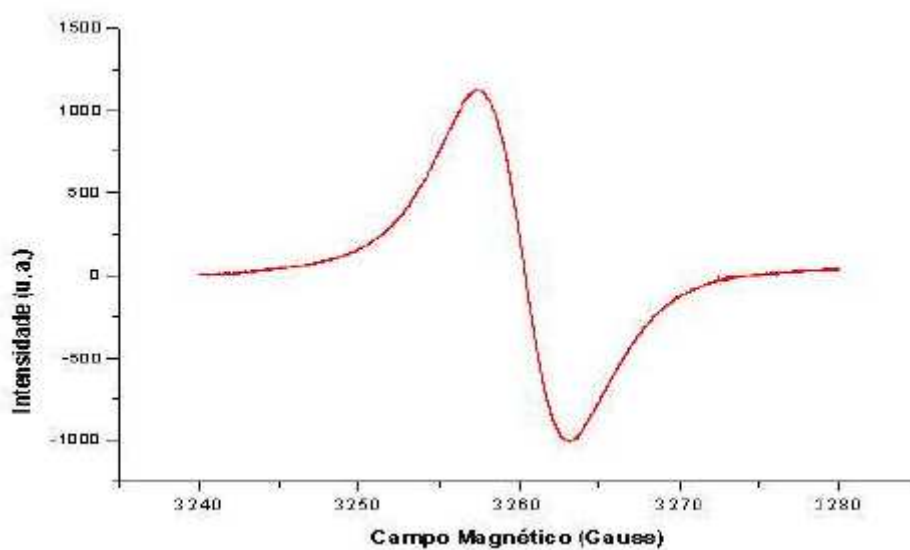
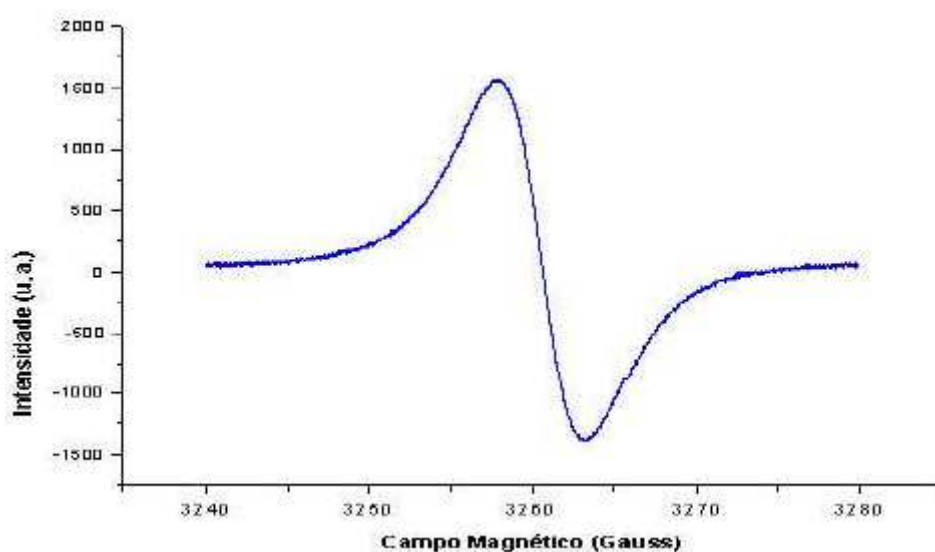


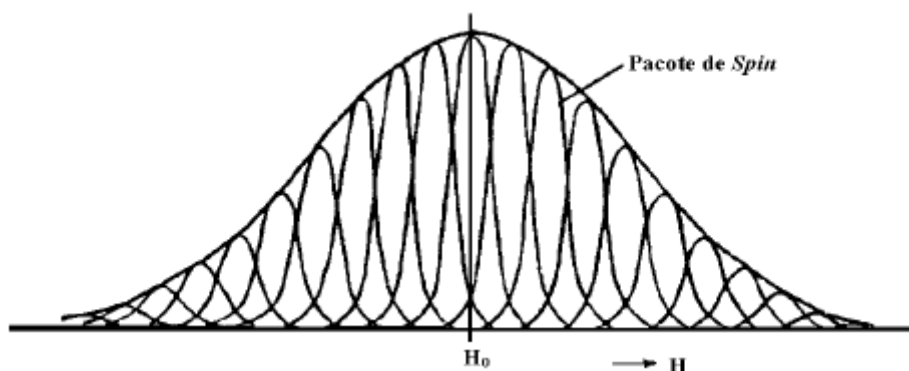
Figura 30 – Sinal de radicais livres no espectro de RPE para petróleo colombiano



A natureza molecular de asfaltenos em petróleo é pouco conhecida devido à multiplicidade de sua estrutura, causando o aparecimento de um único sinal no espectro de RPE, conhecido como "sinal não resolvido", com largura de linha entre 4 e 6 Gauss (SCOTTI & MONTANARI, 1998).

Na verdade, as linhas observadas (figuras 29 e 30) armazenam contribuições de vários elétrons em diferentes campos magnéticos e como estes campos são muito próximos, as interações entre os elétrons individualmente se desenvolvem para compor uma linha muito larga, isto é, observa-se somente a envoltória deste pacote de *spins*, como está representado na figura 31.

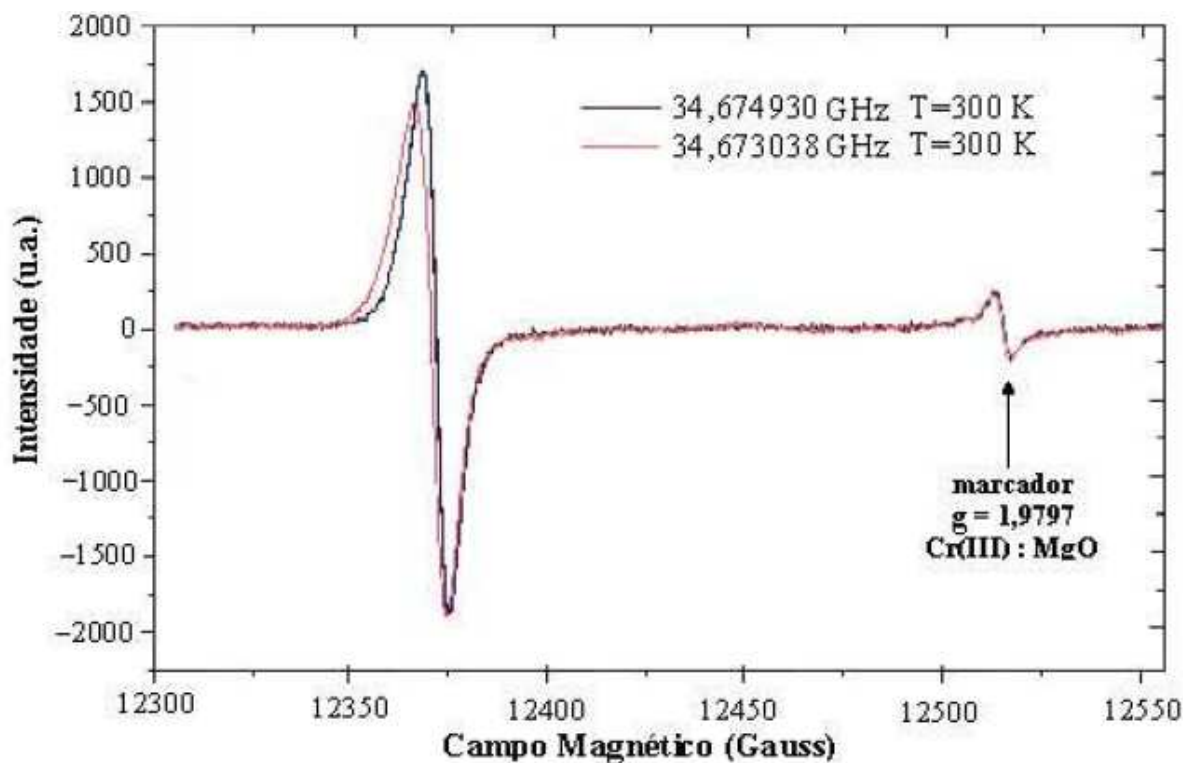
Figura 31 – Combinação dos sinais de spins



A largura da linha do sinal correspondente a radical livre no espectro de RPE não pode ser atribuída simplesmente a uma estrutura hiperfina não resolvida, pois em asfaltenos de petróleo a aromaticidade e as diferentes substituições nos anéis sobrepõem seus efeitos sobre a largura e a forma da linha, assim diferentes *spins* contribuem para a largura da linha por interação dipolar (MONTANARI et al, 1998).

Com o objetivo de investigar a linha, ou seja, o sinal em RPE de radicais livres nos asfaltenos de petróleo, foram realizadas medidas na banda Q com amostra do óleo árabe (figura 32). Os dois espectros na figura 32 são referentes a mesma amostra, obtidos em frequências distintas. O sinal à direita, com $g = 1,9797$ se deve ao marcador Cr(III):MgO inserido na cavidade.

Figura 32 – Sinal de radicais livres no espectro de RPE para petróleo árabe em banda Q



Análise por RPE em banda Q, cuja frequência está em torno de 34 GHz, permite que pequenas diferenças nos valores de g fiquem mais visíveis. Porém, os espectros obtidos não apresentaram linhas resolvidas, confirmando que não se trata de uma simples sobreposição de sinais para radicais distintos. Os radicais livres observados em asfaltenos de petróleo são espécies químicas distintas que interagem no sistema.

6.2 PARÂMETROS DE RPE PARA RADICAIS LIVRES

Os parâmetros estruturais calculados estão relacionados ao fator espectroscópico, a largura da linha e a forma da linha do sinal de radicais livres nos espectros de RPE para os óleos analisados.

A distância pico à pico da linha (ΔH_{pp}), a meia largura da linha ($\Delta H_{\frac{1}{2}}$), a razão (R) entre estes dois parâmetros e o fator espectroscópico (g) estão listados nas tabelas 3, 4, 5 e 6.

Tabela 3 – Parâmetros para radicais livres em petróleo árabe não irradiado

Tempo de exposição	ΔH_{pp} (G)	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$ (G)	R	<i>g</i>
zero <i>h</i>	5,15±0,1	8,12±0,1	1,58±0,1	2,0029±0,0001
2 <i>h</i>	5,13±0,1	8,17±0,1	1,59±0,1	2,0029±0,0001
5 <i>h</i>	5,15±0,1	8,11±0,1	1,57±0,1	2,0029±0,0001
15 <i>h</i>	5,14±0,1	7,99±0,1	1,55±0,1	2,0029±0,0001
20 <i>h</i>	5,15±0,1	7,98±0,1	1,55±0,1	2,0029±0,0001
30 <i>h</i>	5,19±0,1	8,06±0,1	1,55±0,1	2,0029±0,0001
40 <i>h</i>	5,16±0,1	8,06±0,1	1,56±0,1	2,0030±0,0001
60 <i>h</i>	5,13±0,1	7,94±0,1	1,55±0,1	2,0030±0,0001
100 <i>h</i>	5,13±0,1	7,95±0,1	1,55±0,1	2,0030±0,0001

Tabela 4 – Parâmetros para radicais livres em petróleo árabe irradiado

Tempo de exposição	ΔH_{pp} (G)	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$ (G)	R	<i>g</i>
zero <i>h</i>	5,15±0,1	8,12±0,1	1,58±0,1	2,0029±0,0001
2 <i>h</i>	5,15±0,1	8,00±0,1	1,55±0,1	2,0029±0,0001
5 <i>h</i>	5,12±0,1	7,87±0,1	1,54±0,1	2,0030±0,0001
15 <i>h</i>	5,08±0,1	7,75±0,1	1,53±0,1	2,0030±0,0001
20 <i>h</i>	5,01±0,1	7,68±0,1	1,53±0,1	2,0031±0,0001
30 <i>h</i>	4,91±0,1	7,54±0,1	1,54±0,1	2,0031±0,0001
40 <i>h</i>	4,88±0,1	7,52±0,1	1,54±0,1	2,0031±0,0001
60 <i>h</i>	4,79±0,1	7,47±0,1	1,56±0,1	2,0031±0,0001
100 <i>h</i>	4,56±0,1	7,09±0,1	1,55±0,1	2,0031±0,0001

Tabela 5 – Parâmetros para radicais livres em petróleo colombiano não irradiado

Tempo de exposição	ΔH_{pp} (G)	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$ (G)	R	g
zero h	5,33±0,1	9,02±0,1	1,69±0,1	2,0027±0,0001
2 h	5,44±0,1	9,06±0,1	1,66±0,1	2,0027±0,0001
5 h	5,49±0,1	9,06±0,1	1,65±0,1	2,0027±0,0001
15 h	5,52±0,1	9,37±0,1	1,70±0,1	2,0027±0,0001
20 h	5,16±0,1	7,99±0,1	1,55±0,1	2,0027±0,0001
40 h	5,29±0,1	8,48±0,1	1,60±0,1	2,0027±0,0001
60 h	5,26±0,1	8,34±0,1	1,58±0,1	2,0027±0,0001
100 h	5,20±0,1	14,13±0,1	2,72±0,1	1,9904±0,0001

Tabela 6 – Parâmetros para radicais livres em petróleo colombiano irradiado

Tempo de exposição	ΔH_{pp} (G)	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$ (G)	R	g
zero h	5,33±0,1	9,02±0,1	1,69±0,1	2,0027±0,0001
2 h	5,34±0,1	8,79±0,1	1,65±0,1	2,0027±0,0001
5 h	5,21±0,1	8,89±0,1	1,71±0,1	2,0028±0,0001
15 h	5,30±0,1	9,87±0,1	1,86±0,1	2,0028±0,0001
20 h	5,14±0,1	6,05±0,1	1,17±0,1	2,0029±0,0001
40 h	4,99±0,1	9,64±0,1	1,93±0,1	2,0028±0,0001
60 h	4,64±0,1	8,47±0,1	1,82±0,1	2,0028±0,0001
100 h	4,41±0,1	5,94±0,1	1,35±0,1	2,0047±0,0001

Para efeito de comparação estão listados nas tabelas 7 e 8 para radicais livres em petróleo da Bacia de Campos-RJ (ANTUNES, 2001) os parâmetros da distância pico a pico da linha (ΔH_{pp}) e o fator espectroscópico (g). Foram calculadas no presente trabalho a meia largura de linha ($\Delta H_{\frac{1}{2}}$), a razão (R) e o tempo de relaxação *spin-spin*.

Tabela 7 – Parâmetros para radicais livres em petróleo da Bacia de Campos-RJ não irradiado

Tempo de exposição	ΔH_{pp} (G)	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$ (G)	R	g
zero h	4,64±0,1	6,84±0,1	1,47±0,1	2,0045±0,0001
2 h	4,54±0,1	6,99±0,1	1,54±0,1	2,0045±0,0001
5 h	4,49±0,1	6,89±0,1	1,53±0,1	2,0045±0,0001
20 h	4,54±0,1	6,89±0,1	1,51±0,1	2,0045±0,0001
40 h	4,54±0,1	6,89±0,1	1,51±0,1	2,0045±0,0001
60 h	4,54±0,1	6,94±0,1	1,52±0,1	2,0045±0,0001
100 h	4,59±0,1	6,84±0,1	1,49±0,1	2,0045±0,0001

Tabela 8 – Parâmetros para radicais livres em petróleo da Bacia de Campos-RJ irradiado

Tempo de exposição	ΔH_{pp} (G)	$\Delta H_{\frac{1}{2}}$ (G)	R	g
zero h	4,64±0,1	6,84±0,1	1,47±0,1	2,0045±0,0001
2 h	4,59±0,1	6,94±0,1	1,51±0,1	2,0045±0,0001
5 h	4,64±0,1	6,94±0,1	1,49±0,1	2,0045±0,0001
20 h	4,54±0,1	6,84±0,1	1,51±0,1	2,0045±0,0001
40 h	4,35±0,1	6,59±0,1	1,51±0,1	2,0046±0,0001
60 h	4,59±0,1	6,69±0,1	1,45±0,1	2,0045±0,0001
100 h	4,15±0,1	6,45±0,1	1,55±0,1	2,0045±0,0001

6.3 FATOR g

O fator g é sensível ao ambiente químico do elétron desemparelhado, apesar de que, no caso de asfaltenos, este parâmetro reflete a natureza da mistura de radicais (MONTANARI et al, 1998).

Mesmo não sendo possível definir com exatidão cada radical, outros átomos além de carbono e hidrogênio estão presentes na estrutura eletrônica dos asfaltenos. Em um

sistema deslocalizado, ou seja, aromático, o elétron desemparelhado passa por diferentes átomos, por isto, devido a elevada quantidade de heteroátomos no sistema em estudo, surgem valores de g bastante altos. Valores de g próximos ao do elétron livre (2, 0023) se deve à abundância de anéis aromáticos presentes na estrutura do asfaleno.

YEN et al em 1962, atribuiu ao fator g uma certa dependência com heteroátomos, principalmente ao conteúdo de enxofre existente nos asfalenos, sendo que o valor de g para radical livre em enxofre é aproximadamente 2, 0080. A incorporação de oxigênio, isto é, a oxidação de asfalenos de petróleo provoca aumento no valor de g .

6.3.1 Petróleo Árabe

O petróleo árabe não irradiado sofre pequena alteração no valor de g , provocada por efeito térmico (intemperismo físico). As amostras irradiadas ao Sol sofrem intemperismo fotoquímico, que pode ser observado através do aumento dos valores para o fator g (figura 33).

Figura 33 – Fator g para radicais livres em petróleo árabe



De zero até 100 horas de exposição ao Sol ocorre uma variação de 2, 0029 a 2, 0031 para o fator g .

O aumento no valor de g é percebido à partir de 2 horas de irradiação, e isto representa que os elétrons desemparelhados têm um vínculo maior com a vizinhança.

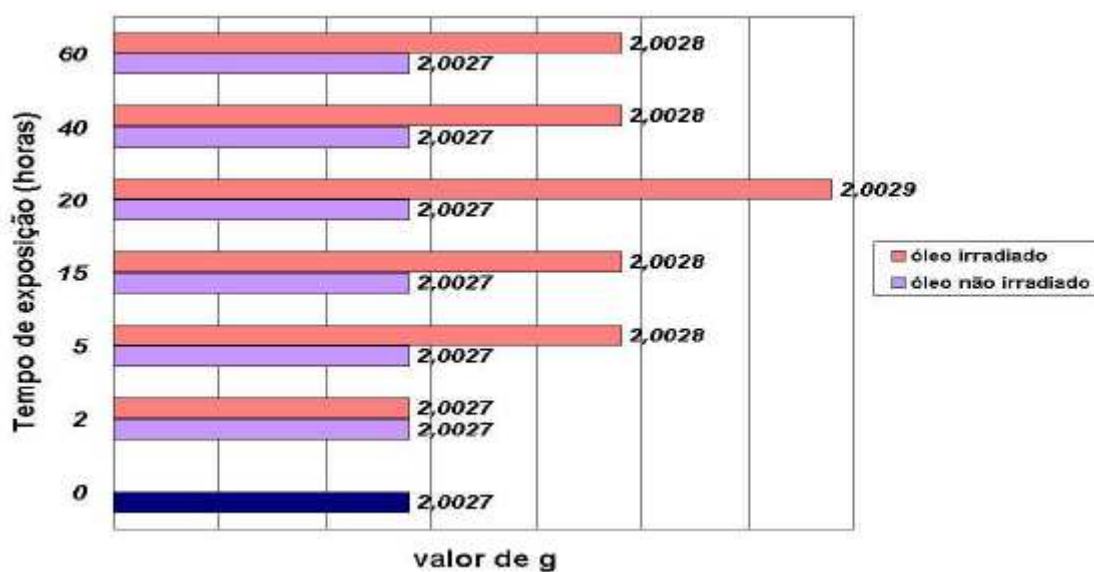
O motivo pelo qual o petróleo árabe possui um alto valor de g é o conteúdo de enxofre, valores de g para radicais livres em enxofre chegam até 2, 0080.

Os valores de g rescem no decorrer das irradiações, indicando aumento na variedade e/ou na quantidade das espécies de radicais, provavelmente decorrente da fotodegradação do óleo. A destruição de aromáticos pela oxidação também acarreta aumento nos valores de g (GUEDES et al, 2001).

6.3.2 Petróleo Colombiano

Os valores de g para os radicais livres no óleo colombiano irradiado seguem a mesma tendência do óleo árabe, revelam mudanças significativas na vizinhança dos elétrons desemparelhados, tendo em vista que os valores de g para as amostras não irradiadas permanecem inalterados (figura 34). O efeito observado retrata modificações químicas na estrutura molecular dos asfaltenos deste óleo, provocadas exclusivamente pela luz do Sol e não por processo térmico. Sendo este petróleo pouco aromático, a deslocalização do elétron desemparelhado contribui pouco para reduzir os valores de g .

Figura 34 – Fator g de radicais livres em petróleo colombiano



O aumento no valor de g nas primeiras 20 horas de irradiação do óleo pode ser explicado pela destruição da pequena fração aromática presente neste tipo de óleo e pela formação de novos radicais livres. Estes valores de g também indicam que outros átomos, além do carbono e hidrogênio, podem estar presentes na estrutura eletrônica observada. É possível dizer que o conteúdo de enxofre em asfaltenos de petróleo colombiano (2,0027) só não é maior do que no óleo árabe (2,0029), já que as condições experimentais de irradiação foram as mesmas.

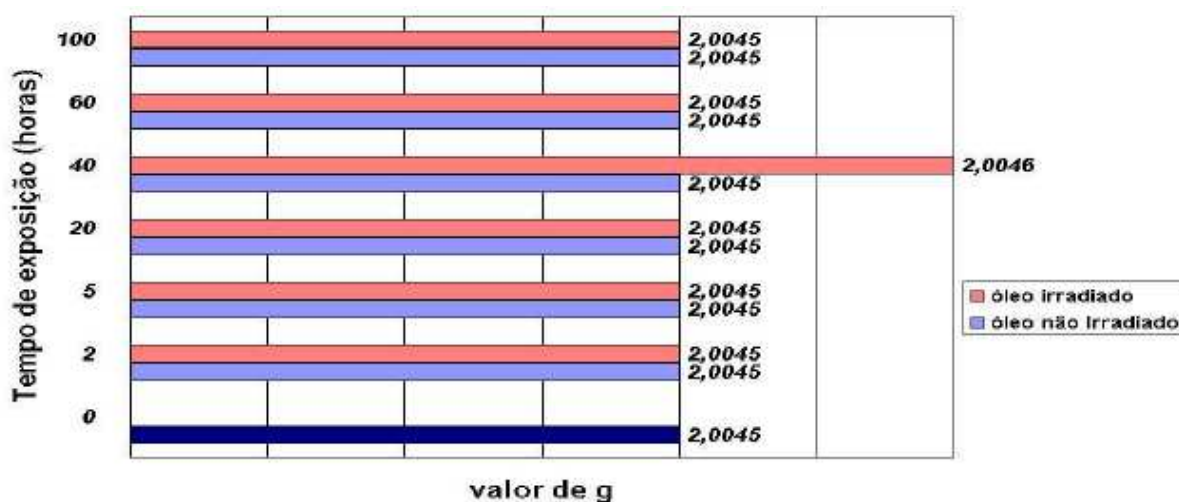
Em comparação ao valor de g do elétron livre (2,0023), observa-se ainda que com 20h de irradiação do óleo colombiano o valor de g (2,0029) evidencia o instante de forte interação do elétron desemparelhado com sua vizinhança química.

A amostra do óleo colombiano irradiado por 100 possui valor de g igual a 2,0047. A variação de 0,0020 para o óleo virgem, significa praticamente a destruição total da pequena fração aromática presente neste óleo, restando somente as parafinas e parte dos asfaltenos. Dentro da variedade e quantidade de radicais livres presentes neste óleo, todos parecem estar "localizados", ou seja, ocorre forte interação entre os *spins* e a vizinhança química.

6.3.3 Petróleo da Bacia de Campos-RJ

A figura 35 refere-se aos valores de g do petróleo da Bacia de Campos-RJ obtido por ANTUNES em 2001.

Figura 35 – Fator g de radicais livres em petróleo da Bacia de Campos-RJ



Comparando as amostras estudadas, observou-se que não houve variações no valor de g com o tempo de irradiação (ANTUNES, 2001).

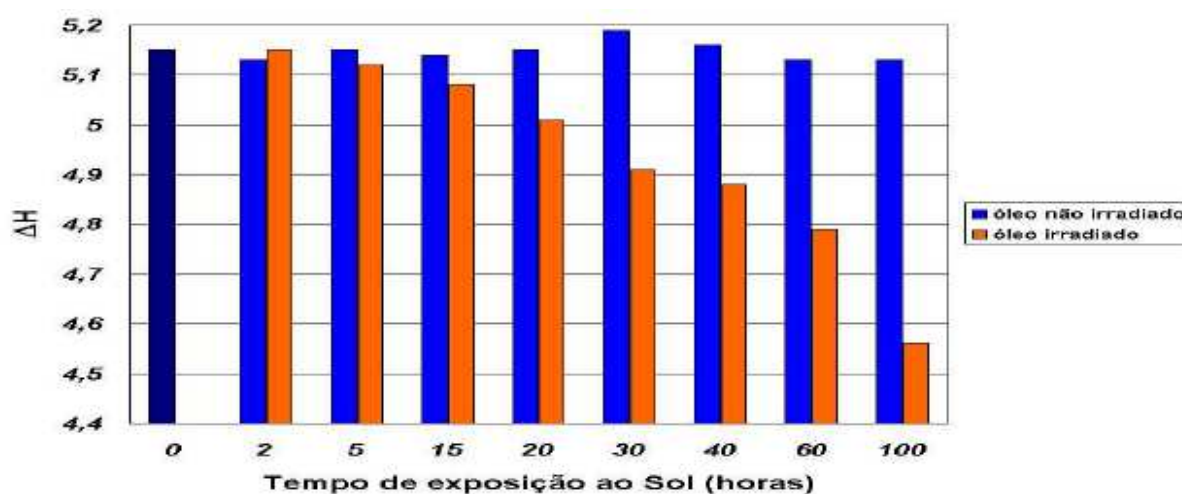
6.4 LARGURA DE LINHA

6.4.1 Petróleo Árabe

O sinal correspondente a radicais livres em petróleo árabe possui largura de linha de 5,15G. Quando o óleo é irradiado por 100 h a largura desta linha reduz para 4,56G (figura 36).

As amostras não irradiadas, que foram somente submetidas ao intemperismo físico, não modificaram a largura de linha pico à pico (ΔH_{pp}) dos radicais livres.

Figura 36 – Largura da linha do petróleo árabe



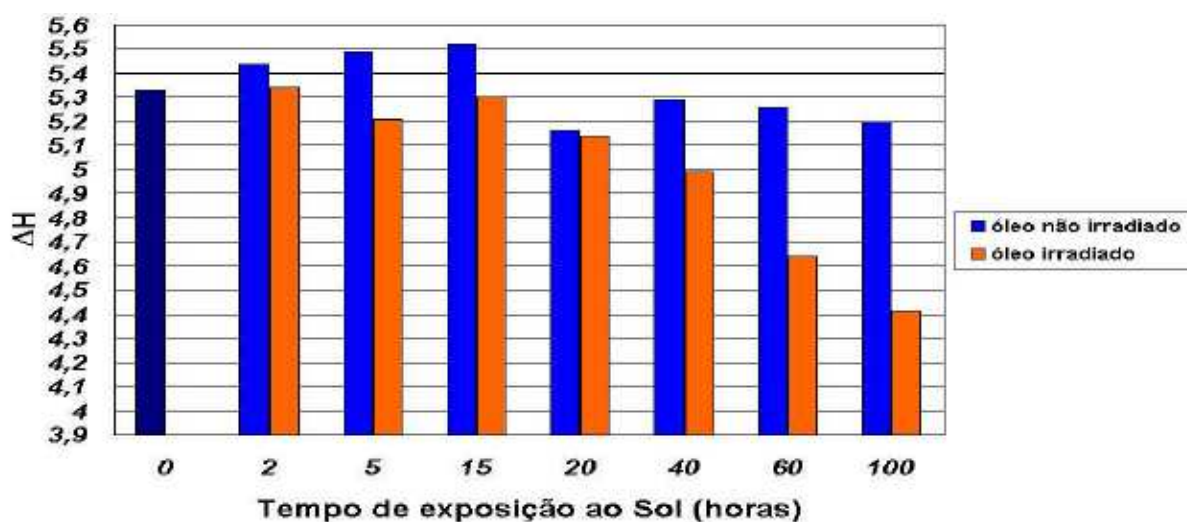
A largura de linha depende da intensidade de interação e do tempo de relaxação entre o *spin* e sua vizinhança. O estreitamento da linha correspondente a radicais livres nas amostras irradiadas confirmam profundas modificações na estrutura molecular do óleo. O estreitamento da largura de linha para os radicais livres é causado pela diminuição das interações dos *spins* com sua vizinhança, este estreitamento indica que houve destruição da fração asfáltica do óleo.

As amostras não irradiadas não mostraram variação no tempo de relaxação.

6.4.2 Petróleo Colombiano

O sinal registrado para radicais livres em petróleo colombiano possui largura de linha 5, 33G (figura 37). Após irradiação, o valor da largura de linha pico à pico (ΔH_{pp}) sofre alteração devido à ação da luz solar sobre este óleo, da mesma forma já discutida no óleo árabe. Após 100 h de irradiação a largura de linha cai para 4,41G, devido à pequena interação dipolar entre os *spins*.

Figura 37 – Largura de linha do petróleo colombiano



O estreitamento na largura de linha dos radicais livres de petróleo colombiano é o dobro do que ocorre no óleo árabe, e assim, a destruição da fração asfáltica sob efeito de luz deve ocorrer em maiores proporções no óleo colombiano.

As amostras não irradiadas apresentam pequena redução na largura de linha pico à pico, após 15 h de exposição, que pode ser atribuída ao intemperismo físico do óleo.

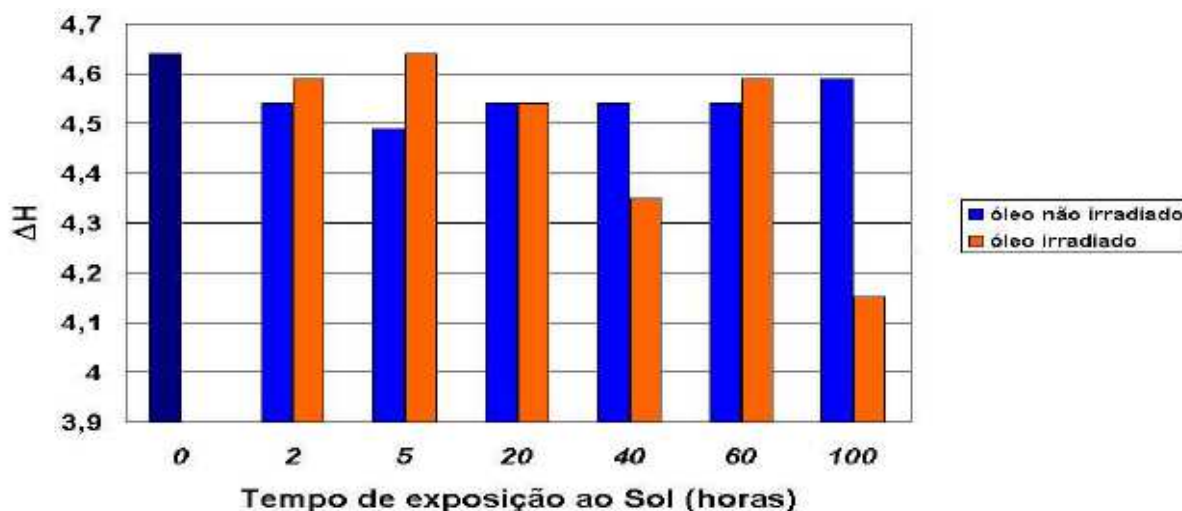
6.4.3 Petróleo da Bacia de Campos-RJ

Neste óleo bruto o sinal correspondente a radicais livres possui largura de linha igual a 4, 64G e após 100 h de irradiação ocorre redução neste valor para 4,15G, como indica a figura 38. Observa-se que nas primeiras horas de irradiação existem modificações na largura de linha do sinal correspondente a radicais livres no petróleo brasileiro. Até 5h de

irradiação, há um ligeiro aumento no valor da largura de linha pico à pico (ΔH_{pp}), variação esta que pode ser atribuída a destruição dos anéis aromáticos, pois a redução da aromaticidade pode ser responsável pelo alargamento do sinal de radicais livres. Além disso, a formação de outras espécies químicas também contribuem para o alargamento da linha.

Como discutido por ANTUNES em 2001, à partir de 20h de irradiação ocorre redução na largura de linha, provavelmente indicando um rearranjo entre os radicais inicialmente formados e a destruição da fração asfáltica do óleo por efeito da luz solar. A amostra

Figura 38 – Largura de linha do petróleo da Bacia de Campos-RJ



com 60h de irradiação foge a esta tendência, observa-se um alargamento na linha do radical, ocasionado por interações dipolares entre diferentes *spins*.

Pode-se considerar que as amostras não irradiadas mantêm praticamente a mesma largura de linha até o final da exposição do óleo.

6.5 FORMA DE LINHA

A forma da linha do sinal de radicais livres em RPE é determinada pelo tipo de interação entre o sistema de *spin* e sua vizinhança, diferente da largura de linha que depende da intensidade desta interação e do tempo de relaxação.

Em um sistema homogêneo, onde as espécies paramagnéticas são idênticas, a energia absorvida no campo da microonda é distribuída para todos os *spins* e o equilíbrio

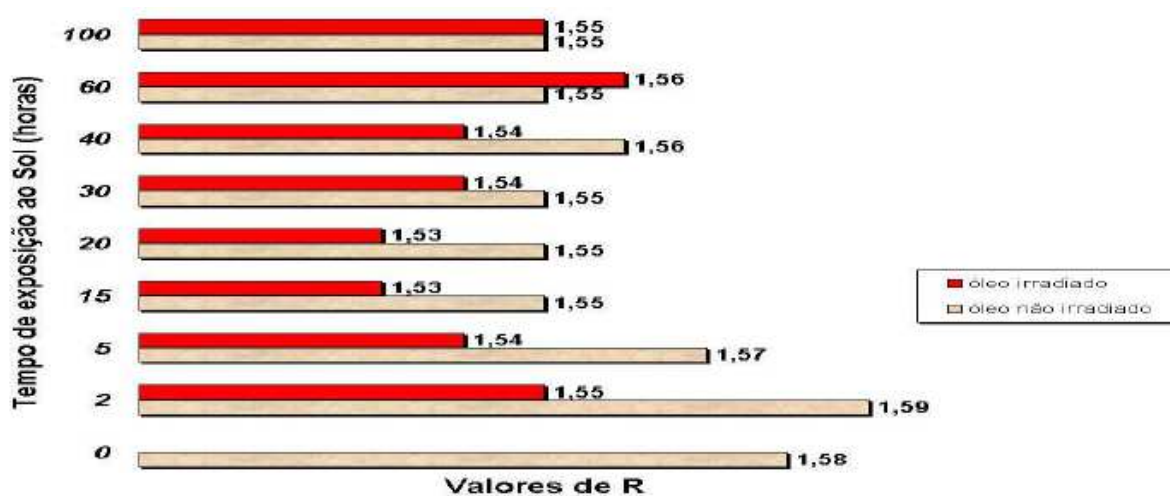
térmico é mantido durante todo o processo de ressonância, e assim a forma de linha neste sistema é uma Lorentziana (ALGER, 1968) com $R=1,72$.

Em um sistema não homogêneo, as espécies de radical têm diferentes tempos de relaxação, a energia de microondas é transferida só para os *spins* que satisfazem a condição de ressonância, e a forma de linha neste sistema é uma Gaussiana (MONTANARI et al, 1998) com $R=1,18$.

6.5.1 Petróleo Árabe

Foram determinadas largura de linha pico à pico (ΔH_{pp}) e meia largura de linha ($\Delta H_{\frac{1}{2}}$) do sinal de RPE para radicais livres em petróleo árabe como apresentado nas tabelas 3 e 4. À partir destes parâmetros foram calculados os valores de R (figura 39).

Figura 39 – Forma da linha de radicais livres em petróleo árabe



Durante o período de irradiação ocorreu variação de 1,58 a 1,55. Inicialmente o sistema mostra uma forte tendência de linha Lorentziana, ou seja, um sistema homogêneo. O efeito da luz é percebido pela redução nos valores de R. O sistema torna-se menos homogêneo devido ao aparecimento de diferentes *spins*. Diferentes espécies paramagnéticas são geradas pelo intemperismo fotoquímico do óleo que aumenta a desordem do sistema.

A redução no valor de R sinaliza tendência da curva de absorção entre uma Gaussiana e uma Lorentziana, mas ainda com uma certa dependência ao sistema homogêneo.

6.5.2 Petróleo Colombiano

Foi determinada também para o óleo colombiano a forma da linha de radicais livres. Inicialmente, o sistema mostrou-se bastante homogêneo, com R igual a 1,69 (figura 40), muito próximo ao valor teórico de uma linha do tipo Lorentziana que é de 1,72. Neste caso, o sistema é bem mais homogêneo que os asfaltenos do óleo árabe.

Figura 40 – Forma da linha de radicais livres em petróleo colombiano



Durante a irradiação ao sol, o sistema fica ainda mais homogêneo, comportando-se de forma inversa ao óleo árabe. Com exceção da amostra de 20h de irradiação que retrata um sistema puramente não homogêneo, onde os elétrons individualmente se encontram em campos locais diferentes, ocasionando uma curva de absorção com a forma de uma Gaussiana.

Ao final de 60h de irradiação, o óleo possui uma forma de linha puramente Lorentziana, isto é, $R=1,82$, indicando um sistema homogêneo onde a energia absorvida no campo de radiação é distribuída de maneira que o sistema mantém o equilíbrio térmico durante todo o processo de ressonância. A luz gera espécies paramagnéticas idênticas.

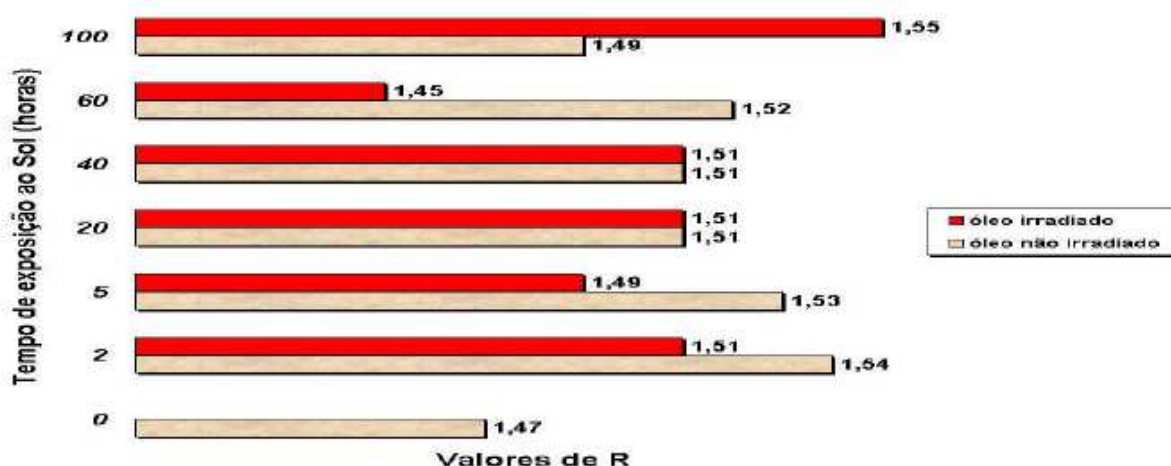
6.5.3 Petróleo da Bacia de Campos-RJ

À partir do trabalho realizado por ANTUNES em 2001, foram calculados a meia largura de linha $(\Delta H_{\frac{1}{2}})$ e R do sinal de RPE para radicais livres, com o objetivo de obter informações sobre a forma da linha do sinal de radicais livres no petróleo brasileiro.

O sistema apresenta-se intermediário: $\sim 50\%$ não homogêneo e $\sim 50\%$ homogêneo, ou melhor, sua forma de linha é uma mistura de Lorentziana e Gaussiana, tendo em vista, que o petróleo da Bacia de Campos-RJ possui R igual a 1,47 (figura 41).

A luz parece influenciar menos no sistema em estudo do que a própria temperatura.

Figura 41 – Forma da linha de radicais livres em petróleo da Bacia de Campos-RJ



Ambos os efeitos originam um sistema mais homogêneo, ocasionando uma curva de absorção com uma maior tendência a forma Lorentziana.

Em 60h de irradiação ocorre inversão, há um grande decréscimo no valor de R (1,45). Segundo ALGER em 1968, a forma da linha, que é determinada pelo tipo de interação entre o sistema de *spin* e sua vizinhança, se deve às interações dipolares dos diferentes *spins*, já que há formação de novos radicais sob o efeito da luz. O sistema volta a ser representado por uma mistura de Lorentziana e Gaussiana.

Com 100/h de irradiação o valor de R aumenta (1,55), atribuído ao rearranjo dos radicais formados em 60h. Ao final do tempo de irradiação (100/h), o sistema mostrou-se mais homogêneo, com grande tendência a uma curva de absorção do tipo Lorentziana.

Em todos os óleos estudados a temperatura (intemperismo físico) também demonstra certa interferência nos sistemas, mantendo ou não o equilíbrio térmico e a energia para todos os *spins*

7 CONCLUSÃO

A técnica de RPE, vem sendo utilizada na caracterização da estrutura molecular de asfaltenos em petróleo bruto e apresenta-se extremamente sensível a mudanças de natureza fotoquímica nos óleos testados.

Os valores obtidos para os parâmetros de RPE indicam:

- Radicais livres de carbono, nitrogênio e enxofre nos óleos pesquisados, sendo mais significativa a presença de enxofre no óleo árabe do que no óleo colombiano;
- A luz solar gera novos radicais livres que estão complexados na fração asfáltica dos óleos árabe, colombiano e brasileiro;
- A luz solar promove a destruição da fração aromática e reduz a fração asfáltica dos óleos árabe, colombiano e brasileiro;
- A irradiação do óleo árabe produz diferentes espécies paramagnéticas radicalares na fração asfáltica;
- A irradiação do óleo colombiano produz espécies paramagnéticas radicalares idênticas mantendo o sistema homogêneo e
- A irradiação do óleo brasileiro interfere no sistema com a tendência de gerar novos radicais, em determinado instante iguais e em outros são bem diferentes entre si.

REFERENCIAS

- [1] ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. **Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions**. Oxford, 1970.
- [2] ALGER, R.S. **Electron Paramagnetic Resonance: technique and applications**. Wiley, N.Y., 1968.
- [3] ALONSO, A. **Estudos por RPE de Radicais Nitróxidos em matrizes diamagnéticas: Determinação dos Tensores g e A e interações magnéticas**. 1982. 113f.. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos, São Carlos.
- [4] ANTUNES, V. **Estudo por Ressonância Paramagnética Eletrônica da Fotodegradação de Petróleo Brasileiro sob Luz Solar**. 2001. 44f.. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- [5] BIELSKI, B.H.J.; GEBICKI, J.M. **Atlas of Electron Spin Resonance Spectra**. Academic Press, New York, N.Y., pp. 606-613, 1967.
- [6] BOEHM, P.D.; STEINHAUER, M.S.; GREEN, D.R.; FOWLER, B.; HUMPHRE, B.; FIEST, D.L.; CRETNEY, W.J. **Comparative fate of chemically dispersed and beached crude-oil in subtidal sediments of the arctic nearshore**. Arctic 40, 133-148, 1987.
- [7] BUNCE, N. **Introduction to the interpretation of electron-spin resonance-spectra of organic radicals**. Journal of Chemical Education, 64 (11), 907-914, 1987.
- [8] CLARCK, R.B. **Marine Pollution**, Oil Pollution, Chap. 3. Oxford University Press, Oxford, pp. 33-64, 1989.
- [9] DICKSON, F.E.; PETRAKIS, L. **Application of Electron Spin Resonance and Electronic Spectroscopy to the characterisation of vanadium species in petroleum fractions**. Analytical Chemistry 46, 1129-1130, 1974.
- [10] EISBERG, R, RESNICK, R. **Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Campus, 1979.
- [11] EPIFANOV, G.I. **Solid State Physics**. Muscow, 1979.
- [12] GIORDMAINE, J.A.; ALSOP, L.E.; NASH F.R.; TOWNES, CH. **Paramagnetic relaxation at very low temperatures**. Physics Rev., 109:(2), 302-311, 1958.
- [13] GRANT, E.F. **An analysis of the sensing method of automatic frequency control for microwave oscillators**. Proceedings of the Institute of Radio Engineers, 37(8), 943-951, 1949.
- [14] GRIGSBY, R.D.; GREEN J.B. **High-resolution mass spectrometric analysis of a vanadyl porphyrin fraction isolated from the > 700 degrees C resid of Cerro Negro heavy petroleum**. Energy Fuels. 11:(3), 602-609, may-jun., 1997.

- [15] GUEDES, C.L.B. **Intemperismo fotoquímico de petróleo sobre água do mar: Estudo do processo natural e efeito da adição da tetrafenilporfina**. 1998. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [16] GUEDES, C.L.B.; Di MAURO, E.; MANGRICH, A.S.; RAMONI, M.; ANTUNES, V. 2001. **Estudo da fotodegradação de petróleo por meio de Ressonância Paramagnética Eletrônica**. Série Ciência - Técnica - Petróleo, Seção Química, Volume 3. Dezembro 2001. CD-ROM.
- [17] KLEIN, A.E.; PILPEL, N. **Photooxidation of alkylbenzenes initiated by 1 - naphthol**. Journal of Chemical Soc. Faraday Trans. I, 70:(7), 1250-1256, 1974.
- [18] KLEIN, A.E.; PILPEL, N. **Effects of artificial sunlight upon floating oils**. Water Research. 8:(1), 79-83, 1974.
- [19] KNOWLES, P.F.; MARSH, D.; RATTLE, H.W.E. **Magnetic Resonance of Biomolecules - An introduction to the theory and practice of NMR and ESR in biological systems**. John Wiley & Sons, 1976.
- [20] LARTIGES, S.B.; GARRIGUES, P.P. Environ. Sei. Technol. 29, 1246 1995.
- [21] EINZ, V.A.; ESTANISLANDO, S. **Geologia Geral**. 6 ed. nacional São Paulo, 202-210, 1975.
- [22] LOW, W. **Paramagnetic Resonance in Solids, in solid state physics**. Suppl. 2: New York, F.Seitz and D. Turnbull, Academic Press, 1960.
- [23] 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. 8, 4, 235-239, 1985.
- [24] MCMILLAN, J.A. **Paramagnetismo Eletrônico** The General Secretariat of the Organization of American States, Washington D.C., 1975.
- [25] MITRAKIRTLEY, S.; MULLINS, O.C.; VANELP, J.; GEORGE, S.J.; CHEN, J.; CRAMER, S.P. **Determination of the nitrogen chemical structures in petroleum asphaltenes using xanes spectroscopy**. Journal of the American Chemical society. 115:(1), 252-258; 1993.
- [26] 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, 1998.
- [27] NAS (National Academy of Sciences). **Oil in the Sea, Inputs, Fates and Effects**. National Academy Press, Washington, D.C. 1985.

- [28] NICODEM, D.E.; DA CUNHA; M.F.V., GUEDES, C.L.B. **Time-resolved single photon counting study of the quenching of fluorescent probes by petroleum: Probing the energy distribution of the nonaliphatic components.** Appl. Spectroscopy 54, 1409-1411, 2000.
- [29] NICODEM, D.E.; FERNANDES, M.C.Z.; GUEDES, C.L.B.; CORREA, R.J. **Photochemical processes and the environmental impact of petroleum spills.** Biogeochemistry 39, 121-138, 1997.
- [30] NICODEM, D.E.; GUEDES, C.L.B.; CORREA, R.J. **Photochemistry of petroleum I. Systematic study of a brazilian intermediate crude oil.** Marine Chemistry 63, 93-104, 1998.
- [31] NICODEM, D.E.; GUEDES, C.L.B.; FERNANDES, M.C.Z.; SEVERINO, D.; CORREA, R.J.; COUTINHO, M.C.; SILVA, J. **Photochemistry of petroleum.** Progress in reaction kinetics and mechanism. 26: (2-3), 219-238, 2001.
- [32] ORTON, J.W. **Electron Paramagnetic Resonance.** London, 1968.
- [33] PAKE, G.E. **Paramagnetic Resonance - An introductory monography.** USA, W.A., BENJAMIN, Inc., 1962.
- [34] POOLE, CP. JR. **Electron Spin Resonance. A comprehensive treatise on experimental techniques.** John Wiley & Sons, 1983.
- [35] POPP, J.H. **Geologia Geral.** 4 ed. Rio de Janeiro: LTC. 248-250, 1987.
- [36] POUND, R.V. **Frequency stabilization of microwave oscillators.** Proc. of the IRE, 1974.
- [37] RAMONI, M.C. **Estudo da Foto degradação de Petróleo por Ressonância Paramagnética Eletrônica.** 2000. 66f.. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- [38] RIFE, R.; THOMAS, T.W.; NORBERG, D.W.; FOURNIER, R. L.; RINKER, F.G.; BONOMO, M.S. **Chemical demilitarization- disposing of the most hazardous wastes.** Environ.Prog. 8, 167-175, 1989.
- [39] SARACENO, A.J.; FANALE, D.T.; COGGESHALL, N.D. **An Electron Paramagnetic Resonance investigation of vanadium in petroleum oils.** Anal. Chem. 33, 500 -505, 1961.
- [40] SARTORELLI, J.C. **Contribuição do Exchange na Largura de linha de Ressonância Paramagnética Eletrônica do íon Ni²⁺.** 1982. 93f.. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de São Paulo, Instituto de Física de São Paulo, São Paulo.
- [41] SARTORI, J.C. **Construção de um sistema para Ressonância Para-magnética Eletrônica em baixa frequência: Banda L e Banda S.** 1990. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de São Paulo de São Carlos, São Carlos.

- [42] SCHEIER, A.; GOMINGER, D. **Preliminary-study of toxic effects of irradiated vs non-irradiated water-soluble fractions of 2 fuels oil.** Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 16:(5), 595-603, 1976.
- [43] SCOTTI, R.; MONTANARI, L. **Molecular Structure and Intermolecular Interaction of Asphaltenes by FI-IR, NMR, EPR.** Structures and Dynamics of Asphaltenes, Chap. 3. Plenum Press, New York, pp. 79-113, 1998.
- [44] SEYMOUR, R.J.; GEYER, R.A. **Fates and effects of oil-spills.** Annual Review of Energy and the Environment 17, 261-283, 1992.
- [45] THINGSTAD, T.; PENDERUD, B. **The formation of chocolate mousse from statfjord crude-oil and seawater.** Marine Pollution Bulletin 14:(6), 214-216, 1983.
- [46] THOMINETTE, F.; VERDU J. **Photo-oxidative behavior of crude oils relative to sea pollution .1. comparative-study of various crude oils and model systems.** Marine Chemistry 15:(2), 91-104, 1984.
- [47] TISSOT, B.P.; WELTRE, D.H. **Petroleum formation and occurrence.** Springer Verlag, Berlin, 1984.
- [48] 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.** Analytical Chemistry 34:(6), 694-700, 1962.