



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARCOS CESAR RAMONI

**“ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE PETRÓLEO POR
RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)”**

Londrina
2000

MARCOS CESAR RAMONI

**“ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE PETRÓLEO POR
RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)”**

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

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

Londrina
2000

MARCOS CESAR RAMONI

**“ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE PETRÓLEO POR
RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)”**

Dissertação apresentada ao 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

Prof^a. Dra. Carmen L. B. Guedes

Prof. Dr. Walter Sano

Prof. Dr. Américo T. Fujii

Londrina, 25 de fevereiro de 2000.

AGRADECIMENTOS

Queremos expressar nossos agradecimentos a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Em especial, ao Prof. Df. Eduardo DiMauro pela constante orientação durante toda a fase de desenvolvimento desta tese.

À Prof. Dra. Carmem Guedes, pela coorientação, pelo apoio e pelas valiosas discussões.

Agradecemos também a:

Ao Prof. Df. Walter Sano, pela introdução à utilização do equipamento e a realização das medidas preliminares de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Ao Prof. Dr. Antônio Mangrich, pelo apoio e pela ajuda inestimável durante o processo de coleta de dados.

Ao Prof. Dr. José Leonil Duarte pela cessão do "laser" utilizado durante o procedimento experimental.

Ao Laboratório de Polímeros do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná pela cessão da lâmpada de mercúrio utilizada durante o procedimento experimental.

A Celso Aleluia (CENPES-PETROBRAS), por sua valiosa contribuição, através do fornecimento das amostras.

A Universidade Estadual de Londrina e CAPES, que forneceram recursos para a realização desta tese.

A CAPES que forneceu recursos financeiros para a realização deste trabalho.

RAMONI, Marcos Cesar. **Estudo da fotodegradação de petróleo por ressonância paramagnética eletrônica**. 2000. 59 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2000.

RESUMO

Espécies paramagnéticas foram observadas nos petróleos da Bacia de Campos e árabe leve, antes e após processo de irradiação, através da técnica espectroscópica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Duas amostras de óleo são provenientes do petróleo árabe, uma amostra bruta denominada ‘árabe total’ e outra destilada a 260°C denominada ‘árabe parcial’. O petróleo da Bacia de Campos foi utilizado na forma bruta, sem nenhum tratamento. Três amostras de óleo foram irradiadas com fonte policromática no UV-visível (lâmpada de Hg) e fonte monocromática a 632nm (“laser” de He-Ne). O espectro de RPE para cada amostra exibe sinais característicos de radical livre e VO^{2+} . Foram determinados os parâmetros da “hamiltoniana de spin” para as espécies paramagnéticas antes e após o processo de irradiação. O sinal do radical livre no petróleo de Campos possui valor de g igual a 2,0046 e no petróleo árabe g é igual a 2,0053, em decorrência da elevada porcentagem de aromáticos presentes no óleo brasileiro. A aromaticidade explica também a estreita linha correspondente ao sinal do radical no óleo brasileiro. Por outro lado, o óleo árabe parcial sendo muito mais viscoso que as demais amostras originou alargamento da linha do radical devido a interação dipolar dos “spins”. Os valores do parâmetro g sugerem radical livre em carbono e nitrogênio. Estes mesmos valores indicam que a porcentagem de radical enxofre no óleo árabe é superior aquela no óleo brasileiro. A irradiação no UV-visível aumenta o valor de g e a largura de linha do sinal do radical livre no óleo brasileiro, decorrente da destruição de aromáticos. A irradiação sob “laser” a 632nm do petróleo árabe ocasiona diminuição no valor de g , devido a alterações na estrutura molecular de espécies fotossensíveis nesta região do espectro visível. O sinal correspondente a espécie VO^{2+} apresenta Δg_0 igual a 22,8 indicativo de vanadil porfirinas nos óleos estudados. Quando estes petróleos são irradiados no UV-visível surgem valores de Δg_0 igual a 12,6 correspondentes a complexos de vanadil não-porfirínico contendo enxofre como ligante. Quando os óleos são irradiados a 632nm estes valores aumentam significativamente ($\Delta g_0=39,0$) indicando a presença de complexos de vanadil não-porfirínico contendo oxigênio como ligante.

Palavras-chave: Espectroscopia de laser. Espectroscopia de infravermelho.

RAMON, Marcos Cesar. **Study of photodegradation of oil by electron spin resonance.** 2000. 59 f. Dissertation (Master in Physics) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2000

ABSTRACT

Paramagnetic species have been found in the Brazilian Petroleum (BP) and Arabian Light (AL) by means of EPR, before and after irradiation. Two oil samples are of the AL petroleum, a crude oil called 'Total Arabian' (TA) and an other sample distilled at 260°C, called 'Partial Arabian' (PA). The BP was used in the crude form without treatment. Three oil samples were irradiated by polychromatic light in the UV-visible (Hg lamp) and monochromatic light at 632 nm (He-Ne laser). The EPR spectrum to each sample exhibits typical signal of free radical and VO^{2+} . The spin hamiltonian parameters were determined to the paramagnetic species before and after irradiation. The signal of the free radical has $g=2.0046$ in the BP and $g=2.0053$ in the AL due to high percentage of aromatics in Brazilian oil. This aromaticity also explains the narrow linewidth of the free radical in the Brazilian oil. Otherwise, PA being much more viscous than the other two samples caused an increase in the radical linewidth by dipolar interaction. The g values suggest carbon and nitrogen in the radical. These same values indicate that the percentage of sulphur-containing radicals for the Arabian oil is higher than in the Brazilian oil. Irradiation in the UV-visible destroyed the aromatics; this increased the g value and the linewidth of the free radical signal in the Brazilian oil. Irradiation of the Arabian petroleum by laser at 632 nm caused modification in the molecular structure, reducing the g value. The signal of VO^{2+} showed $\Delta g_0=22.8$, indicating vanadyl porphyrin in studied oils. When these petroleum were irradiated in the UV-visible arose values of $\Delta g_0=12.6$, corresponding to the vanadyl non-porphyrin complexes containing sulphur ligand. When the oils were irradiated at 632 nm these values increased significantly ($\Delta g_0=39.0$) indicating the presence of vanadyl non-porphyrin containing oxygen ligand.

Key-words: Laser spectroscopy. Infrared spectrometry.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Composição e características do petróleo Árabe leve	13
Tabela 2	– Composição e características do petróleo da Bacia de Campos.....	13
Tabela 3	– Valores dos parâmetros de RPE da Hamiltoniana de spin do VO^{2+} no petróleo da Bacia de Campos	32
Tabela 4	– Valores dos parâmetros g e largura de linha (ΔH) para o sinal do radical livre no petróleo da bacia de Campos.....	33
Tabela 5	– Valores dos parâmetros da Hamiltoniana de spin do VO^{2+} no petróleo Árabe total	37
Tabela 6	– Valores para os parâmetros g e largura de linha (ΔH) do radical livre no petróleo Árabe total	37
Tabela 7	– Valores dos parâmetros da Hamiltoniana de spin do VO^{2+} na amostra de petróleo Árabe parcial.....	41
Tabela 8	– Valores dos parâmetros g e largura de linha (ΔH) para o radical livre no petróleo Árabe parcial	41
Tabela 9	– Valores dos parâmetros da Hamiltoniana de spin do VO^{2+} para o petróleo da Bacia de Campos irradiado com “laser”	43
Tabela 10	– Valores dos parâmetros g e largura de linha ΔH para o sinal do radical livre no petróleo da Bacia de Campos.....	43
Tabela 11	– Valores dos parâmetros da Hamiltoniana de spin do VO^{2+} para o petróleo Árabe total irradiado com “laser”	44
Tabela 12	– Valores dos parâmetros g e largura de linha ΔH para o sinal do radical livre no petróleo Árabe total.....	45
Tabela 13	– Valores dos parâmetros da Hamiltoniana de spin do VO^{2+} para o petróleo Árabe parcial irradiado com “laser”	46
Tabela 14	– Valores dos parâmetros g e largura de linha (ΔH) para o sinal do radical livre no petróleo Árabe parcial	47
Tabela 15	– Valores dos parâmetros da Hamiltoniana de spin do VO^{2+} em porfirinas para todas as amostras de petróleo.....	50
Tabela 16	– Valores de g e a largura de linha (ΔH) dos radicais livres para as amostragens	52

LISTA DE FIGURA

Figura 1 – Espectro de absorção para o petróleo e luz solar (GUEDES,1998)	15
Figura 2 – Estrutura molecular de uma metalo-porfirina.....	17
Figura 3 – Diagrama dos níveis de energia do VO ²⁺	22
Figura 4 – Equipamento de Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	24
Figura 5 – Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio	26
Figura 6 – Espectro de absorção para o vidro tipo “pyrex” (GUEDES,1998).....	27
Figura 7 – a) Espectro obtido para o petróleo de campo não irradiado á temperatura ambiente. b) Detalhe do sinal do radical livre. c) Espectro simulado obtido para VO ²⁺	30
Figura 8 – Petróleo de Campos irradiado por lâmpada de mercúrio por 9 horas à temperatura ambiente.	32
Figura 9 – a) Espectro obtido para o petróleo Árabe total não irradiado á temperatura ambiente. b) Detalhe do sinal do radical livre. c) Espectro simulado obtido para VO ²⁺	35
Figura 10 – Petróleo Árabe total irradiado por lâmpada de mercúrio por 9 horas à temperatura ambiente.	36
Figura 11 – a) Espectro obtido para o petróleo Árabe total não irradiado obtido á temperatura ambiente. b) Detalhe do sinal do radical livre. c) Espectro simulado obtido para VO ²⁺	39
Figura 12 – Petróleo Árabe parcial irradiado por lâmpada de mercúrio por 9 horas à temperatura ambiente.....	40
Figura 13 – Espectro de RPE para o petróleo de Campos irradiado com “laser”	42
Figura 14 – Espectro de RPE para o petróleo Árabe total irradiado com “laser”.....	44
Figura 15 – Espectro para o petróleo Árabe total irradiado com “laser” a 632 nm.	46

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 OBJETIVOS	11
2 PETRÓLEO	12
2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO (TISSOT E WELTRE, 1984)	13
2.2 FOTODEGRADAÇÃO DE PETRÓLEO	14
2.3 ASFALTENOS	16
2.4 METALO- PORFIRINAS	17
3 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	18
3.1 HAMILTONIANA DE SPIN	19
3.2 VANADIL PORFIRINA	20
3.3 RADICAIS LIVRES	22
4 PARTE EXPERIMENTAL	24
4.1 EQUIPAMENTO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	24
4.2 FONTES DE IRRADIAÇÃO	24
4.2.1 Reator com Fonte no UV – Visível (DQ – UFPR)	25
4.2.1.1 Preparo e irradiação das amostras	25
4.2.2 “Laser” Contínuo com Emissão no Vermelho (DF – UEL)	27
4.2.2.1 Preparo e irradiação das amostras	27
4.3 AMOSTRAS DE PETRÓLEO	28
4.4 MEDIDAS POR RPE	28
5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	29
5.1 IRRADIAÇÃO COM LÂMPADAS DE MERCÚRIO	29
5.1.1 Petróleo Campos	29
5.1.1a Amostra não Irradiada	29
5.1.1b Amostra Irradiada por 2 Horas	31
5.1.1c Amostra Irradiada por 9 Horas	31
5.1.2 Petróleo Árabe Total	33
5.1.2a Amostra não Irradiada	33

5.1.2b	Amostra Irradiada por 2 Horas	33
5.1.2c	Amostra Irradiada por 9 Horas	36
5.1.3	Petróleo Árabe Parcial	38
5.1.3a	Amostra não Irradiada	38
5.1.3b	Amostra irradiada por 2 Horas	38
5.1.3c	Amostra irradiada por 9 Horas	40
5.2	IRRADIAÇÃO COM “LASER” NO VERMELHO	42
5.2.1	Petróleo da Bacia Campos	42
5.2.2	Petróleo Árabe Total	43
5.2.3	Petróleo Árabe Parcial	45
6	DISCURSSÃO	48
6.1	ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS VO ²⁺	48
6.1A	INTERAÇÃO HIPERFINA (A)	48
6.1B	VALOR DE G	48
6.2	RADICAL LIVRE	51
6.2.1a	Valor de g	53
6.2.2b	Largura da Linha	54
6.2.3c	Irradiação	54
7	CONCLUSÃO	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

As mais avançadas nações industrializadas estão se defrontando com uma série de problemas relativos ao meio ambiente, problemas como resíduos perigosos, lençóis d'água contaminados e o controle de contaminantes; todos fazendo parte das questões que aguardam solução. Nos últimos anos problemas relacionados a remediação de resíduos perigosos (RIFE et al, 1989) têm sido considerados como da mais alta prioridade.

Resíduos típicos de interesse incluem metais pesados, combustíveis de aviação, combustíveis de veículos, solventes, agentes degradantes e subprodutos químicos.

A eliminação de substâncias químicas tóxicas e perigosas tem se tornado do maior interesse. Entre estes compostos de interesse destacamos: solventes, orgânicos voláteis, orgânicos clorados voláteis, dioxina, dibenzofuranos, pesticidas, hidrocarbonetos poliaromáticos de núcleo condensado ou isolado, clorofenóis, amianto, metais pesados e compostos arsênicos (HOFFMANN et al., 1995).

Afim de tratar este problema significativo, amplas pesquisas vêm sendo realizadas para desenvolver métodos de avanço analítico, bioquímico e físico-químicos para a caracterização e eliminação de compostos químicos perigosos do ar, do solo e da água.

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

A fotodegradação , que é um processo de degradação estimulada pela absorção de luz e que depende da latitude e da estação do ano, tem-se mostrado como um dos fatores determinantes no processo de remoção do óleo no meio ambiente (NICODEM, GUEDES e CORREA, 1998). Dentre os fatores essenciais ao processo de degradação fotoquímica estão a área do óleo exposta a luz e a condição de que o óleo absorva intensamente na região correspondente a luz visível e ultravioleta.

O estudo do processo de degradação fotoquímica do petróleo tipicamente brasileiro comparado a outros óleos é relevante, tendo em vista que trabalhos nesta área são

quase que inexistentes, indicando a falta de conhecimento dos mecanismos pelos quais o fenômeno acontece.

Países onde a incidência de luz solar é significativa, o processo de intemperismo fotoquímico é um mecanismo importante para a remoção de substâncias estranhas ao ambiente.

Neste trabalho foi observado o intemperismo fotoquímico do petróleo Brasileiro e Árabe estimulado por fonte policromática (UV, visível e infravermelho) e monocromática no vermelho (632 nm), tendo em vista os efeitos da luz sobre determinadas espécies químicas. Foi utilizada a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para monitorar possíveis modificações em espécies químicas paramagnéticas presentes nos óleos.

1.1 OBJETIVOS

- a) Determinar por meio de Ressonância Paramagnética Eletrônica a presença de espécies paramagnéticas nos petróleos da Bacia de Campos e Árabe leve;
- b) Determinar os parâmetros da Hamiltoniana de spin para as espécies paramagnéticas em cada tipo de óleo;
- c) Caracterizar o tipo de espécie paramagnética, se radical livre ou composto metálico;
- d) Observar como estas espécies reagem ao processo de irradiação por fonte policromática (UV/visível) e por fonte monocromática no vermelho.

2 PETRÓLEO

A composição do petróleo é extremamente complexa e varia de acordo com o tipo de petróleo (NAS,1985). Essa composição pode mudar com o tempo, mesmo quando o óleo é retirado de um mesmo poço. Portanto, é usualmente indicada a composição do óleo em termos gerais. Petróleo bruto contém hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, heterocíclicos com nitrogênio e enxofre, baixíssima concentração de alquenos e componentes contendo oxigênio. Essa composição geral é refletida na análise elementar quando é dada a percentagem de C, H, N e S.

A fração do óleo com alto peso molecular, insolúvel em pentano ou heptano é chamada de fração asfalteno. O restante é separado em alifático, aromático e fração polar (DALING et al,1990).

As técnicas mais utilizadas na análise de petróleo são as *Cromatográficas* e as *Espectroscópicas*. As técnicas *Cromatográficas* mais utilizadas são: *Líquida* (LC), para determinação da composição de hidrocarbonetos no petróleo (ZAKUPRA et al., 1979); *Gasosa* (GC), para óleos sintéticos (FRAME, CARMODY e FLANIGAN, 1978) e a *Permeação em Gel* (GPC), para estudo das frações de petróleo (TERRELL, 1981).

As técnicas *Espectroscópicas* mais utilizadas são: *Ressonância Magnética Nuclear* (RMN), para o estudo dos asfaltenos de petróleo (POSADOV et al.,1977); das frações de resinas de asfaltos (SEBOR et al., 1977); dos óleos crus por transformada de Fourier (HAJEK, SKELNAR E LANG, 1978); dos asfaltos e suas frações (TAKEGAMI et al., 1979); etc.

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), para o estudo dos radicais livres em asfaltenos (NIZUMA e STEELE, 1977); da estrutura de frações dos asfaltenos (CHERNOVA e CHUTKERASHIVLI, 1977); etc.

Espectroscopia no Infravermelho (IR) e *no Ultravioleta* (UV), em hidroxi-carbono, parafinas e naftenos (SHULOVA, 1978); em compostos de enxofre e enxofre molecular (BELAFI-RETHY,1979); etc.

O petróleo apresenta quantidades mensuráveis de metais na forma de compostos, como por exemplo, as metalo-porfirinas (DIKSON et al., 1972).

Os metais presentes no petróleo Árabe e no petróleo da Bacia de Campos estão listados nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Composição e características do petróleo Árabe *

Densidade	0,85
Teor de enxofre (% peso)	1,7
Teor de nitrogênio (% peso)	0,09
Pressão de vapor REID (psi)	3,5
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,08
Vanádio (ppm)	66,0
Níquel (ppm)	24,0

- informações cedidas pela CHEVRON.

Tabela 2 – Composição e características do petróleo da Bacia de Campos **

Densidade	0,90
Teor de enxofre (% peso)	0,26
Teor de nitrogênio (% peso)	0,49
Pressão de vapor REID (psi)	2,8
Índice de acidez (mg KOH /g)	0,2
Vanádio (ppm)	13,0
Níquel (ppm)	7,0

- ** informações divulgadas por Fernandes ,M.C.Z., 1994

2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO (TISSOT E WELTRE, 1984)

Os principais componentes do óleo cru podem ser agrupados em hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos.

A composição de hidrocarbonetos é freqüentemente considerada em termos de alcanos (ou parafinas), cicloalcanos (ou naftenos) e aromáticos.

Os aromáticos compreendem aromáticos puros, naftenoaromáticos (ciclos aromáticos e saturados condensados) e derivados de benzotiofeno (contendo heterocíclicos com enxofre).

Resinas e asfaltenos são frações de alto peso molecular que contêm átomos de N, S, e O. A unidade básica de sua estrutura é poli-aromático condensado.

Os hidrocarbonetos saturados são usualmente os mais importantes dos principais constituintes do petróleo. A principal exceção a esta regra são óleos degradados, os quais podem ter perdido parcialmente ou completamente seus alcanos, e ainda, alguns óleos imaturos ricos em constituintes pesados e nafteno-aromáticos. A distribuição de hidrocarbonetos saturados contidos no óleo é a seguinte:

- 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 saturados são conhecidos como óleos aromáticos;
- 3) óleos com somente 20-25% de hidrocarbonetos saturados representam os óleos pesados que sofreram degradação, ou seja, óleos que perderam parte ou totalmente seus alcanos.

Aromáticos e hidrocarbonetos nafteno-aromáticos são usualmente o segundo grupo mais importante dos constituintes do petróleo. Para a maioria (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 uma minoria (3%) contém mais do que 45%.

Resinas e asfaltenos 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. Em óleos pesados, resultante da alteração por atividade microbiana, lavagem por água e oxidação, seu conteúdo alcança limites de 25 a 60%, devido a eliminação ou degradação de hidrocarbonetos.

2.2 FOTODEGRADAÇÃO DE PETRÓLEO

Os processos de degradação sofridos pelo petróleo exposto ao ambiente, dependem de uma série de processos físicos, químicos e biológicos, denominados intemperismo (NICODEM et al., 1997).

Dentre os processos químicos de degradação de petróleo bruto destaca-se a fotodegradação. Pela composição variada e pela cor preta do óleo, espera-se que o mesmo absorva luz em vários comprimentos de onda do espectro. A irradiação solar disponível n

ambiente e a pré-disposição dos componentes do óleo em absorver esta luz (figura 1) estão em sintonia possibilitando a fotodegradação de petróleo quando ocorre derramamento.

Espectros de luz solar e petróleo

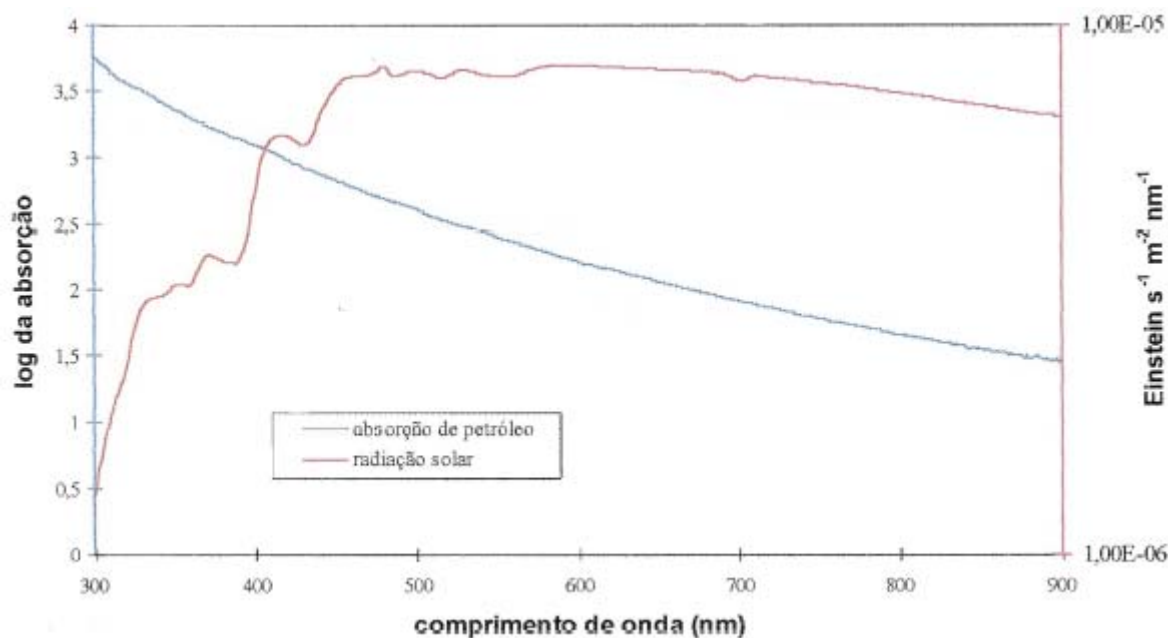


Figura 1 – Espectro de absorção para o petróleo e luz solar (GUEDES,1998)

O intemperismo fotoquímico do petróleo Brasileiro pela ação da luz do sol, como filme sobre a água do mar, tem sido estudado usando uma combinação de ferramentas analíticas, incluindo análise elementar; cromatografia gasosa; espectrometria de absorção no visível, no ultravioleta e no infravermelho, espectrofluorimetria e ressonância magnética nuclear. A intensidade de fluorescência do óleo decresce rapidamente sob irradiação, enquanto que um leve intemperismo pode ser observado por cromatografia gasosa e espectroscopia de absorção no infravermelho, mesmo após 100 horas de exposição à luz solar. Outros métodos utilizados não revelaram mudanças consideráveis na composição do óleo (NICODEM, GUEDES e CORREA,1998).

Quando têm-se um derrame de petróleo sobre água do mar, três mecanismos são propostos para atuar na remoção de hidrocarbonetos do mar. O primeiro é a evaporação seguida de fotooxidação no ar para compostos voláteis de baixo peso molecular (COX, PATRICK e CHANT, 1981). Para os componentes não voláteis restantes, são os processos de consumo biológico e a degradação fotoquímica (BONGIOVANE, BORGARELLO e PELIZZETTI, 1989).

O processo de degradação fotoquímica pode ocorrer através de quatro processos distintos. O primeiro refere-se a transferência de energia entre estados eletronicamente excitados (usualmente triplete) de componentes aromáticos e polares para o oxigênio molecular gerando oxigênio singlete (GORMAM, 1992), os quais reagem com compostos aromáticos e heterocíclicos com enxofre por adição.

Um segundo processo seria a fotodimerização de certos poliaromáticos encontrados em petróleo bruto, praticamente os mesmos capazes de participar das reações com oxigênio singlete (GUEDES, 1998).

Um terceiro processo é aquele que envolve radicais livres. Estes induzem a auto-oxidação do óleo bruto. Foi visto (THOMINETTE e VERDU, 1984) que na presença de um supressor de radicais livres ocorre a inibição do processo de fotooxidação do óleo.

Um quarto processo seria o de transferência de elétrons iniciando oxigenações (LOPEZ, 1990), onde em um filme fino de óleo sobre água do mar reações fotoquímicas ocorram na interface e, que elétrons se transfiram formando cátion radical ou ânion radical, os quais podem então iniciar oxigenações via radical livre.

2.3 ASFALTENOS

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

A natureza molecular dos asfaltenos de petróleo tem sido assunto de muitas investigações. Técnicas analíticas de espectroscopia usualmente fornecem as principais características da fração asfaltênica, a qual é composta por distribuição de moléculas aromáticas altamente diferenciadas e muito complexas, circundadas ou ligadas a cadeias alifáticas e a heteroátomos . Estas moléculas diferem significativamente em suas características químicas, como peso molecular, aromaticidade, substituição “alquil”, grupos funcionais, heteroátomos e conteúdo de metais.

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

2.4 METALO-PORFIRINAS

Petróleo bruto e componentes destilados de óleos pesados contém traços de metais como ferro, níquel, cobre e vanádio. Vanádio e níquel são conhecidos por combinarem, pelo menos parcialmente, na forma de complexos de porfirinas (TRIEBS, 1934). O vanádio encontrado no petróleo existe no estado de oxidação +4 na forma de complexos organo-metálicos, sendo aproximadamente 50% na forma de porfirinas e 50% na forma de outros compostos não-porfíricos (SARACENO, FANALE e COGGESHALL, 1961).

O vanádio no estado de valência +4, como vanadil (VO^{2+}), reage prontamente para formar quelatos e sua ocorrência na natureza na forma de vanadil porfirina (ERDMAN et al., 1956) é freqüente.

A ligação entre o vanádio e o oxigênio é altamente covalente, produzindo um campo cúbico com simetria axial (O'REILLY, 1959). Os complexos de vanadil porfirinas apresentam absorção de radiação eletromagnética a partir de 570 nm (GRIGSBY e GREEN, 1997). A estrutura molecular de uma metalo-porfirina é dada na figura 2.

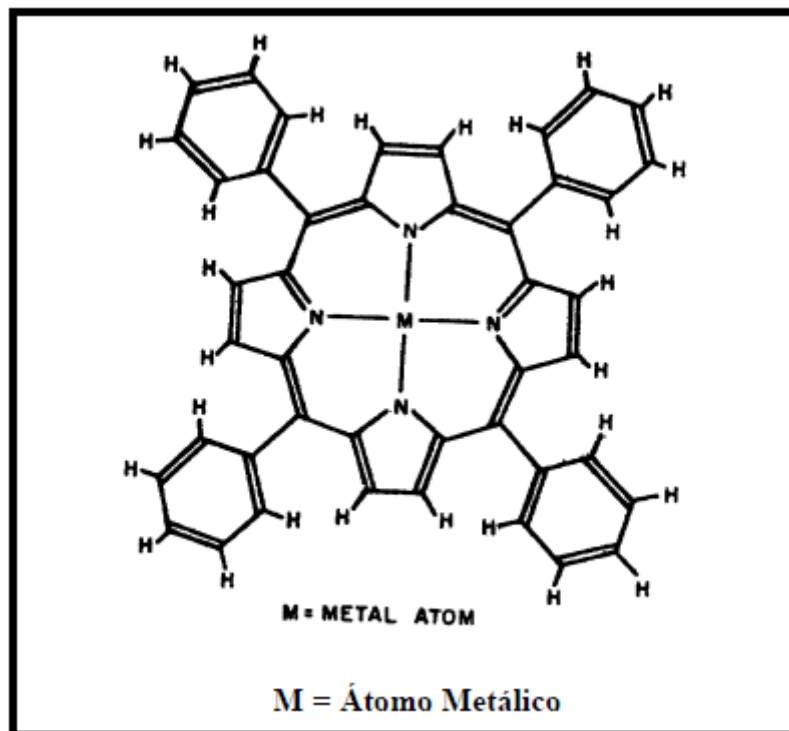


Figura 2 – Estrutura molecular de uma metalo- porfirina:

3 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Desde que foi descoberta por ZAVOISKY (1945), a Ressonância Paramagnética de Elétrons (RPE) têm-se desenvolvido rapidamente e vem sendo aplicada em um grande número de áreas de pesquisa. Essencialmente ela forma um ramo da espectroscopia de alta resolução usando frequências na região de microondas.

RPE difere da espectroscopia de microonda simples por estar concentrada em materiais paramagnéticos, materiais nos quais os níveis de energia podem ser sintonizados pela aplicação de um campo magnético, de modo a ressoar a uma dada frequência (ORTON, 1968).

Um elétron em um átomo tem um momento angular intrínseco de spin e um momento angular orbital devido ao seu movimento ao redor do núcleo atômico, sendo que esses momentos angulares podem ter apenas valores quantizados e estes são números quânticos específicos. Qualquer desses momentos do elétron dá aparecimento a um momento magnético. O momento magnético total é o vetor soma desses dois momentos magnéticos (SARACENO, FANALE e COGGESHALL, 1961).

Átomos ou íons contendo camadas eletrônicas fechadas e elétrons emparelhados têm momento angular total igual a zero. Deste modo, apenas poucos dos elementos comuns são paramagnéticos, tendo em vista que para um átomo ser paramagnético, deve possuir pelo menos um elétron desemparelhado.

Em experimentos de RPE, apenas as componentes do momento angular de spin podem ser livremente orientadas num campo magnético, desde que a componente orbital seja fortemente influenciada pelo campo elétrico existente no complexo.

Há muitos métodos de detecção e medida dos momentos de spin do elétron (INGRAM, 1955). Quando um material submetido a RPE, dá origem a um espectro, o sinal proveniente deste é então comparado com um padrão adequado, cujo espectro é conhecido.

Os elementos de transição são aqueles onde os elétrons preenchem uma camada externa *s* antes de preencherem completamente uma camada interna *d* ou *f*. O fato de um íon metálico possuir uma camada não preenchida, e deste modo um momento magnético permanente, a qual pode ter sua energia alterada por um campo externo, não significa necessariamente que a espectro de RPE pode ser observado para estas espécies. Um fator que desempenha um papel crucial em experimentos de ressonância paramagnética eletrônica é a intensidade do campo, ou seja, a intensidade com que a espécie interage eletricamente com

seus vizinhos mais próximos. Tanto maior for a interação entre espécies vizinhas menor será a probabilidade de registro por ressonância paramagnética eletrônica (ABRAGHAM e BLEANEY, 1970).

3.1 HAMILTONIANA DE SPIN

Uma espécie paramagnética em um material pode existir em um nível de energia discreto dentre os muitos existentes. Estes são os autovalores do operador Hamiltoniano, o qual representa a energia eletrônica total do íon. Usualmente apenas os níveis com energia mais baixa são populados à temperatura ambiente e são estes os níveis que estão envolvidos no processo de RPE, sendo as transições entre níveis eletrônicos induzidas por um campo de radiação de microondas estacionário.

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

O método da Hamiltoniana de spin é o mais adequado para se descrever a energia em termos de um pequeno número de parâmetros, os quais permitirão expressar os resultados experimentais de maneira concisa. A forma geral da Hamiltoniana de spin é expressa na equação 1 (ORTON, 1968):

$$H_S |\Psi_N\rangle = E_N |\Psi_N\rangle, \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

H_S = operador Hamiltoniano de spin

Ψ_N = auto estado de spin

E_N = auto valor de energia

3.2 VANADIL PORFIRINA

Um íon vanadil tetravalente com configuração eletrônica $3d^1$ na camada de valência, existe numa de forma estável como VO^{2+} , sendo as ligações com o oxigênio de caráter altamente covalentes (O'REILLY, 1959).

A espécie VO^{2+} contém um elétron desemparelhado ($S=1/2$) interagindo com um núcleo de ^{51}V ($I = 7/2$) e seu espectro de ressonância paramagnética pode ser descrito pela Hamiltoniana de spin apresentada na equação 2 (ABRAGHAM e BLEANEY, 1970):

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \quad (\text{eq. 2})$$

onde

β = magneton de Bohr,

H = campo magnético externo,

S = operador de spin eletrônico,

I = operador de spin nuclear,

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

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

g_{\perp} = fator espectroscópico na direção perpendicular e

g_{\parallel} = fator espectroscópico na direção paralela.

Termos adicionais incluindo a interação Zeeman-nuclear e a de quadrupólo são muito pequenos e podem ser desprezados (ABRAGHAM e BLEANEY, 1970).

No caso de g e A serem isotrópicos, ou seja, uma molécula girando, toma-se a média sobre todas orientações possíveis e a Hamiltoniana da equação 2 tem como solução:

$$H_{m_I} = H_0 - A_0 m_I - \frac{A_0^2}{2B_0} \left[\frac{63}{4} - m_I^2 \right], \quad (\text{eq. 3})$$

onde

A_0 = parâmetro da interação hiperfina,

H_0 = campo magnético e

m_I = número quântico magnético nuclear, e ainda:

$$H_0 = \frac{h\nu}{g_0\beta}, \quad (\text{eq. 4})$$

os fatores g e A são dados pelas equações (McCONNELLE,1956; GOLDING, 1969 e O'REILLY,1959) :

$$g_{EFF} = g_0 = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}), \quad (\text{eq. 5})$$

$$A_{EFF} = A_0 = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp}), \quad (\text{eq. 6})$$

onde A_{EFF} e g_{EFF} são os valores efetivos dos parâmetros (CHAND e UPRETI, 1984) . As vanadil porfirinas são caracterizadas por possuírem $\Delta g_0 \cong 22.3$, onde o fator Δg_0 ("chemical shift") é definido relativo a diferença entre o valor de g_0 (observado) e o valor de g do elétron livre (2,0023) de acordo com a equação 7 (DICKSON e PETRAKIS, 1974):

$$\Delta g_0 = (2,0023 - g_0) \times 10^3 \quad (\text{eq. 7})$$

À temperatura ambiente, o espectro de RPE do VO^{2+} compõem-se de dezesseis linhas com espaçamento desigual, sendo oito pertencentes a direção paralela e oito pertencentes a direção perpendicular (O'REILLY, 1959).

O diagrama dos níveis de energia do vanadil (VO^{2+}) nesta configuração é dado na figura 3:

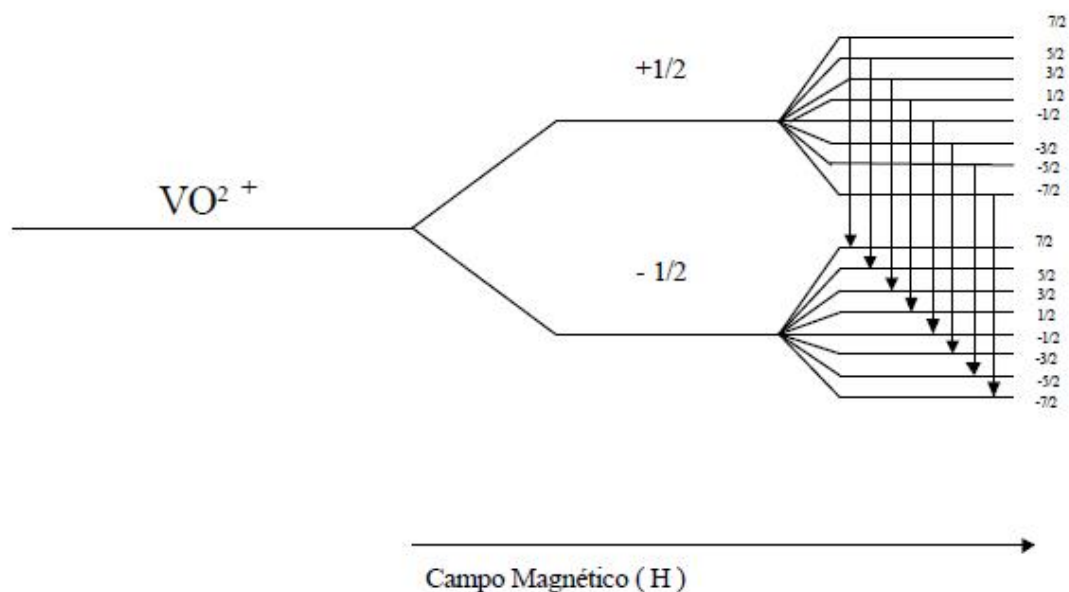


Figura 3 – Diagrama dos níveis de energia do VO^{2+} .

3.3 RADICAIS LIVRES

São espécies químicas que apresentam um elétron desemparelhado, conseqüentemente são detectáveis pelo equipamento de ressonância paramagnética eletrônica. Em muitos dos radicais livres orgânicos, os elétrons estão livres para mover-se por todo radical da molécula e com isso 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 (ORTON, 1968):

$$\mathcal{H} = \beta H g S, \quad (\text{eq. 8})$$

onde :

\mathcal{H} := operador hamiltoniano;

β = magneton de Bohr;

H = campo magnético externo;

g = fator de separação espectroscópico, que neste caso é isotrópico;

S = spin do elétron .

A solução para a eq. 8, única , é :

$$H_0 = \frac{h\nu}{g\beta} \quad (\text{eq. 9})$$

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 EQUIPAMENTO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

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

O espectrômetro é ilustrado na figura 4. Basicamente, apresenta a fonte de microondas, o eletroímã, a cavidade onde são introduzidas as amostras e o sistema de coleta de dados.

A fonte de radiação, um Klystron, emite microondas com frequências próximas a 9 GHz (banda X).

Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente.

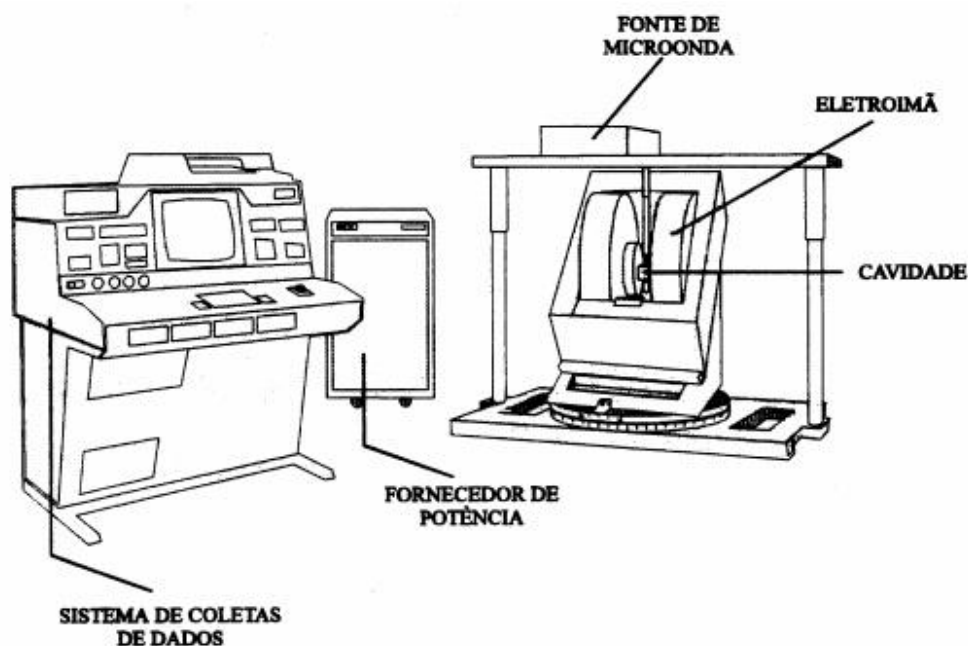


Figura 4 – Equipamento de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

4.2 FONTES DE IRRADIAÇÃO

As amostras de petróleo foram submetidas a irradiação por duas fontes luminosas diferentes:

4.2.1 Reator com Fonte no UV – Visível (DQ – UFPR)¹

As amostras de óleo foram submetidas a irradiação sob uma lâmpada comercial de mercúrio (iluminação de rua) com potência de 450W emitindo principalmente na região entre 200 e 400nm . Esta lâmpada teve seu invólucro protetor externo retirado. O espectro de transmitância do “pyrex” é mostrado na figura 5.

O reator utilizado é provido de ventilação mecânica. Durante os intervalos de irradiação e análise as amostras foram conservadas em geladeira à temperatura de $\pm 10^{\circ} C$.

4.2.1.1 Preparo e irradiação das amostras

As amostras foram submetidas a irradiação por dois intervalos de tempo diferentes. No primeiro dia foram submetidas a duas horas consecutivas. No segundo dia foram submetidas a sete horas consecutivas

de irradiação.

As amostras foram submetidas a um total de nove horas de irradiação sob lâmpada de mercúrio, em tubos de “pyrex” de 4mm de diâmetro interno, tubos esses utilizados em experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN). Seu espectro de absorção é mostrado na figura 6.

¹ Laboratório de Polímeros do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná

Lâmpada a vapor de mercúrio PHILIPS HPL – N 250 W temperatura de cor: aproximadamente 4000 graus Kelvins

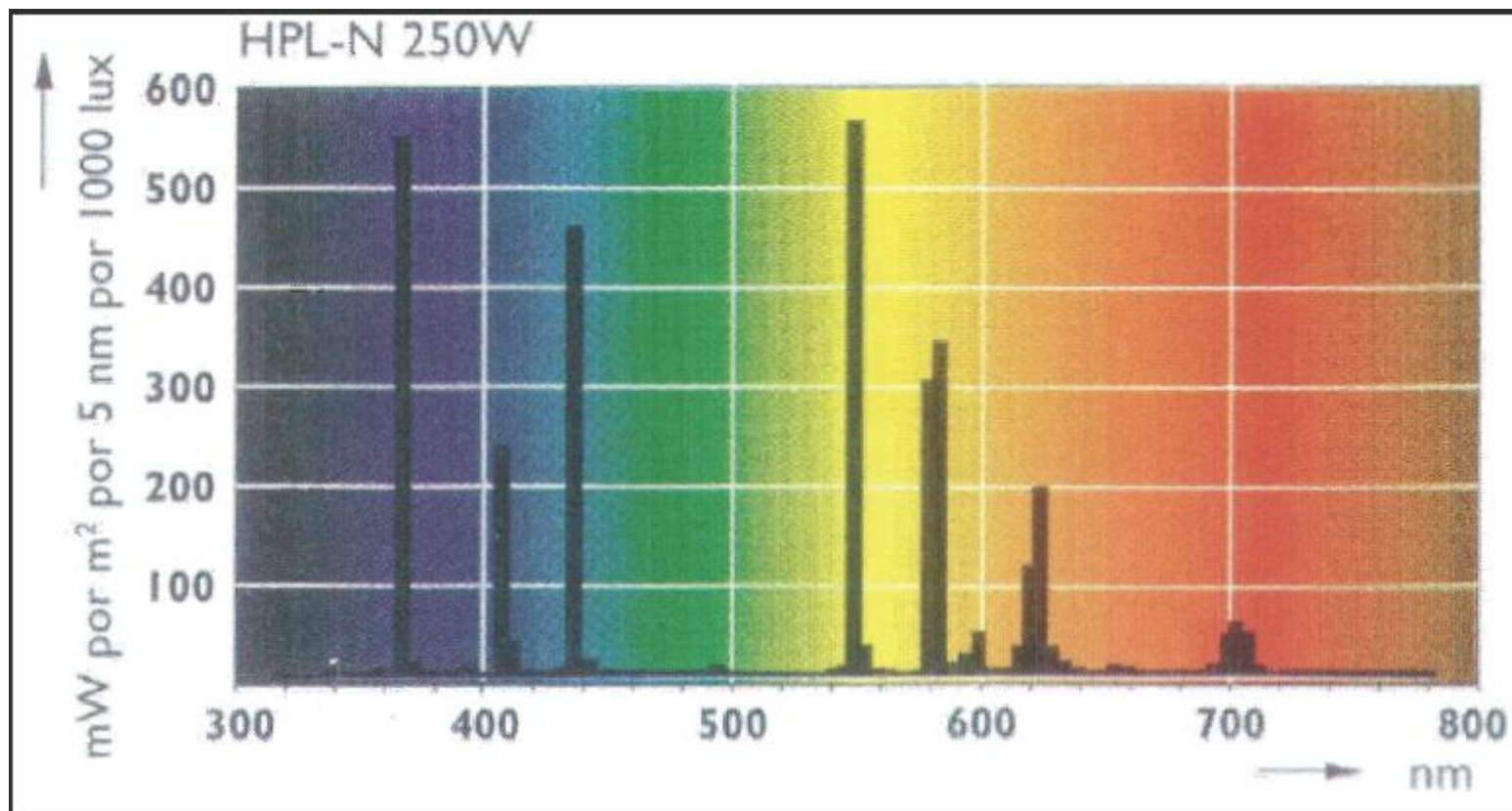


Figura 5 – Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio

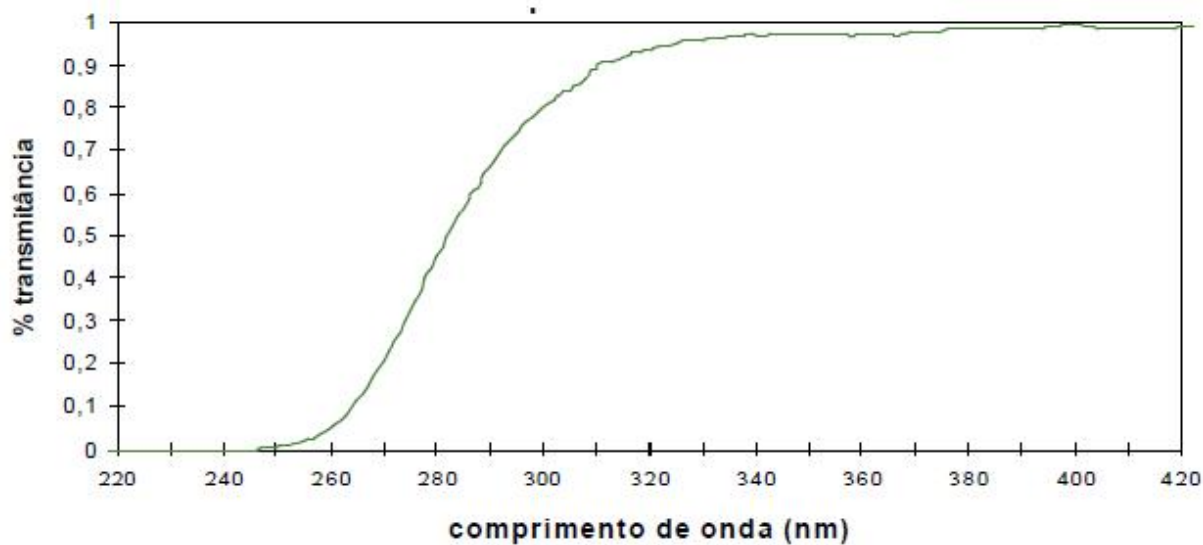


Figura 6 – Espectro de absorção para o vidro tipo “pyrex” (GUEDES,1998).

4.2.2 “Laser” Contínuo com Emissão no Vermelho (DF – UEL)²

As amostras foram submetidas a irradiação sob “laser” de He-Ne com potência de 15mW e emissão monocromática a 632 nm.

4.2.2.1 Preparo e irradiação das amostras

Cada amostra foi submetida a irradiação sob o “laser” por oito horas e meia consecutivas.

Durante o processo de irradiação as amostras encontravam-se dentro dos tubos de RMN.

² Laboratório de Ótica do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina

4.3 AMOSTRAS DE PETRÓLEO

Foram utilizados dois tipos de petróleo, totalizando 3 amostras diferentes. Um tipo de óleo proveniente da Bacia de Campos - RJ. A esta amostra foi dado o nome de petróleo de Campos.

As outras duas amostras de óleo utilizadas foram obtidas à partir do petróleo da região da Arábia Saudita. Parte do óleo foi utilizado sem nenhum tratamento, a esta amostra denominamos Árabe total. Outra parte desse óleo foi submetida a destilação até 260° C , eliminando a fração mais volátil, a este óleo foi dado o nome de Árabe parcial.

Todas as amostras de óleo foram recolhidas, tratadas e fornecidas pelo CENPES-PETROBRAS³.

4.4 MEDIDAS POR RPE

As amostras de óleo não irradiadas e irradiadas, por fonte UVvisível ou por “laser” no vermelho, em tubos de RMN foram inseridas na cavidade do equipamento de RPE.

Os espectros foram registrados (figuras 7 e 8 do item V.1.1; figuras 9 e 10 do item V.1.2; e figuras 11 e 12 do item V.1.3) e os valores calculados (tabela 15 e 16) utilizando o “software” *WINEPR* da Bruker .

Foram feitas também simulações de espectros , à partir dos parâmetros obtidos experimentalmente, utilizando o “software” *SimFonia* da Bruker. Os espectros simulados encontram-se no capítulo V, na figura 7 do item V.1.1.a , na figura 9 do item V.1.2.a e na figura 11 do item V.1.3.a.

³ Centro de Pesquisas da Petrobras – Cidade Universitária – Ilha do Fundão – Rio de Janeiro

5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 IRRADIAÇÃO COM LÂMPADAS DE MERCÚRIO

5.1.1 Petróleo Campos

5.1.1a Amostra não Irradiada

O espectro RPE para a amostra, figura 7a, apresenta um conjunto de linhas, onde superpõe-se linhas pertencentes aos eixos paralelo e perpendiculares. Esses eixos são os eixos que compõe o parâmetro g nas direções x , y e z . A direção z foi assumida como direção paralela ao campo magnético enquanto que x e y são as perpendiculares, então para cada parâmetro da Hamiltoniana de spin temos 2 eixos perpendiculares e 1 eixo paralelo (eq. 5). O mesmo se aplica ao parâmetro A (eq. 6).

O sinal intermediário mais intenso, figura 7b, foi colocado em destaque e corresponde a radicais livres (MONTANARI et al, 1997) presentes na fração asfáltica de óleos brutos. O radical livre dá origem a uma única linha correspondente a transição entre o spin $+1/2$ e $-1/2$.

O espectro simulado, figura 7c, corresponde a espécie vanadil (O'REILLY, 1959) sempre presentes em todos os tipos de petróleo. A espécie paramagnética VO^{2+} origina 6 linhas paralelas no espectro.

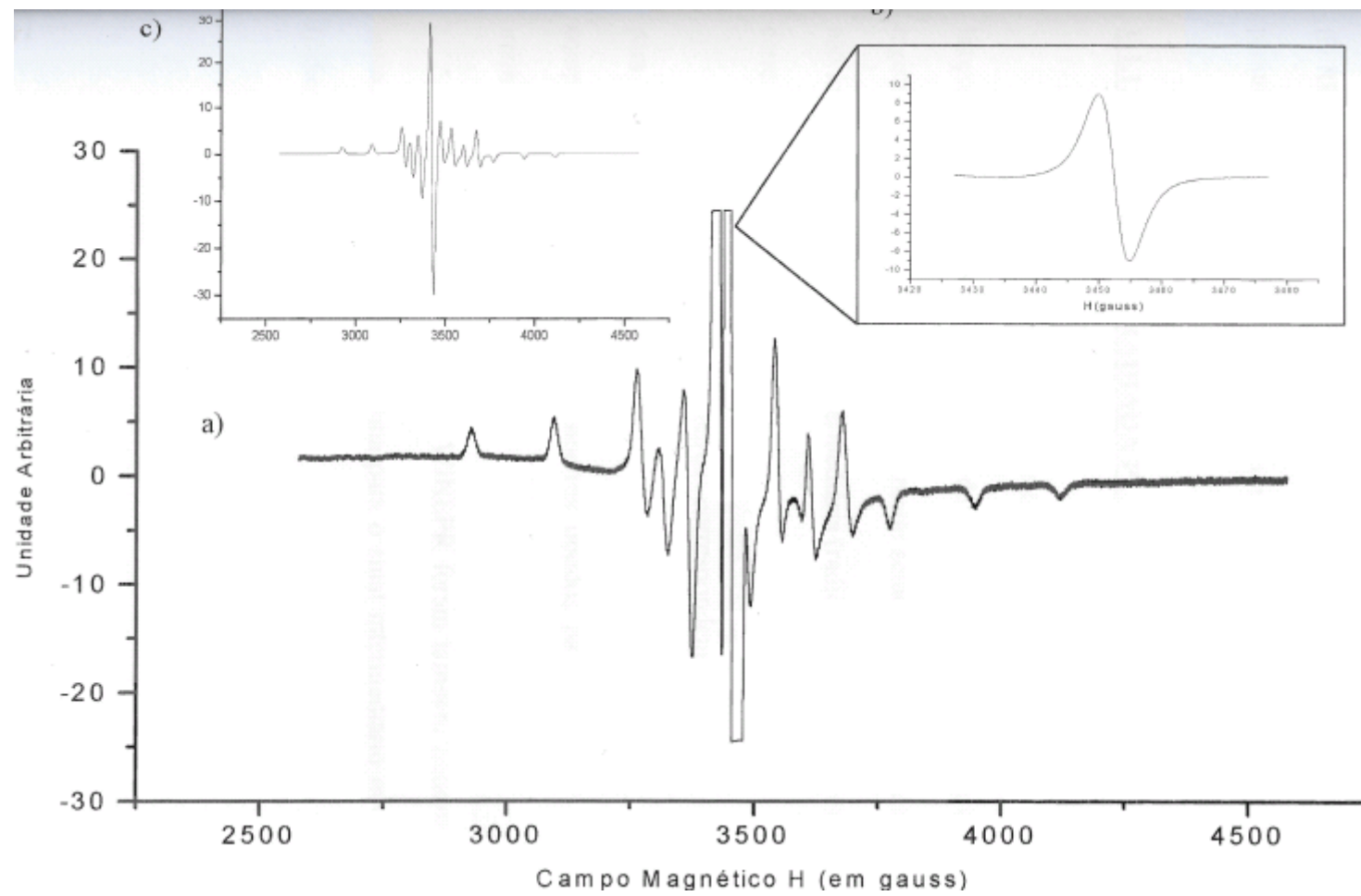


Figura 7 – a) Espectro obtido para o petróleo de campo não irradiado á temperatura ambiente. b) Detalhe do sinal do radical livre.
c) Espectro simulado obtido para VO^{2+}

5.1.1b Amostra Irradiada por 2 Horas

O óleo da Bacia de Campos tendo sido submetido a irradiação por lâmpada de mercúrio por um período de 2 horas, teve seu espectro de RPE registrado. Este espectro apresentou grande semelhança com aquele do óleo não irradiado, exibindo a linha intermediária (radical livre) e também as linhas correspondentes ao $VO_2^?$.

Os valores dos parâmetros correspondentes ao $VO_2^?$ são iguais para a interação hiperfina (A), e ligeiramente diferentes para g , quando comparados aos valores dos parâmetros obtidos para o mesmo óleo não irradiado (tabela 3).

Através do “software” WINEPR foram também obtidos valores aproximados de g e largura de linha para o sinal intermediário mais intenso (radical livre), listados na tabela 4.

5.1.1c Amostra Irradiada por 9 Horas

O óleo da Bacia de Campos submetido a mais 7 horas de irradiação com lâmpada de mercúrio, totalizando 9 horas de irradiação, teve seu espectro registrado na figura 8. Este espectro também apresenta grande semelhança com o espectro da amostra não irradiada, figura 7a.

Os valores para o parâmetro A não apresentam mudança, e g sofre variação, quando comparados aos valores obtidos para o óleo não irradiado (tabela 3).

O espectro para o radical livre não apresentou diferença em relação ao espectro do radical livre na amostra não irradiada (figura 7b).

A grande linha intermediária, associada a radicais livres apresenta mudanças quando compara-se os resultados obtidos para g e para a largura de linha (ΔH) com aquelas para a amostra não-irradiada (tabela 4)

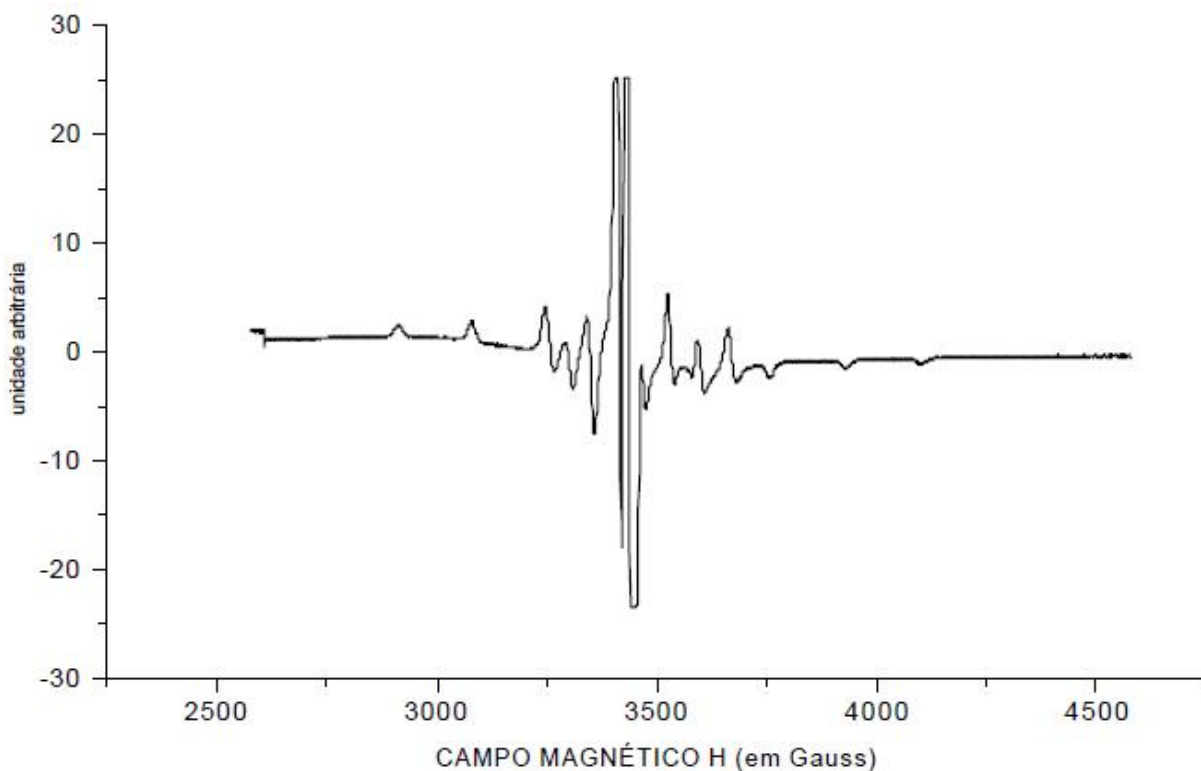


Figura 8 – Petróleo de Campos irradiado por lâmpada de mercúrio por 9 horas à temperatura ambiente.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros de RPE da Hamiltoniana de spin do VO^{2+} No petróleo da Bacia de Campos .

TEMPO DE IRRADIAÇÃO LÂMPADA DE MERCÚRIO	INTERAÇÃO HIPERFINA $A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1})$	INTERAÇÃO HIPERFINA $A_{\parallel} (10^{-4} cm^{-1})$	VALORES DE g_{\perp}	VALORES DE g_{\parallel}	Δg_0
0h	54,0	156,0	1,987	1,965	22,8
2h	54,0	156,0	1,996	1,967	17,0
9h	54,0	156,0	1,998	1,973	12,6

OBS: O erro estimado para os valores de A é $\pm 0,5$, e para valores de g é $\pm 0,001$

Tabela 4 – Valores dos parâmetros g e largura de linha (ΔH) para o sinal do radical livre no petróleo da bacia de Campos.

TEMPO DE IRRADIAÇÃO <i>LÂMPADA DE MERCURIO</i>	VALORES DE g	LARGURA DE LINHA ΔH (em Gauss)
0h	2,0046	5,04
2h	2,0047	5,04
9h	2,0053	5,80

OBS.: os valores para g têm erro estimado em $\pm 0,0001$ e a largura de linha em $\pm 0,05$.

5.1.2 Petróleo Árabe Total

5.1.2a Amostra não Irradiada

O espectro de RPE para esta amostra , figura 9a, é idêntico ao registrado para o petróleo de Campos não irradiado, figura 7a. Possui o mesmo número de linhas, onde também aparece a linha intermediária (radicais livres) de maior intensidade.

O espectro em destaque (figura 9b) apresentado pelo radical livre é semelhante ao espectro desta mesma espécie no óleo de Campos não irradiado.

Foi obtido um espectro simulado equivalente para ao $VO_2^?$ no petróleo Árabe total (figura 9a).

5.1.2b Amostra Irradiada por 2 Horas

O espectro para esta amostra de petróleo apresenta grande semelhança com aquele do óleo não irradiado.

Os parâmetros obtidos para o VO_2 são semelhantes aos do óleo não irradiado no que diz respeito aos valores de A , enquanto que os valores de g foram alterados (tabela 5)

A linha intermediária (radical livre) apresentou pequena variação nos parâmetros quando comparados com o óleo não irradiado (tabela 6).

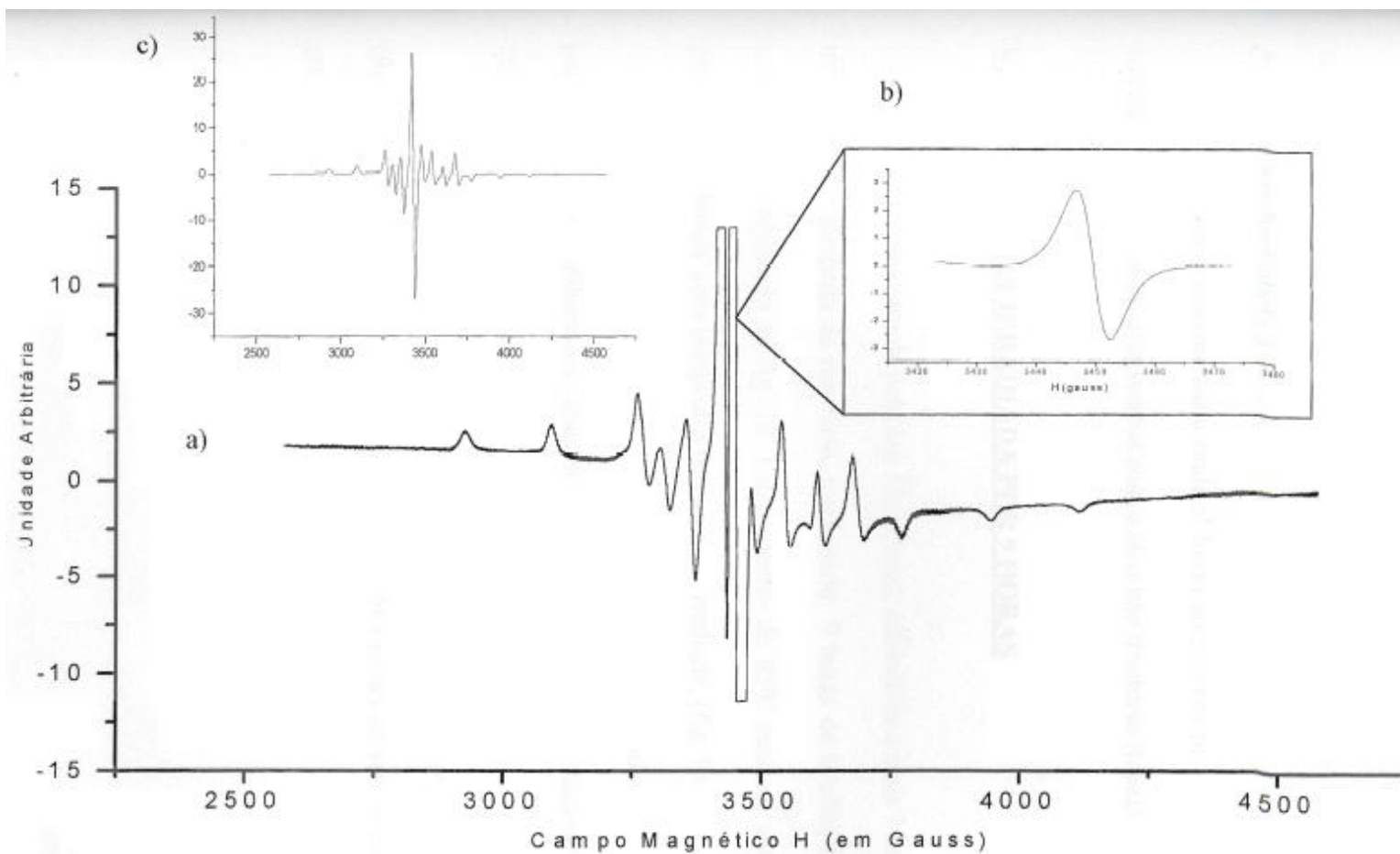


Figura 9 – a) Espectro obtido para o petróleo Árabe total não irradiado á temperatura ambiente. b) Detalhe do sinal do radical livre. c) Espectro simulado obtido para VO^{2+} .

5.1.2c Amostra Irradiada por 9 Horas

Esta amostra de petróleo Árabe total, submetida a mais 7 horas de irradiação sob lâmpada de mercúrio, totalizando 9 horas de irradiação, teve seu espectro registrado na fig. 10. Este espectro de RPE também apresenta grande semelhança com o espectro do óleo não irradiado, (fig. 9a).

Considerando-se o sinal para o $VO_2^?$, os valores para os parâmetros g são diferentes, enquanto os parâmetros A mantêm-se iguais quando comparados ao óleo não irradiado (tabela 5).

A grande linha intermediária, associada a radicais livres (figura 9b), apresenta mudança significativa nos valores de seus parâmetros quando comparados ao óleo não irradiado (tabela 6).

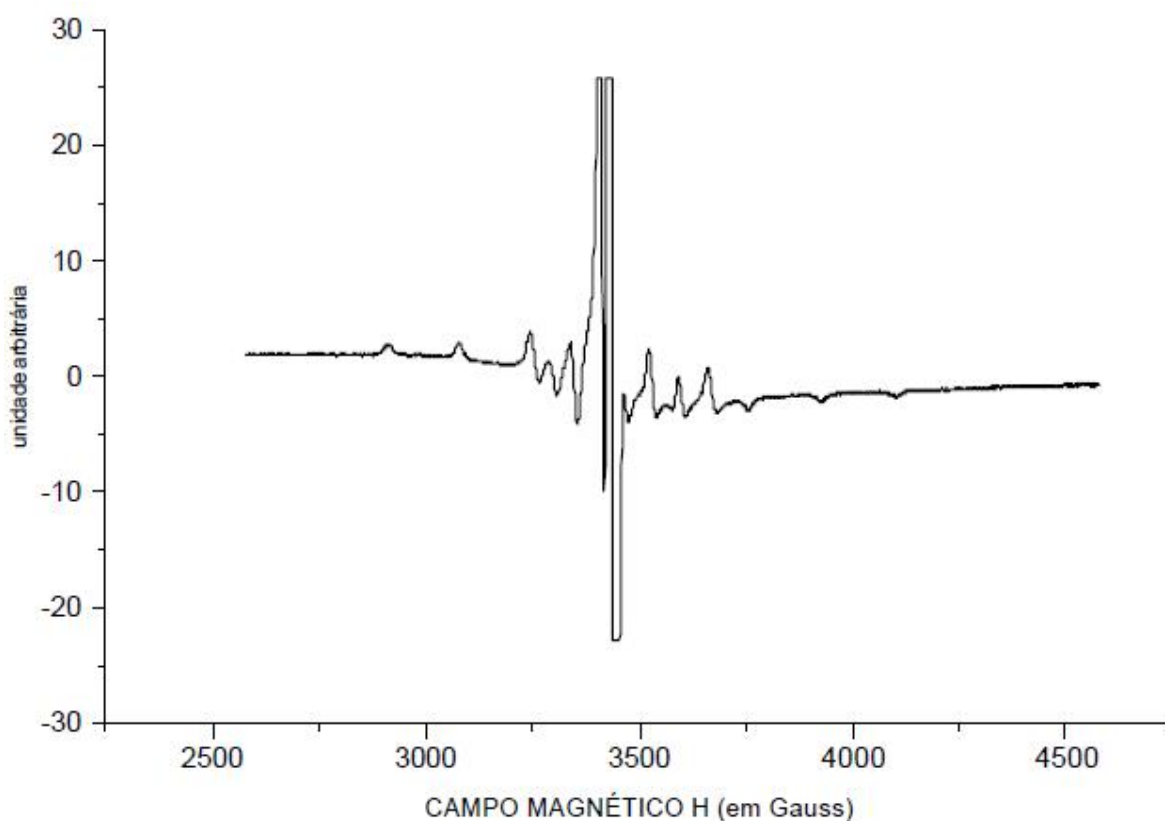


Figura 10 – Petróleo Árabe total irradiado por lâmpada de mercúrio por 9 horas à temperatura ambiente.

Tabela 5 – Valores dos parâmetros da Hamiltoniana de spin do VO^{2+} no petróleo Árabe total

TEMPO DE IRRADIAÇÃO LÂMPADA DE MERCÚRIO	INTERAÇÃO HIPERFINA $A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1})$	INTERAÇÃO HIPERFINA $A_{\parallel} (10^{-4} cm^{-1})$	VALORES DE g_{\perp}	VALORES DE g_{\parallel}	Δg_0
0h	54,0	156,0	1,987	1,965	22,8
2h	54,0	156,0	1,995	1,966	17,0
9h	54,0	156,0	1,998	1,973	12,6

OBS.: Os parâmetros A tem erro estimado em $\pm 0,5$, e os parâmetros g tem erro de $\pm 0,001$

Tabela 6 – Valores para os parâmetros g e largura de linha (ΔH) do radical livre no petróleo Árabe total

TEMPO DE IRRADIAÇÃO LÂMPADA DE MERCÚRIO	VALORES DE g	LARGURA DE LINHA ΔH (em Gauss)
0h	2,0053	5,70
2h	2,0053	5,70
9h	2,0055	5,91

OBS.: os valores de g têm erro estimado em $\pm 0,0001$ e a largura de linha em $\pm 0,05$

5.1.3 Petróleo Árabe Parcial

5.1.3a Amostra não Irradiada

O espectro desta amostra é exibido na fig. 11a, apresentando grande semelhança com o espectro das demais amostras de petróleo não irradiado.

A linha intermediária (radical livre) do espectro de RPE, mostrado na figura 11b, tem os valores de seus parâmetros apresentados na tabela 7.

A espécie VO^{2+} teve seu espectro de RPE simulado. Esse espectro encontra-se registrado na figura 11c.

5.1.3b Amostra Irradiada por 2 Horas

A amostra de petróleo Árabe parcial foi submetida à irradiação sob lâmpada de mercúrio por um período de 2 horas e teve seu espectro registrado. Este espectro apresenta grande semelhança com o espectro da amostra não irradiada.

O sinal de VO^{2+} foi observado, os valores do parâmetro A não apresentam mudanças em relação à amostra não irradiada, entretanto, os valores de g sofrem alteração (tabela 7). A linha intermediária (radical livre) apresenta variação na largura de linha, sendo que o parâmetro g não apresenta mudança significativa após irradiação (tabela 8).

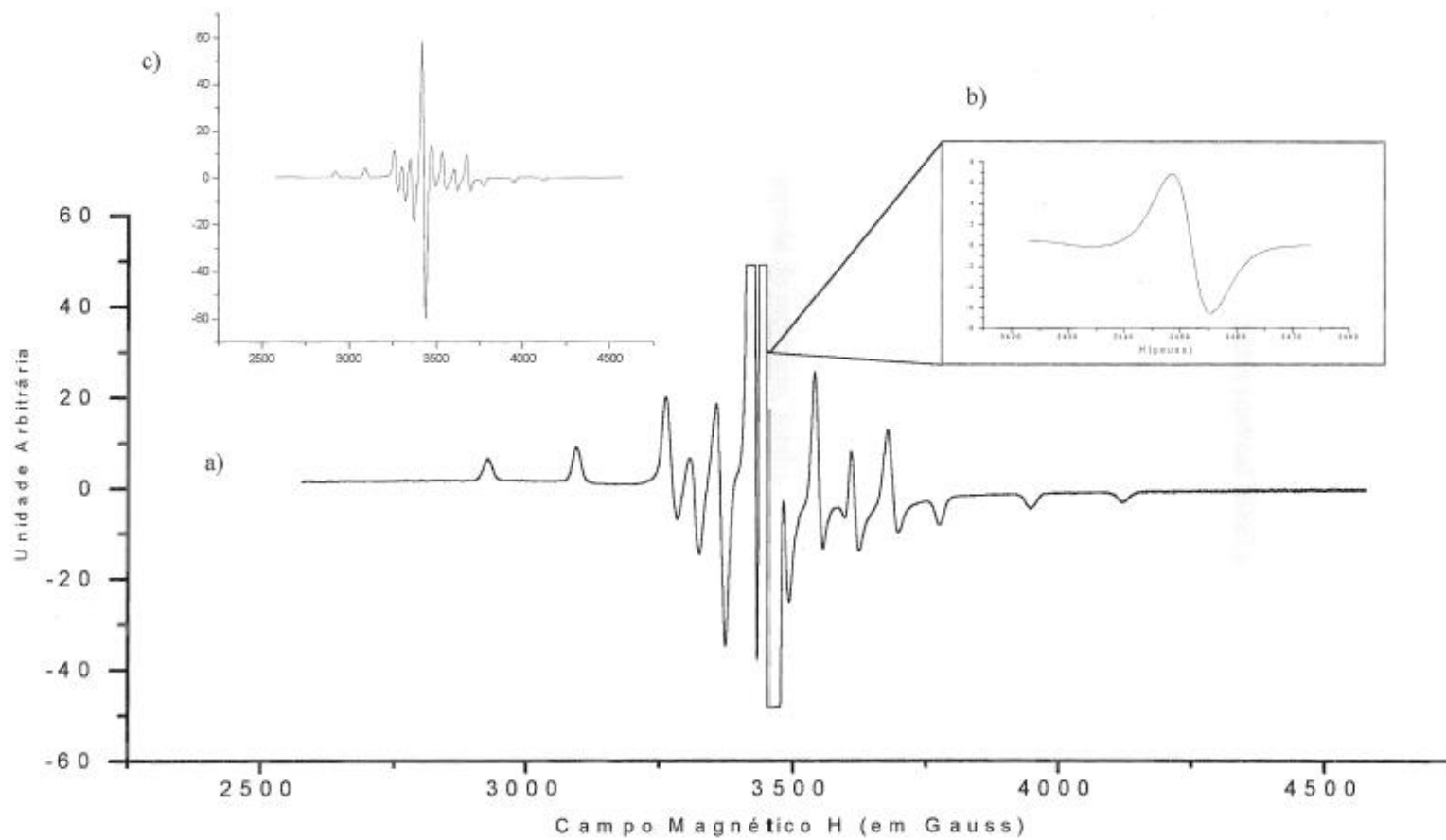


Figura 11 – a) Espectro obtido para o petróleo Árabe total não irradiado obtido á temperatura ambiente. b) Detalhe do sinal do radical livre. c) Espectro simulado obtido para VO^{2+} .

5.1.3c Amostra irradiada por 9 Horas

A amostra de petróleo Árabe parcial submetida a mais 7 horas de irradiação sob lâmpada de mercúrio, totalizando 9 horas, teve seu espectro registrado na fig. 12 . Este espectro é semelhante ao espectro da amostra não irradiada do mesmo óleo.

Os parâmetros para a Hamiltoniana de spin desta amostra se encontram na tabela 7. Novamente, os parâmetros A não apresentam nenhuma variação, enquanto os parâmetros g apresentam diferença mínima quando comparados à mesma amostra de óleo irradiada por 2 horas ou não irradiada (tabela 7).

Para o radical livre os valores de g e da largura de linha (ΔH) modificam-se quando comparados aos valores obtidos para o óleo não irradiado (tabela 8).

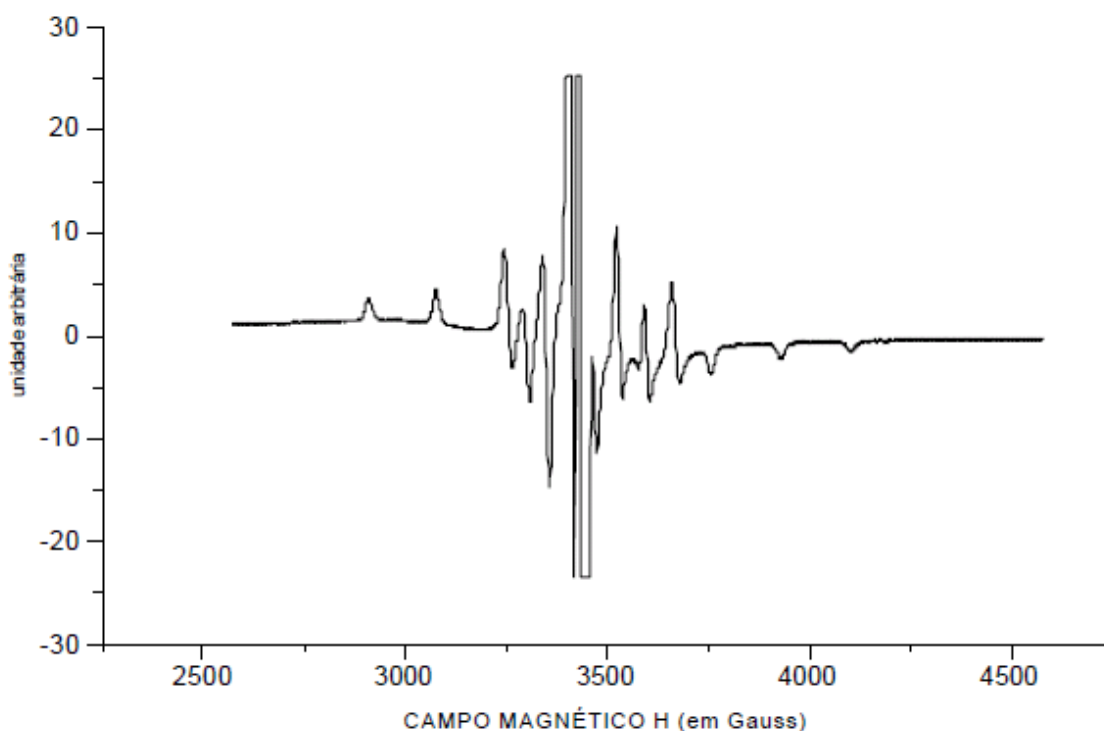


Figura 12 – Petróleo Árabe parcial irradiado por lâmpada de mercúrio por 9 horas à temperatura ambiente.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros da Hamiltoniana de spin do VO^{2+} na amostra de petróleo Árabe parcial.

TEMPO DE IRRADIAÇÃO <i>LÂMPADA DE MERCÚRIO</i>	INTERAÇÃO HIPERFINA $A_{\perp} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	INTERAÇÃO HIPERFINA $A_{\parallel} (10^{-4} \text{ cm}^{-1})$	VALORES DE g_{\perp}	VALORES DE g_{\parallel}	Δg_0
0h	54,0	157,5	1,987	1,965	22,8
2h	54,0	157,5	1,995	1,967	17,0
9h	54,0	157,5	1,998	1,973	12,6

Os valores de g tem erro estimado em $\pm 0,001$, e os valores de A tem erro estimado em $\pm 0,5$

Tabela 8 – Valores dos parâmetros g e largura de linha (ΔH) para o radical livre no petróleo Árabe parcial

TEMPO DE IRRADIAÇÃO <i>LÂMPADA DE MERCÚRIO</i>	VALORES DE g	LARGURA DE LINHA ΔH (em Gauss)
0h	2,0053	6,78
2h	2,0052	7,38
9h	2,0055	7,34

OBS.: os valores de g têm erro estimado em $\pm 0,0001$ e a largura de linha em $\pm 0,05$

5.2 IRRADIAÇÃO COM “LASER” NO VERMELHO

5.2.1 Petróleo da Bacia Campos

A amostra do óleo de Campos submetida a 8 horas e meia de irradiação com “laser” a 632 nm teve seu espectro registrado na figura 13.

Os valores para VO^{2+} (tabela 9) diferem somente no fator espectroscópico (g) e os valores para a interação hiperfina (A) permanecem praticamente inalterados quando são comparados aos valores obtidos para o óleo não irradiado.

O sinal do radical livre apresenta variação tanto no g quanto na largura de linha (ΔH) quando comparado com a amostra não irradiada (tabela 10).

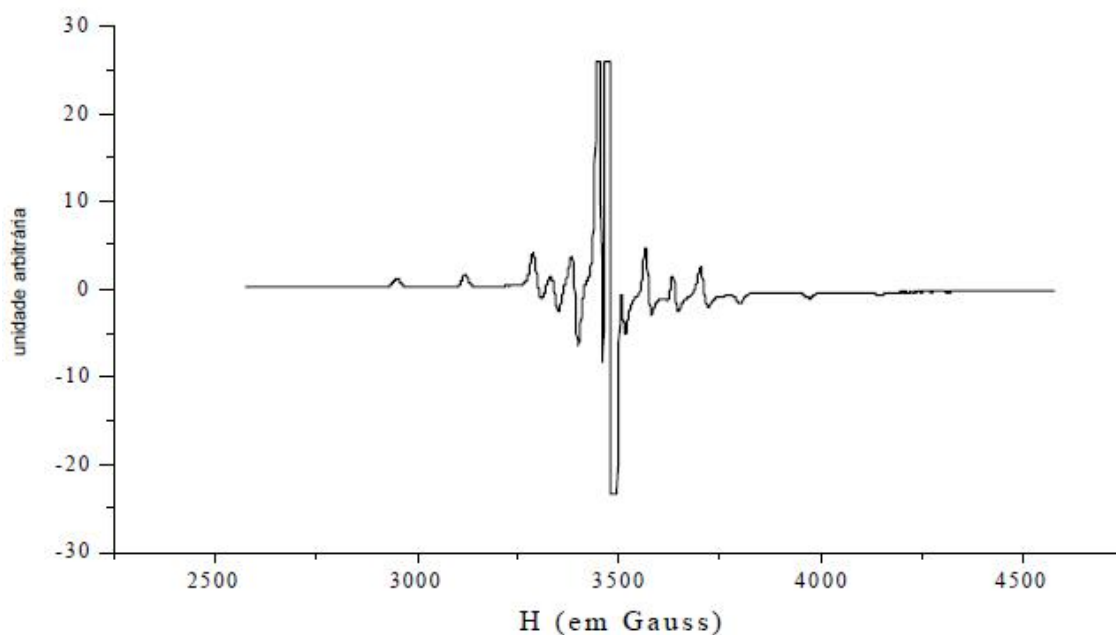


Figura 13 – Espectro de RPE para o petróleo de Campos irradiado com “laser”.

Tabela 9 – Valores dos parâmetros da Hamiltoniana de spin do VO^{2+} para o petróleo da Bacia de Campos

TEMPO DE IRRADIAÇÃO “laser”	INTERAÇÃO HIPERFINA $A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1})$	INTERAÇÃO HIPERFINA $A_{\parallel} (10^{-4} cm^{-1})$	VALORES DE g_{\perp}	VALORES DE g_{\parallel}	Δg_0
0h	54,0	156,0	1,987	1,965	22,8
8h 30min	53,5	155,5	1,970	1,950	39,0

OBS.: Os parâmetros g tem erro estimado em $\pm 0,001$ e os parâmetros A têm erro $\pm 0,5$.

Tabela 10 – Valores dos parâmetros g e largura de linha ΔH para o sinal do radical livre no petróleo da Bacia de Campos.

tempo de irradiação “laser”	Valores de g	Largura de linha ΔH (em Gauss)
0h	2,0046	5,04
8h 30min	2,0044	5,85

OBS.: Os valores para o parâmetro g têm erro estimado em $\pm 0,0001$ e para a largura de linha em $\pm 0,05$

5.2.2 Petróleo Árabe Total

A amostra deste óleo submetida a 8 horas e meia de irradiação com “laser” teve seu espectro registrado por RPE (figura 14).

Para VO^{2+} os valores do parâmetro g variam enquanto que os valores do parâmetro A permanecem aproximadamente constantes quando comparados com o óleo não irradiado (tabela 11).

O sinal correspondente ao radical livre apresenta variação tanto no valor de g quanto no valor da largura de linha (ΔH) quando comparados ao óleo não irradiado (tabela 12).

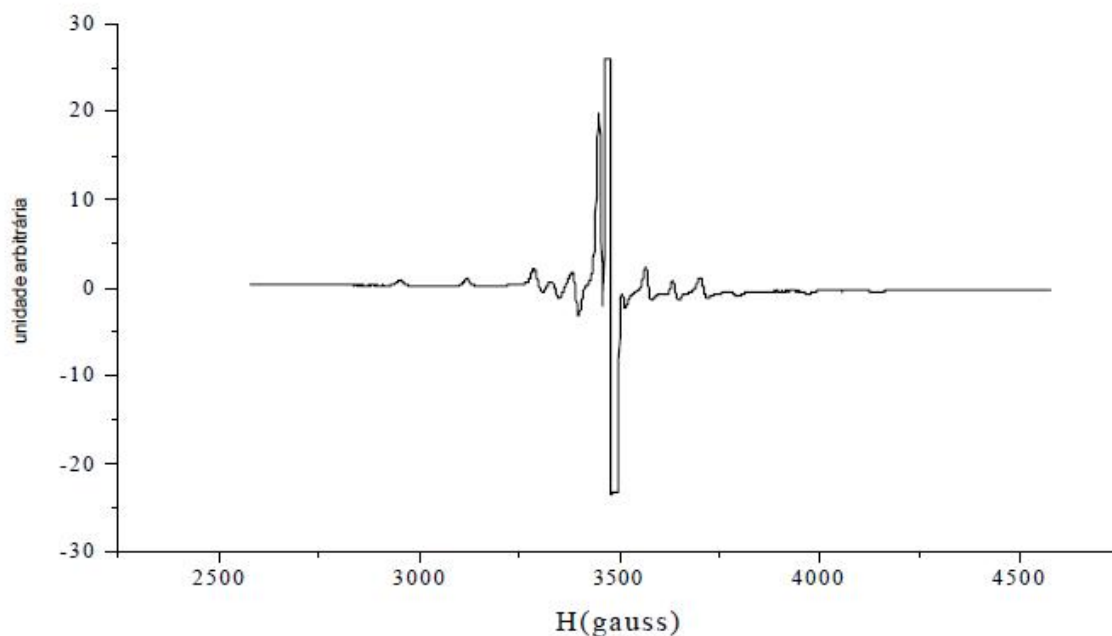


Figura 14 – Espectro de RPE para o petróleo Árabe total irradiado com “laser”.

Tabela 11 – Valores dos parâmetros da Hamiltoniana de spin do VO^{2+} para o petróleo Árabe total.

TEMPO DE IRRADIAÇÃO “laser”	INTERAÇÃO HIPERFINA A_{\perp} ($10^{-4} cm^{-1}$)	INTERAÇÃO HIPERFINA A_{\parallel} ($10^{-4} cm^{-1}$)	VALORES DE g_{\perp}	VALORES DE g_{\parallel}	Δg_0
0h	54,0	156,0	1,987	1,965	22,8
8h 30min	53,5	155,5	1,970	1,950	39,0

OBS.: Os parâmetros g têm erro estimado em $\pm 0,001$ e os parâmetros A têm erro $\pm 0,5$

Tabela 12 – Valores dos parâmetros g e largura de linha (ΔH) para o sinal do radical livre no petróleo Árabe total

tempo de irradiação "laser"	valores de g	largura de linha ΔH (em Gauss)
0h	2,0053	5,70
8h 30min	2,0047	6,62

OBS.: os valores de g têm erro estimado em $\pm 0,0001$ e a largura de linha em $\pm 0,05$

5.2.3 Petróleo Árabe Parcial

Esta amostra de óleo ao ser submetida ao processo de irradiação com "laser" a 632 nm durante 8 horas e meia apresenta o mesmo perfil de RPE quando comparada a outras amostras de óleo irradiadas com "laser", petróleo de Campos e Árabe total.

O VO^{2+} apresenta variação nos parâmetros g enquanto que os parâmetros A permanecem quase que inalterados (tabela 13) quando comparados aos valores obtidos para o óleo não irradiado.

O sinal de RPE para o radical livre apresenta variação apenas em g mantendo o valor para a largura de linha (ΔH) praticamente inalterado (tabela 14).

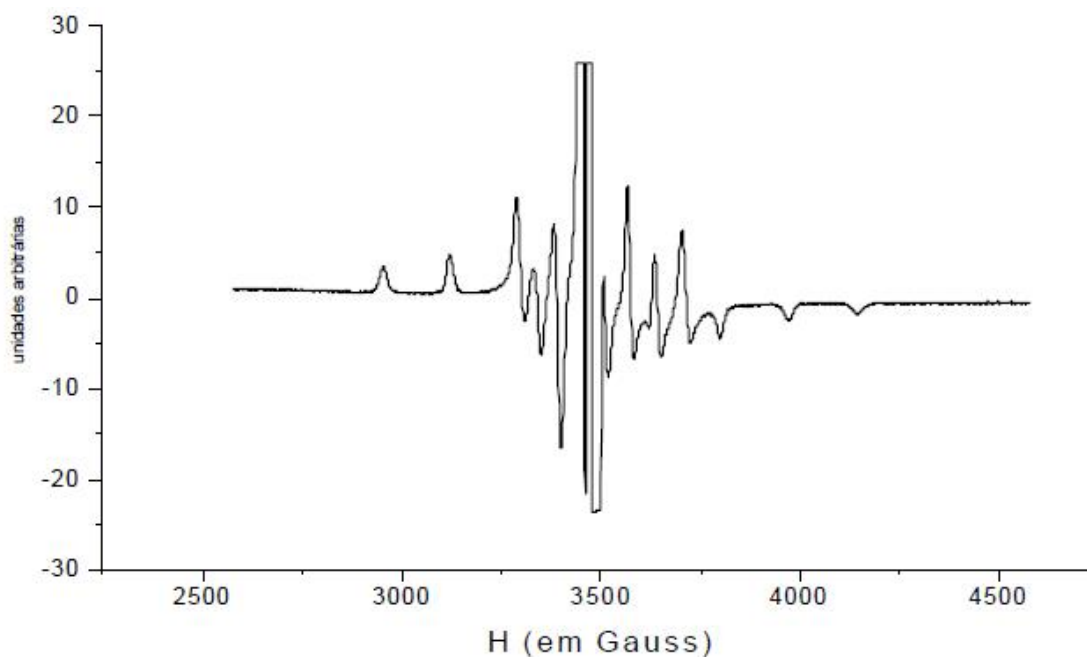


Figura 15 – Espectro para o petróleo Árabe total irradiado com “laser” a 632 nm.

Tabela 13 – Valores dos parâmetros da Hamiltoniana de spin do VO^{2+} para o petróleo Árabe parcial .

TEMPO DE IRRADIAÇÃO “laser”	INTERAÇÃO HIPERFINA A_{\perp} (10^{-4} cm^{-1})	INTERAÇÃO HIPERFINA A_{\parallel} (10^{-4} cm^{-1})	VALORES DE g_{\perp}	VALORES DE g_{\parallel}	Δg_0
0h	54,0	157,0	1,987	1,965	22,8
8h 30min	53,5	155,5	1,970	1,950	39,0

OBS. :Os parâmetros g têm erro estimado em $\pm 0,001$ e os parâmetros A têm erro $\pm 0,5$

Tabela 14 – Valores dos parâmetros g e largura de linha (ΔH) para o sinal do radical livre no petróleo Árabe parcial

tempo de irradiação <i>"laser"</i>	Valores de g	Largura de linha ΔH (em Gauss)
0h	2,0052	6,78
8h 30min	2,0043	6,75

OBS.: os valores de g têm erro estimado em $\pm 0,0001$ e a largura de linha em $\pm 0,05$

6 DISCURSSÃO

Através da técnica espectroscópica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), espécies paramagnéticas foram observadas em petróleo tipicamente brasileiro.

Parâmetros das hamiltonianas de “spins” foram determinados para as espécies VO^{2+} e radical livre nos petróleos da Bacia de Campos (RJ) e Árabe leve.

6.1 ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS VO^{2+}

6.1A INTERAÇÃO HIPERFINA (A)

Espectros de RPE de petróleos mostram linhas de interação hiperfina que auxiliam na identificação dos complexos porfirínicos de vanádio no óleo bruto (SARACENO, FANALE e COGGESHALL, 1961).

Segundo os resultados aqui obtidos pode-se afirmar que os óleos analisados, Bacia de Campos e Árabe leve, contêm vanadil porfirinas representadas por linhas hiperfinas traçadas nos espectros. Porém, mudanças não são observadas nos valores do parâmetro A quando os óleos são irradiados com lâmpada de mercúrio (UV-visível) ou “laser” a 632nm.

6.1B VALOR DE G

A partir dos fatores espectroscópicos $g_0 \{g_0 = 1/3 (g_{//} + 2g_{\perp})\}$ foram encontrados os valores de $\Delta g_0 \{\Delta g_0 = (2,0023 - g_0)10^3\}$ (DICKSON e PETRAKIS, 1974), os quais expressam mudanças químicas. Valores diferentes para o parâmetro Δg_0 representam diferenças estruturais na distribuição dos ligantes ao redor do VO^{2+} em

complexos, já que em se tratando de petróleo bruto é praticamente impossível isolar frações distintas de compostos de vanádio.

Os valores de $\Delta g_0 \cong 22,8$ obtidos para os óleos não-irradiados revelam a presença de complexos vanadil porfirinas no petróleo brasileiro e no petróleo árabe. Todas as amostras de óleos não irradiados possuem o mesmo valor de g_0 (tabela 15).

Após irradiação os valores de g sofrem alteração. Isto é atribuído a mudanças da vizinhança em torno da espécie paramagnética VO^{2+} . Esta mudança se faz diferenciada com o uso das diferentes fontes de irradiação.

Sabe-se que metalo porfirinas são cromóforos que absorvem na região do vermelho visível, por isto, mudanças seletivas e significativas podem ter ocorrido quando os óleos foram irradiados a 632nm.

Os valores (tabela 15) de $\Delta g_0 \cong 12,6$ encontrados quando os óleos são irradiados no UV-visível, revelam a presença de complexos vanadil não-porfirínicos nos óleos.

Foi observado (DICKSON e PETRAKIS, 1974) que valores de Δg_0 abaixo de 22,8, no caso de petróleo, sugerem a presença de complexos de vanádio contendo enxofre. Quando os óleos são irradiados com “laser” a 632nm os valores encontrados de $\Delta g_0 \cong 39,0$ sugerem a presença de complexos de vanádio não-porfirínicos contendo oxigênio como ligante (DICKSON e PETRAKIS, 1974).

Ambas as irradiações provocam destruição de vanadil porfirinas. Pode-se afirmar ainda que a irradiação em 632nm é responsável por valores de Δg_0 bem mais distantes daqueles obtidos para vanadil porfirinas.

As primeiras 2 horas de exposição dos petróleos a irradiação UVvisível provocam mudanças no Δg_0 de 22,8, correspondente a vanadil porfirinas, para Δg_0 de 17,0. No final de 9 horas de irradiação o Δg_0 cai para 12,6, demonstrando assim que as primeiras horas de exposição são mais significativas para a destruição de vanadil porfirinas.

As irradiações a 632nm e no UV-visível provocam alterações nos componentes do óleo através de mecanismos diferenciados, caracterizados pela absorção da luz por diversos componentes dentro do óleo. A irradiação a 632nm parece seletiva para incorporação de oxigênio no complexo de vanádio.

Tabela 15 –Valores dos parâmetros da Hamiltoniana de spin do VO²⁺ em porfirinas para todas as amostras de petróleo

fonte de irradiação	tempo de irradiação	PETRÓLEO DA BACIA DE CAMPOS		PETRÓLEO ÁRABE TOTAL		PETRÓLEO ÁRABE PARCIAL	
		valor de g_o	Δg_o	valor de g_o	Δg_o	valor de g_o	Δg_o
	0h	1,979	22,8	1,979	22,8	1,979	22,8
lâmpada de mercúrio (UV-visível)	2h	1,986	17,0	1,986	17,0	1,986	17,0
	9h	1,990	12,6	1,990	12,6	1,990	12,6
“laser” (632 nm)	8h 30min	1,963	39,0	1,963	39,0	1,963	39,0

OBS.: Os valores determinados para g_o têm erro estimado em $\pm 0,001$

6.2 RADICAL LIVRE

Espectros de RPE de petróleos apresentam linhas de ressonância, sendo a intermediária, a mais intensa, correspondente a radical livre (SARACENO, FANALE e COGGESHALL, 1961).

Radicais livres orgânicos estão presentes em asfaltenos de petróleo, porém sua natureza molecular é muito pouco conhecida devido a multiplicidade da estrutura molecular que causa o aparecimento de um único sinal de RPE não resolvido, com largura de linha de 4-6 Gauss (SCOTTI e MONTANARI, 1998).

Segundo os resultados aqui obtidos pode-se afirmar que os petróleos analisados, Bacia de Campos e Árabe leve, contêm o sinal equivalente a radical livre. Os óleos estudados apresentam valores diferentes para o parâmetro g e largura de linha (tabela 16).

Tabela 16 –.. Valores de g e a largura de linha (ΔH) dos radicais livres para as amostragens

fonte de irradiação	tempo de irradiação	<u>Petróleo de Campos</u>		<u>Petróleo Árabe Total</u>		<u>Petróleo Árabe Parcial</u>	
		valor de g	largura de linha (ΔH)	valor de g	largura de linha (ΔH)	valor de g	largura de linha (ΔH)
	0h	2,0046	5,04	2,0053	5,70	2,0053	6,78
lâmpada de mercúrio (UV-visível)	2h	2,0047	5,04	2,0053	5,70	2,0052	7,38
	9h	2,0053	5,80	2,0055	5,91	2,0055	7,43
“laser” (632 nm)	8h 30min	2,0044	5,85	2,0048	6,62	2,0043	6,75

Obs.: Os valores de g têm erro estimado em $\pm 0,0001$ e a largura de linha (ΔH) em $\pm 0,05$

6.2.1a Valor de g

O parâmetro g é sensível a vizinhança química do elétron desemparelhado, embora os asfaltenos (fração pesada do óleo) retratem a natureza de uma mistura de radicais livres. Estes radicais são associados com sistemas π deslocalizados estabilizados por ressonância em centros policromáticos. Os valores de g para os radicais livres de asfaltenos em alguns óleos já pesquisados variam de 2,0028 a 2,0034 (MONTANARI et al, 1998), sendo maiores do que aqueles para íons radicais de hidrocarboneto aromático, e crescem com o decréscimo da fração aromática e o conteúdo de carbono relacionado.

Os valores de g aqui obtidos foram de 2,0046 para o petróleo de Campos e 2,0053 no petróleo Árabe (tabela 16). Os resultados, pelo menos em parte, se devem ao fato do óleo brasileiro ser mais aromático, proporcionando valor de g mais próximo do elétron livre (2,0023). Estes valores de g também indicam que outros átomos, além de carbono e hidrogênio, estão presentes na estrutura eletrônica dos radicais, os quais fazem com que o parâmetro g dependa do conteúdo destes heteroátomos.

A natureza dos radicais presentes em asfaltenos foi sugerida por comparação utilizando-se compostos puros (YEN et al, 1962). Mostrou-se que os valores do parâmetro g para os radicais em asfaltenos correspondem a certos tipos de radicais neutros de carbono e nitrogênio. Radicais contendo enxofre possuem valores de $g \sim 2,0080$, e são maiores do que os encontrados normalmente em asfaltenos (BIELSKI e GEBICKI, 1967). É provável que a quantidade de radical enxofre no óleo árabe seja superior aquela do óleo brasileiro, pois radicais de enxofre possuem valores de g mais elevados. Não é possível definir com precisão a natureza de radicais, mas nota-se os diferentes heteroátomos no sistema π deslocalizado. Em um sistema deslocalizado, o elétron desemparelhado percorre átomos diferentes, assim, o aumento na quantidade de heteroátomos provoca aumento no valor de g .

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

6.2.2b Largura da Linha (ΔH)

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

O radical livre observado no petróleo brasileiro possui $\Delta H \sim 5,04$ Gauss e o árabe leve $\Delta H \sim 5,70$ Gauss. O alargamento da linha é devido a interação dipolar dos “spins”. O petróleo brasileiro sendo um óleo mais aromático possui linha mais estreita, pois a aromaticidade acarreta este estreitamento da linha do radical livre.

Por outro lado a alta viscosidade do óleo pode também facilitar a interação dipolar dos “spins”, surgindo assim, uma linha de largura superior para o sinal do radical presente no óleo árabe parcial ($\Delta H \sim 6,78$ Gauss).

6.2.3c Irradiação

A irradiação no UV-visível, sob lâmpada de mercúrio, aumenta o valor de g e a largura de linha do sinal para o radical livre no óleo brasileiro. Isto se deve a destruição, pelo menos parcial, dos aromáticos presentes neste óleo.

No petróleo árabe surge uma diminuição no valor de g quando este óleo é irradiado com “laser” a 632 nm. Isto demonstra uma menor interação do elétron desemparelhado com a vizinhança, efeito este que traduz alterações na estrutura molecular das espécies submetidas a irradiação.

Quando as amostras de óleos são submetidas as irradiações observase aumento na largura de linha (tabela 16). Isto provavelmente se deve ao surgimento de novas espécies de radicais livres gerados fotoquimicamente.

7 CONCLUSÃO

Espetroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (CRE) além de ser útil característica da estrutura molecular dos asfaltenos de petróleo é sensível a mudança de natureza fotoquímica no óleo.

Valores obtidos para os parâmetro de RPE indicam:

- Radicais livres de C, N e S nos petróleos pesquisados, sendo mais significativa a presença de enxofre no óleo árabe.
- Destruição de aromáticos e eliminação de vanadil porfirinas, durante as irradiações de petróleo brasileiro e árabe leve.
- A existência de complexos de vanadil não- porfiríco contendo “enxofre” como ligante após irradiação com fonte UV- visível.
- A existência de complexos de vanadil não- porfirínico contendo “oxigenação” como ligante após irradiação a 632nm, sugerindo oxigenação de complexos de vanádio nos óleos.

REFERÊNCIAS

- Abraham A., Bleaney B. (1970): “*Electron Paramagnetic Resonance Of Transition Ions*”, OXFORD.
- Belafi-Rethy K.: *Acta. Chem. Acad. Sci. Hung.*, **99**, 13 (1979); *C. A.* **91**, 142895y (1979).
- Bielski B. H. J., Gebicki J. M., (1967); “*Atlas of Electron spin Resonance Spectra*”, p. 606-613, *Academic Press. New York, N. Y.*
- Bongiovanni R., Borgarello E. , Pelizzetti E. (1989). *Chem. Ind. (Milan)* **71**, 12
- Bleaney B. (1951).*Philos. Mag.* **42**, 441.
- Bunce N. (1987). *Journal of Chemical Education*, **64** (11); 907-914.
- Chand P. e Upreti G. C.(1984); *Chemical Phys. Letters*, **81**, 1650; **78**, 5930, (1983); **88**, 309, (1982).
- Chernova T. G., Chutkerashivli E. E. (1977). *Khim Tekhnol. Topl. Massel*, **9**, 57-9.
- Clarck R B,(1989); “*Oil Marine Pollution*”, chapter 3, pg 33-64.OXFORD PRESS.
- Cox R.A., Patrick K.F. , Chant S.A. (1981). *Environ. Sci. Technol.* **15**, 587.
- Grigsby R. D., Green J. B. ,(1997). *Energy & Fuels*, **11**(3), 602-609.
- Daling P.S., Brandvik P.J., Mackay D., Johansen O. (1990). *Oil and Chemical Pollution*, **7**, 199.
- Dickson F. E., Kunesh C. J., McGinnis E. L., Leonidas Petrakis, (1972). *Analytical Chemistry*, **44**(6), 978-981.
- Dickson F. E., Petrakis L.,(1974). *Analytical Chemistry*, **46**(8),1129-1130.

Erdman J. G., Ramsey V. G., Kalenda N. W. e Hanson W. E.,(1956); *Journal of American Chemical Society*, **70**, 5844.

Frame G. M., Carmody D. C., Flanigan G. A. (1978). *Gov. Rep. Announce, Index (U.S.)*, **78** (18), 209.

Fernandes, M.C.Z., (1994). *Efeito da 9, 10 Fenantrenoquinona na Fotodegradação do Petróleo. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.*

Guedes C., (1998). *Intemperismo Fotoquímico de Petróleo sobre água do Mar: estudo do Processo Natural e efeito da adição de Tetrafenilporfina, Tese Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Fevereiro.*

Golding R. M., (1969); “*Applied Wave Mechanics*”, LONDON.

Gorman A.A. (1992). *Adv. Photochem.* **17**, 217.

Grigsby R. D. e Green J. B. (1997); *Energy & Fuels*, **11**: (3) pg. 602-609, May-Jun.
Hajek M., Skelnar V., Lang I. (1978). *Anal. Chem.*, **50**, 773-5

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. Y. Bahnemann D. W. (1995). *Chemical Reviews*, **95**(1), 69-96

Ingram D. J. E.(1955). “*Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies*”, pp. 138- 91, Butterworths, LONDON.

Lopez L. (1990). *Photoinduced Electron Transfer Oxygenations. In Mattay J (Ed) Photoinduced Electron Transfer I: Topics in Current Chemistry*, **156**, 118.

McConnele H. M., (1956); *J. Chem. Phys.*, **25**, 709.

Mitra-Kirtley S., Mullins O. C., Van Elp J., Geroge S. J., Chen J., Cramer S. P. (1993). *Am. Chem. Soc.* **115**, 252-258.

Montanari L., Clericuzio M., Del Piero G., Scotti R. (1997). *Appl. Magn. Reson.* **14**, 81-100.

Mullins O. C., (1995) de "Asphaltenes: fundamentals and applications", Sheu E. Y., Mullins O.C., (Eds), Chap. 2, p53, Plenum Press, New York.

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

Nicodem D. E., Fernandes M. C. Z., Guedes C. L. B., Correa R. J. (1997). *Biogeochemistry*, **39**, 121.

Nicodem D. E., Guedes C. L. B., Correa R. J. (1998). *Marine Chemistry*, **63**, 93.

Nizuma S., Steele C. T. (1977). *Fuel*, **56**, 249-58.

O'Reilly D. E. (1959). *J. of Chem.*, **29**(5), 1188.

Orton J. W. (1968): "Electron Paramagnetic Resonance", London,.

Posadov I. A., Pokonova Y. V., Khusidman M. B., Giftlin I. G., Proskuryakov V. A. (1977). *Zh. Prikl. Khim. (leningrad)*, **50**, 594-8.

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

Saraceno A. J., Fanale D. T., Coggeshall N. D. (1961). *Anal. Chem.*, **33**, 500.

Scotti R. e Montanari L. (1998). "Structures and Dynamics of Asphaltenes", pp. 79-113, Plenum Press.

Sebor G., Lang I., Hajek M. Weiser O., Mostecky J. (1977). *Chem. Prum.*, **27**,455-9.

Shulova N. S.: *Tr. Vses. Nauchno-Issled. Geologorazved. Neft. Inst.*, 205, 81 (1978); *C. A.*, **91**, 177595c (1979).

Takegami Y., Watanabe Y., Susuki T., Mitsudo T., Itoh M. (1979). *Nenryo Kyokai-Shi*, **58**(625), 350-9.

Terrel R. E. (1981). *Anal. Chem.* **53**, 88R-142R, 53(5).

Tissot B. P., Welte D. H. (1984); "Petroleum formation and occurrence", SPRINGER VERLAG, BERLIN.

Thominette F., Verdu J. (1984). *Mar. Chem.* **15**, 91.

Trieb A.(1934); *Ann.* **509**, 103 : *Ann.* **517**, 172 (1935); *Angew. Chem.*, **49**, 682 (1936).

Yen T. F., Erdman J. G., Saraceno A. J.(1962). *Anal. Chem.*, **34**, 694.

Zavoisky E. J. (1945). *J. Phys., U.S.S.R.*, **9**, 211.

Zakupra V. A., Kozak V. A., Kolosova E. V., Vykerstyuk N. I.. (1979). *Khim. Tekhnol. Topl. Masel.*, **3**, 58