



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARILENE TURINI PICCINATO

**RPE APLICADA À CARACTERIZAÇÃO DE RADICAIS
LIVRES ORGÂNICOS EM DIESEL MARÍTIMO**

Londrina
2009

MARILENE TURINI PICCINATO

**RPE APLICADA À CARACTERIZAÇÃO DE RADICAIS
LIVRES ORGÂNICOS EM DIESEL MARÍTIMO**

Tese apresentada ao Curso de Pós Graduação, em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro

Londrina
2009

MARILENE TURINI PICCINATO

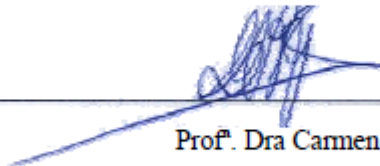
**RPE APLICADA À CARACTERIZAÇÃO DE RADICAIS LIVRES
ORGÂNICOS EM DIESEL MARÍTIMO**

Tese apresentada ao Curso de Pós Graduação, em Física, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dra. Carmen L. B. Guedes
Universidade Estadual de Londrina



Prof. Dr. Marcello Ferreira da Costa
Universidade Estadual de Londrina



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



Prof. Dr. Fernando Pelegrini
Universidade Federal de Goiás

Londrina, 02 de abril de 2009.

DEDICATÓRIA

Aos amigos que sempre se preocuparam em saber como estava o desenvolvimento do trabalho. Dentre estes, um em especial: ao Francis.

AGRADECIMENTOS

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

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

A professora. Carmen L. B. Guedes e aos professores Dr. André Tsutomu Ota e Dr. Marcello Ferreira da Costa pela valiosa contribuição.

Ao amigo Ricardo Gobato quem aceitou, em primeira instância, realizar os cálculos computacionais sob a orientação dos professores Dr. André Tsutomu Ota e Dr. Marcello Ferreira da Costa.

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

Aos amigos do LAFLURPE que me ajudaram nos procedimentos químicos.

Aos amigos da pós-graduação, em especial à Josefa, Adriana, Élder, Rômulo, Paulo e Marco, que foram companheiros de café, de almoço, de conversas de corredor, dentre tantas outras coisas.

Aos amigos Fernando e Manuela que foram para outras instituições, mas que continuaram tão próximos como antes.

A PETROBRAS, pelo fornecimento das amostras.

A CAPES e a este programa de pós-graduação.

PICCINATO, Marilene Turini. **RPE aplicada à caracterização de radicais livres orgânicos em diesel marítimo**. 2009. 103f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

RESUMO

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em banda-X (9 GHz) e em banda-W (94 GHz) foi utilizada no estudo de diesel marítimo (bunker). Foram realizadas medidas no intervalo de temperaturas de 170 a 400 K. O espectro em banda-X, à temperatura ambiente, apresentou um sinal isotrópico com típico desdobramento hiperfino de prótons com parâmetros: $g = 2,0028 \pm 0,0005$; $A = 6,31 \pm 0,01$ G para seis prótons equivalentes (septeto) e $A' = 1,80 \pm 0,01$ G para três prótons equivalentes (quarteto). Os resultados obtidos para as constantes de acoplamento hiperfino indicaram o radical perinaftenil como sendo o responsável pelo espectro septeto-quarteto deste derivado de petróleo. A variação de temperatura realizada com uma amostra de diesel marítimo (bunker) que já não apresentava os desdobramentos hiperfinos, inicialmente observados, revelou o aparecimento gradativo de linhas hiperfinas com o aumento da temperatura e um espectro com linhas totalmente resolvidas foi observado a 383 K. A simulação das linhas hiperfinas considerando somente o radical perinaftenil não foi suficiente para prever todas as linhas de ressonância contidas no espectro. O modelo teórico para o espectro registrado a 383 K consistiu da sobreposição de três grupos de linhas: um septeto-quarteto, um sexteto-quarteto e um quinteto-quarteto, com porcentagem de 53,5%, 30,0% e 16,5%, respectivamente. A análise dos parâmetros hiperfinos indicou a presença de radicais hidroxiperinaftenil e 4,6-dimetilperinaftenil após o aquecimento da amostra. As espécies químicas responsáveis pelo espectro de diesel marítimo sob aquecimento foram estudadas através de métodos quânticos nos níveis *ab initio* e semi-empíricos. As constantes de acoplamento hiperfino obtidos através dos cálculos quânticos se aproximam dos valores obtidos experimentalmente.

Palavras-Chave: Ressonância paramagnética eletrônica. Combustível diesel. Análise espectral. Radicais livres.

PICCINATO, Marilene Turini. **EPR applied to the characterization of organic free radicals in marine diesel**. 2009. 103f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009

ABSTRACT

The Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy at X- and W-bands was used in the marine diesel (bunker) study. Measurements were performed in the temperature range from 170 to 400 K. The X-band spectrum at room temperature exhibited isotropic signal with typical hf splitting of protons with parameters: $g = 2.0028 \pm 0.0005$; $A = 6.31 \pm 0.01$ G for six equivalent protons (septet) and $A' = 1.80 \pm 0.01$ G for three equivalent protons (quartet). The results obtained for hyperfine coupling constants pointed to perinaphthenyl radical the responsible for the septet-quartet spectrum of this oil by-product. The temperature variation performed with a marine diesel sample without hyperfine splitting, initially observed, revealed a progressive appearance of typical hf interaction of protons with the heating and a spectrum with resolved lines was observed at 383 K. Hyperfine line simulations considering only the perinaphthenyl radical was insufficient to predict all resonance lines contained in the spectrum. For the spectrum recorded at 383 K, the theoretical model consisted of the superposition of three line sets: a septet-quartet, a sextet-quartet, and a quintet-quartet with percentage of 53.5 %, 30.0% and 16.5%, respectively. Analyses of the hyperfine parameters indicated the presence of perinaphthenyl, hydroxyperinaphthenyl and 4,6-dimethylperinaphthenyl radicals after sample heating. The chemical species responsible for marine diesel spectrum under heating were studied through quantum methods on *ab initio* and semi-empirical levels. The hyperfine coupling constants, by quantum calculus, approach of the obtained experimental values.

Key-Words: Electron spin resonance. Diesel fuel. Spectral analysis. Free radicals

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Elétrons desemparelhados sob um campo magnético externo | 16 |
| Figura 2 – Níveis de energia de um único elétron em um campo magnético H | 17 |
| Figura 3 – Efeito do campo magnético sobre a energia do elétron desemparelhado | 18 |
| Figura 4 – Interação do elétron desemparelhado com o núcleo..... | 21 |
| Figura 5 – Interação do elétron desemparelhado com um núcleo de spin nuclear igual a 1 | 23 |
| Figura 6 – Linhas de ressonância na interação com um núcleo de spin e a indicação 2 para obtenção da constante de acoplamento hiperfino..... | 24 |
| Figura 7 – Espectro de EPR para radical livre em petróleo colombiano, em banda X (a), banda Q (b) e em banda W (c)..... | 31 |
| Figura 8 – Estrutura que pode ser sítio de elétrons livres em asfaltenos de petróleo | 32 |
| Figura 9 – (a) Representação estrutural para o radical perinaftenil indicando os carbonos α e β ; (b) Representação estrutural para o hidrocarboneto fenaleno, à partir do qual é obtido o radical perinaftenil..... | 33 |
| Figura 10 – Formação de dímeros: (a) π -e (b) σ -..... | 34 |
| Figura 11 – Equipamento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (JES-PE-3X)..... | 37 |
| Figura 12 – Componentes do espectrômetro de RPE (JES-PE-3X). | 38 |
| Figura 13 – Controlador de temperatura variável (JES-VT-3A) | 39 |
| Figura 14 – Espectro de RPE do diesel marítimo (bunker) em banda-X..... | 42 |
| Figura 15 – Diagrama de energia proposto para o radical livre no diesel marítimo (bunker)..... | 44 |
| Figura 16 – Intensidade das linhas espectrais previstas teoricamente para o radical livre no diesel marítimo (bunker) | 46 |
| Figura 17 – Intensidade das linhas espectrais registradas no experimento de RPE para o radical livre no diesel marítimo (bunker) | 47 |
| Figura 18 – Espectro de RPE do diesel marítimo em banda-W..... | 48 |
| Figura 19 – Representação estrutural para o radical perinaftenil indicando, de 1 a 9, os átomos de hidrogênio responsáveis pelo desdobramento | |

| | | |
|------------------|---|----|
| | hiperfino observado no espectro do diesel marítimo (bunker)..... | 50 |
| Figura 20 | – Representação estrutural para o radical perinaftenil indicando, de 1 a 9, os átomos de hidrogênio responsáveis pelo desdobramento hiperfino observado no espectro do diesel marítimo (bunker)..... | 52 |
| Figura 21 | – Associação de radicais perinaftenil formando dímero | 52 |
| Figura 22 | – Aparecimento de estrutura hiperfina típica de prótons no espectro de RPE com o aumento de temperatura, no intervalo de 301 a 378 K. | 53 |
| Figura 23 | – Espectros em função do tempo registrados a temperatura ambiente. | 54 |
| Figura 24 | – Espectros de RPE registrados em diferentes temperaturas durante o reaquecimento de uma alíquota de bunker | 55 |
| Figura 25 | – Espectros de RPE registrados em diferentes temperaturas durante o resfriamento de uma alíquota de bunker (linha sólida); espectros de RPE registrados durante o aquecimento (linha pontilhada) para o retorno a temperatura ambiente..... | 57 |
| Figura 26 | – Espectro de RPE do diesel marítimo a 383 K mostrando linhas hiperfinas resolvidas | 58 |
| Figura 27 | – Subtração de espectros de RPE para análise de linhas hiperfinas..... | 59 |
| Figura 28 | – Espectros de RPE simulados considerando diferentes números de prótons que interagem com o elétron desemparelhado | 61 |
| Figura 29 | – Representação estrutural para o radical fenalenil: (a) não substituído; (b) monosubstituído; (c) disubstituído | 62 |
| Figura 30 | – Sobreposição dos espectros septeto-quarteto, sexteto-quarteto e quinteto-quarteto com porcentagem de 53,3%, 30,0% e 16,5%, respectivamente (linha pontilhada), e espectro experimental (linha sólida) registrado com modulação de 1 Gauss | 63 |
| Figura 31 | – Sobreposição dos espectros septeto-quarteto, sexteto-quarteto e quinteto-quarteto com porcentagem de 53,3%, 30,0% e 16,5%, respectivamente (linha pontilhada), e espectro experimental (linha sólida) registrado com modulação de 0,5 Gauss | 64 |
| Figura 32 | – Representação estrutural para radicais livres derivados do perinaftenil..... | 66 |
| Figura 33 | – Representação estrutural para radicais hidroxiperinaftenil (a), perinaftenona (b) e peropireno (c)..... | 67 |

| | |
|---|----|
| Figura 34 – Representação estrutural do radical 4,6-dimetilperinaftenil (a) e do composto acenaftileno (b) | 68 |
| Figura 35 – Constante de acoplamento hiperfino para os átomos de hidrogênio do radical perinaftenil, obtidas através de cálculos quânticos..... | 69 |
| Figura 36 – Dependência com a temperatura da constante de acoplamento para o radical perinaftenil em tolueno | 71 |
| Figura 37 – Constante de acoplamento hiperfino para os átomos de hidrogênio do radical hidroxiperinaftenil, obtidas através de cálculos quânticos | 72 |
| Figura 38 – Representação estrutural do radical hidroxiperinaftenil indicando os átomos de hidrogênio e seus respectivos valores para o acoplamento hiperfino utilizados na comparação com os valores experimentais..... | 74 |
| Figura 39 – Espectros de RPE simulados para o radical hidroxiperinaftenil | 75 |
| Figura 40 – Representação estrutural do radical dimetilperinaftenil com os valores da constante de acoplamento hiperfino para os átomos de hidrogênio, obtidos através de cálculos quânticos..... | 76 |
| Figura 41 – Indicação dos átomos de hidrogênio e do seu respectivo valor para a constante de acoplamento hiperfino, para o radical dimetilperinaftenil, utilizados na comparação com os valores experimentais..... | 77 |
| Figura 42 – Espectros de RPE simulados para o radical dimetilperinaftenil..... | 78 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Especificações do bunker | 36 |
| Tabela 2 – Constante de acoplamento hiperfino para os três diferentes grupos de linhas considerados nas simulações..... | 62 |
| Tabela 3 – Constante de acoplamento hiperfino para o radical perinaftenil | 70 |
| Tabela 4 – Constante de acoplamento hiperfino para o radical hidroxiperinaftenil..... | 73 |
| Tabela 5 – Constante de acoplamento hiperfino para o radical dimetilperinaftenil..... | 76 |
| Tabela 6 – Constantes de acoplamento hiperfino obtidas com os diferentes métodos e conjuntos de funções base | 79 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS | 14 |
| 1.2 INTERAÇÃO HIPERFINA..... | 21 |
| 1.3 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS | 26 |
| 1.3.1 Hartree-Fock | 27 |
| 1.3.2 Teoria de Perturbação de Muitos Corpos | 28 |
| 1.3.3 Método DFT (Density Functional Theory)..... | 29 |
| 1.4 RADICAIS LIVRES EM PETRÓLEO | 30 |
| 1.4.1 Radical Perinaftenil | 32 |
| 2 OBJETIVOS | 35 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 36 |
| 3.1 AMOSTRAS | 36 |
| 3.2 ANÁLISE POR RPE..... | 37 |
| 3.2.1 Sistema de Aquisição de Dados..... | 37 |
| 3.2.2 Espectros em Banda-X | 39 |
| 3.2.3 Espectros em Banda-W | 39 |
| 3.2.4 Variação de Temperatura..... | 40 |
| 3.2.5 Histórico da amostra e análises por RPE..... | 40 |
| 3.3 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS | 41 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| 4.1 ESPECTROS DE RPE DO DIESEL MARÍTIMO | 42 |
| 4.1.1 Espectro em Banda-X..... | 42 |
| 4.1.2 Espectro em banda-W..... | 47 |
| 4.1.3 Espécie Paramagnética no Diesel Marítimo | 49 |
| 4.2 VARIAÇÃO DE TEMPERATURA..... | 51 |
| 4.2.1 Aquecimento de 300 a 380 K | 53 |
| 4.2.2 Estabilidade do Sinal e Novo Aquecimento | 54 |
| 4.2.3 Espectros à Baixa Temperatura | 56 |
| 4.3 LINHAS HIPERFINAS APÓS O AQUECIMENTO | 58 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.3.1 | Espectro Simulado: Septeto-Quarteto..... | 59 |
| 4.3.2 | Espectro simulado: sexteto-quarteto | 60 |
| 4.3.3 | Espectro Simulado: Quinteto-Quarteto..... | 61 |
| 4.3.4 | Sobreposição das Simulações | 62 |
| 4.3.5 | Espécies Paramagnéticas em Diesel Marítimo Após Aquecimento | 65 |
| 4.4 | CONSTANTE DE ACOPLAMENTO HIPERFINO | 68 |
| 4.4.1 | Perinaftenil..... | 69 |
| 4.4.2 | Hidroxiperinaftenil | 71 |
| 4.4.3 | Dimetilperinaftenil..... | 75 |
| 4.4.4 | Parâmetros Calculados..... | 78 |
| 5 | CONCLUSÕES | 80 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 81 |
| | ANEXOS | 86 |
| | ANEXO A EPR of Marine Diesel..... | 87 |
| | ANEXO B EPR Characterization of Organic Free Radicals in Marine Diesel | 94 |

1 INTRODUÇÃO

Muitos tipos de radicais são suficientemente estáveis para serem isolados, manuseados e armazenados sem precauções especiais. Estes constituem a classe dos *radicais estáveis*, na qual podem ser encontradas espécies químicas com elétrons desemparelhados que possuem tempo de vida suficientemente longo para serem observados por métodos espectroscópicos convencionais (HICHS, 2007).

Uma vez que a caracterização estrutural direta de alguns radicais é bastante difícil, a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) surge como a mais simples e, muitas vezes, como a mais útil ferramenta para detectar, identificar, monitorar e caracterizar as propriedades dos radicais livres em diferentes condições e ambientes (IMPROTA; BARONE, 2004).

Em petróleo bruto, e derivados, a presença de radicais livres estáveis permite que a técnica de RPE auxilie na tentativa de elucidar a complexa composição química destes sistemas. No caso dos derivados de petróleo, o interesse surge da possibilidade de se obter informações adicionais sobre estes radicais livres, estudando sistemas de viscosidade relativamente baixa, quando comparada a do óleo bruto.

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

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

1.1 ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS

Existem espécies com momento de dipolo magnético permanente, como por exemplo, moléculas gasosas como O_2 e S_2 , cujo estado eletrônico fundamental é um estado tripleto, tendo *spin* total de $S = 1$ (HAKEN; WOLF, 1995). Os radicais compõem uma classe especial de espécies paramagnéticas com um elétron desemparelhado, isto é, *spin* eletrônico $S = 1/2$ (GERSON; HUBER, 2003). O paramagnetismo é diagnóstico de espécies com um momento magnético total diferente de zero.

O paramagnetismo surge da circulação de carga em escala atômica. A circulação de massa, representada pelo momento angular, têm associado a ela uma circulação de carga resultando em dipolos magnéticos permanentes (PAKE, 1962).

Em termos de \vec{L} e \vec{S} , momento angular orbital e de *spin*, o momento de dipolo $\vec{\mu}$, é dado por

$$\vec{\mu} = -\beta(\vec{L} + g_e\vec{S}) \quad (1)$$

onde β é o magnéton de Bohr e g_e é o fator espectroscópico para elétrons com valor atualmente aceito de 2,0023.

Tratando-se de átomos livres ou íons, é mais conveniente utilizar uma expressão que reconheça explicitamente que estados eletrônicos podem ser descritos por seu momento angular total,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2)$$

Assim, o momento de dipolo ($\vec{\mu}$) fica expresso por

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{J} \quad (3)$$

O fator g que aparece na equação 3 será o fator g de Landé (g_l)

$$g_l = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (4)$$

se o acoplamento L - S for uma boa aproximação (PAKE,1962). Para os casos onde o comportamento é modificado pelo ambiente em que se encontra o íon, o fator g pode diferir do fator g de Landé. Este fator g efetivo é conhecido como “fator espectroscópico” (ORTON, 1968).

A contribuição do momento angular orbital, diferente de zero, é característica de elétrons que estejam em orbitais que não possuem forma esférica. Em moléculas orgânicas, o momento angular orbital é essencialmente ineficaz, embora possa alterar o fator g via acoplamento *spin-órbita*. Sendo assim, o paramagnetismo de moléculas orgânicas surge, quase inteiramente, dos *spins* eletrônicos desemparelhados (GERSON; HUBER, 2003). O número quântico de *spin* (S) é a soma algébrica dos correspondentes números, $1/2$, dos elétrons desemparelhados.

Sem um campo magnético aplicado (FIGURA 1-a), as direções dos momentos magnéticos permanentes (m_p) estão distribuídas ao acaso, e a soma destes momentos é igual a zero, como um resultado dos movimentos térmicos da molécula. Em um campo magnético aplicado (FIGURA 1-b), uma direção preferencial é definida e cada momento molecular (m_p) contribui para a magnetização total M .

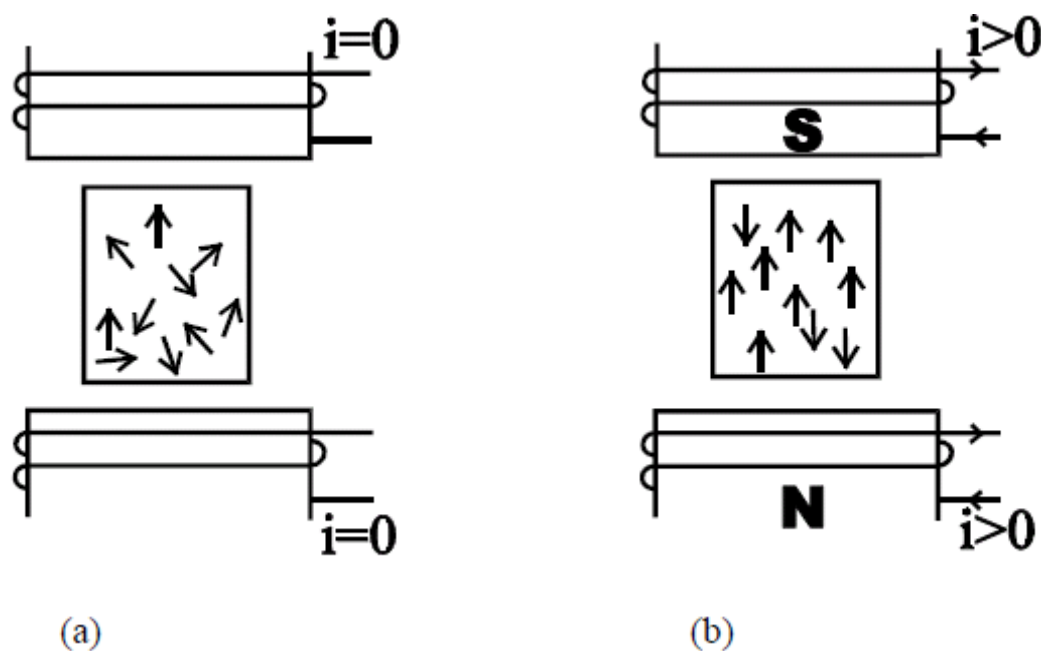


Figura 1 – Elétrons desemparelhados sob um campo magnético externo (IKEYA, 1993). a) Orientação aleatória dos momentos magnéticos permanentes na ausência de campo magnético. b) Orientação dos momentos magnéticos com um campo magnético externo.

Em baixas temperaturas, certos materiais possuem um ordenamento paralelo ou antiparalelo dos *spins* e, conseqüentemente os momentos magnéticos dos átomos ou moléculas são observados mesmo na ausência de campo magnético externo aplicado, isto é, espontaneamente. Este fenômeno é denominado ferromagnetismo ou antiferromagnetismo.

No caso de substâncias moleculares, o antiferromagnetismo é mais comum; isto é, o ordenamento das moléculas em baixas temperaturas com seus *spins* aos pares, tendo orientação antiparalela.

As duas configurações possíveis para um elétron desemparelhado na presença de um campo magnético externo possuem energias diferentes, as quais são representadas através de diagramas de níveis de energia, sendo $h\nu$ a energia de separação entre os níveis (FIGURA 2), isto é,

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (5)$$

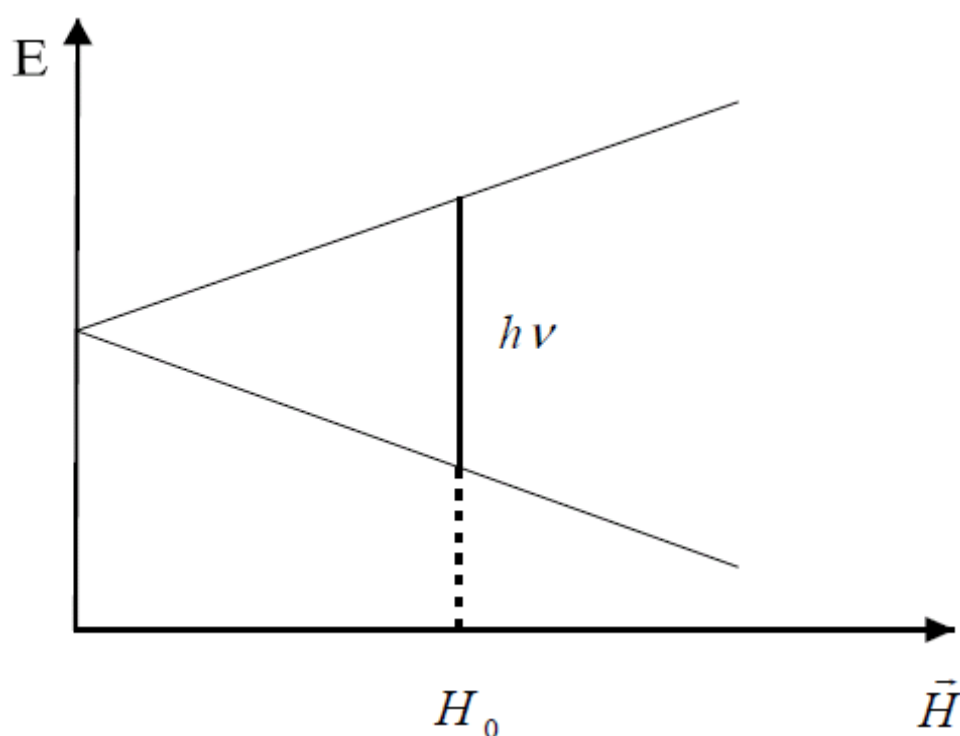


Figura 2 – Níveis de energia de um único elétron em um campo magnético \vec{H} (ORTON, 1968).

Os dois estados, paralelo e antiparalelo, são denominados de *spin up* e *spin down*, respectivamente, e estão relacionados aos números quânticos magnéticos

$$M_s = + \frac{1}{2} \text{ (spin up) e } M_s = - \frac{1}{2} \text{ (spin down).}$$

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

$$E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} \quad (6)$$

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

$$E_z = g\beta H M_s \quad (7)$$

sendo os dois estados de energia para um único elétron desemparelhado (FIGURA 3) dados por:

$$E_{z+} = +\frac{1}{2} g\beta H \quad (8)$$

$$E_{z-} = -\frac{1}{2} g\beta H \quad (9)$$

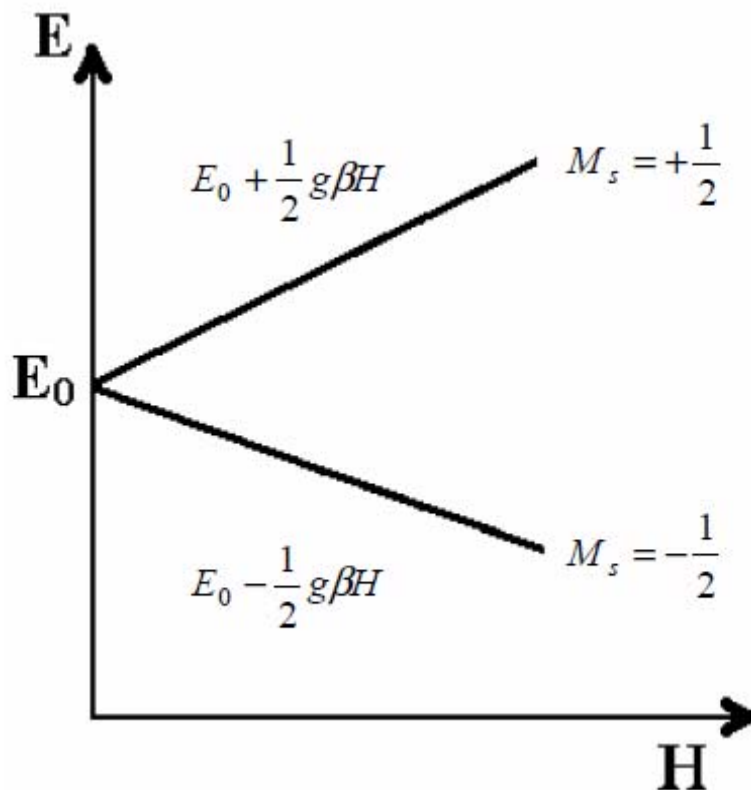


Figura 3 – Efeito do campo magnético sobre a energia do elétron desemparelhado (IKEYA, 1993).

Se um campo oscilante de radiação, na faixa de microondas, atua sobre um elétron desemparelhado na presença de um campo magnético, com uma frequência igual à

frequência de precessão do seu vetor momento magnético, transições entre os dois estados de energia possíveis serão induzidas pela radiação incidente. Inicialmente, haverá mais elétrons no nível de energia mais baixo do que no nível superior. A transição entre os níveis de energia só ocorrerá quando a condição de ressonância for satisfeita.

A condição de ressonância para um elétron desemparelhado é descrita por

$$h\nu = g\beta H \quad (10)$$

Uma das maneiras de se detectar e medir momentos de *spin* eletrônicos é manter a frequência de microondas fixa, enquanto o campo magnético aplicado vai sendo variado (INGRAM, 1955).

Sob condições de equilíbrio térmico as populações de *spins*, nos dois estados de energia, são determinadas pela função distribuição de Boltzmann:

$$N_i \approx \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (11)$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (12)$$

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

Pela condição de ressonância, equação (6), a equação (8) pode ser reescrita

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{g\beta H}{kT}\right) \quad (13)$$

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

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

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

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

1.2 INTERAÇÃO HIPERFINA

Além da interação do elétron desemparelhado com o campo magnético externo, este pode interagir com os núcleos dos átomos, com *spin* nuclear, que compõem uma dada molécula. Esta interação, entre spin eletrônico e orbital, é denominada de interação hiperfina. Uma maneira simples de considerar a origem desta interação hiperfina é pensar o momento nuclear como produzindo um campo magnético H_N sobre o elétron desemparelhado (FIGURA 4) (ORTON, 1968). Assim, a condição de ressonância (equação 10), passaria a

$$h\nu_0 = g\beta \left| \vec{H}_0 + \vec{H}_N \right| \tag{14}$$

onde \vec{H}_0 e \vec{H}_N são vetores.

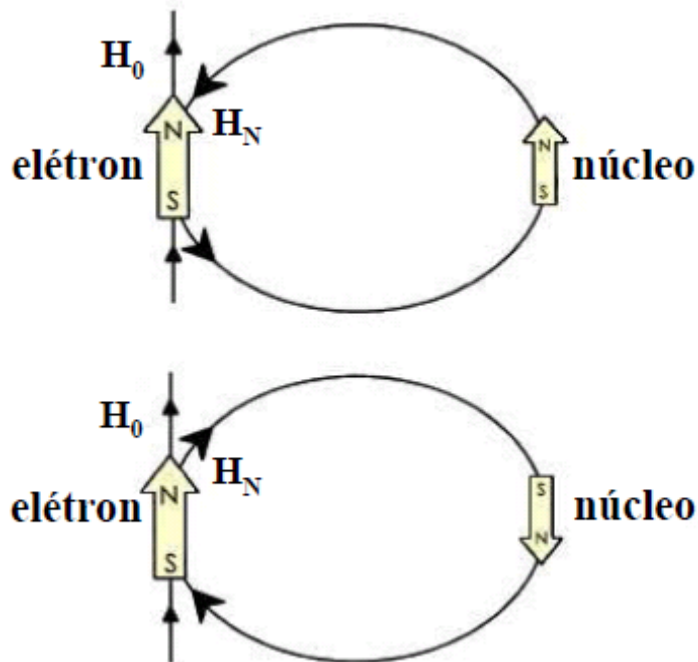


Figura 4 – Interação do elétron desemparelhado com o núcleo.

O momento nuclear é quantizado na direção do campo magnético interno (o qual é devido principalmente aos elétrons) e pode assumir $(2I+1)$ posições, sendo I o número quântico de *spin* nuclear. Há, entretanto $(2I+1)$ possíveis valores de \vec{H}_N e a mesma quantidade para \vec{H}_0 , que satisfazem a condição de ressonância (14), quando a frequência ν_0 é mantida constante.

A interação do elétron desemparelhado com o núcleo faz com que os níveis de energia do elétron (FIGURA 2) sofram um desdobramento, criando uma estrutura espectral denominada de estrutura hiperfina (POOLE, 1967). O núcleo e os elétrons constituindo um sistema magnético possuem, portanto, $(2J+1)$ $(2I+1)$ possíveis estados. Cada “estado M_s ” sendo desdobrado em um grupo de $(2I+1)$ níveis (IKEYA, 1993). Na FIGURA 5 está apresentado o desdobramento hiperfino devido a interação do elétron com um núcleo, com

spin nuclear igual a $\frac{1}{2}$.

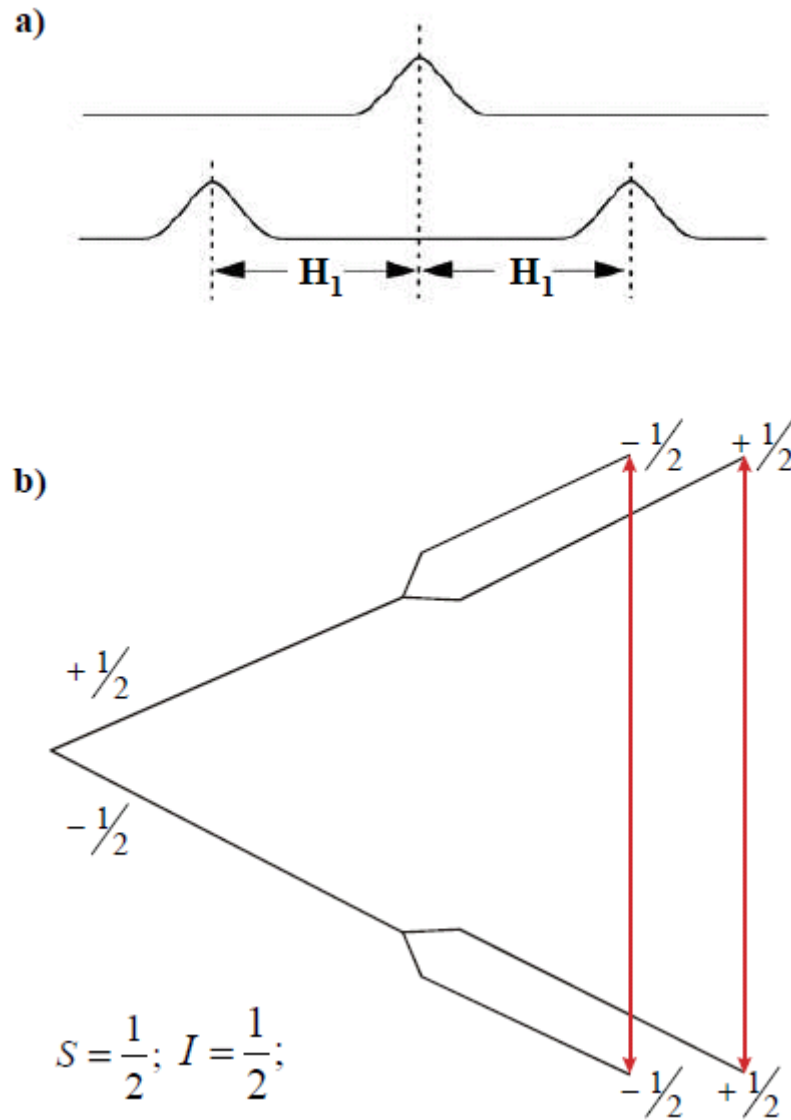


Figura 5 – Interação do elétron desemparelhado com um núcleo de spin nuclear igual a $\frac{1}{2}$: a) Ressonâncias em campos distintos; b) Diagrama esquemático dos desdobramentos hiperfinos indicando as transições permitidas.

As transições permitidas obedecem as regras de seleção: $\Delta M = \pm 1$, para os desdobramentos dos níveis de spin eletrônico e $\Delta m = 0$, para os de spin nuclear. Para o exemplo tomado, as transições permitidas estão indicadas pelas setas vermelhas na FIGURA 5-b. Cada uma destas transições dá origem a uma linha de ressonância no espectro de RPE (FIGURA 6).

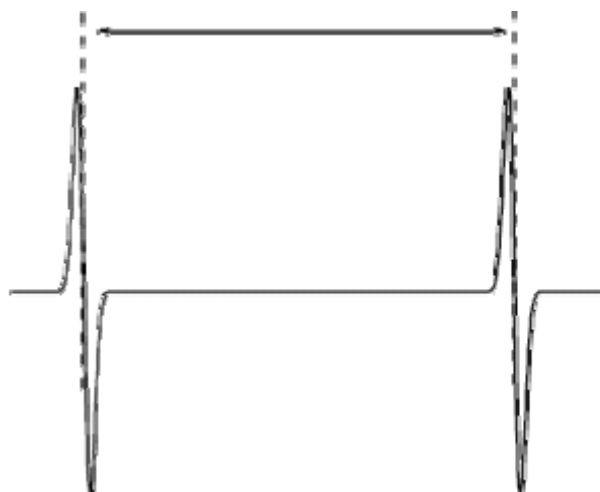


Figura 6 – Linhas de ressonância produzidas na interação do elétron desemparelhado com um núcleo de spin $\frac{1}{2}$ e a indicação para obtenção da constante de acoplamento hiperfino.

Devido à extensão espacial da função de onda de um elétron desemparelhado, este pode interagir com mais de um núcleo. Há situações onde o elétron desemparelhado pode estar localizado principalmente sobre um íon central rodeado de outros átomos, onde predomina a interação com um átomo central, sendo as outras interações de menor intensidade. Esta situação pode ser encontrada, por exemplo, em metaloporfirinas. Por outro lado, o elétron pode interagir igualmente com átomos equivalentes, situação bastante comum em radicais livres orgânicos. Quando o *spin* eletrônico interage com vários núcleos equivalentes, a quantidade de núcleos e a probabilidade de orientações dos *spins* destes núcleos, deve ser levada em conta para o entendimento da estrutura hiperfina observada no espectro de RPE (HAKEN; WOLF, 1995).

Para uma espécie paramagnética em um campo magnético \vec{H} , as interações devido aos *spins* dos elétrons desemparelhados, e ao núcleo, podem ser simbolicamente representadas por cinco termos que compõem a *Hamiltoniana de Spin* (GERSON; HUBER, 2003):

$$" \vec{S} \cdot \vec{H} " + " \vec{I} \cdot \vec{H} " + " \vec{S} \cdot \vec{S} " + " \vec{S} \cdot \vec{I} " + " \vec{I} \cdot \vec{I} " \quad (15)$$

O primeiro e o segundo termos representam as interações Zeeman eletrônica e nuclear, respectivamente. O terceiro termo é relevante para espécies com mais de um elétron

desemparelhado. O quarto termo corresponde à interação entre o elétron e o núcleo, isto é ao desdobramento hiperfino; e o quinto, se refere à interação entre núcleos (acoplamento spin-spin). As magnitudes dos cinco termos estão relacionadas da seguinte forma:

$$|\vec{S} \cdot \vec{H}| \approx |\vec{S} \cdot \vec{S}| \gg |\vec{I} \cdot \vec{H}| \approx |\vec{S} \cdot \vec{I}| \gg |\vec{I} \cdot \vec{I}| \quad (16)$$

Na espectroscopia de RPE aplicada à radicais livres, os termos $|\vec{S} \cdot \vec{H}|$ e $|\vec{S} \cdot \vec{I}|$ são suficientes para tratar o sistema. Assim, a *Hamiltoniana de Spin* para tal sistema tem a forma:

$$\mathcal{H} = g\beta HS + AIS \quad (17)$$

onde g é o fator espectroscópico e A , a constante de acoplamento hiperfino.

A constante de acoplamento hiperfino é obtida a partir da constante de desdobramento hiperfino, diretamente do espectro de RPE, sendo esta, a medida da separação entre as linhas hiperfinas (FIGURA 6). Tal parâmetro corresponde a uma medida da intensidade da interação entre o elétron desemparelhado e o núcleo.

A interação hiperfina entre um elétron e o núcleo é composta por uma parte anisotrópica e uma parte isotrópica. A parte anisotrópica pode ser entendida como uma interação magnética clássica do tipo dipolo-dipolo, entre o momento magnético do núcleo e o do elétron, e esta possui uma dependência angular. Quando moléculas se movem rapidamente em uma solução, esta interação, em média, é igual a zero.

A parte isotrópica da interação hiperfina corresponde a um termo quântico denominado termo de contato de Fermi. A análise dos desdobramentos hiperfinos em espectros de radicais livres em solução é realizada exclusivamente a partir desta parte isotrópica, a qual é independente da orientação do radical ou molécula e, entretanto, observada mesmo para moléculas que estão em rápido e desordenado movimento (GERSON; HUBER, 2003) (HAKEN; WOLF, 1995). O termo de contato de Fermi é expresso como

$$E_{CF} = A_{iso} = -\left(\frac{2}{3}\right)\mu_0 \left(\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_n\right) \rho_S(0) \quad (18)$$

onde $\vec{\mu}_e$ e $\vec{\mu}_n$ são os momentos magnéticos do elétron e do núcleo, respectivamente; e $\rho_s(0)$ é a densidade de *spin* $\rho_s(x, y, z)$ no núcleo ($x = y = z = 0$) (GERSON; HUBER, 2003). Portanto, a constante de acoplamento hiperfino é proporcional à densidade de *spin* no núcleo, devido à interação de contato de Fermi (IKEYA, 1993). Em sistemas deslocalizados a interação entre o elétron e o núcleo deve necessariamente refletir o “tempo” gasto pelo elétron na vizinhança do núcleo (JANZEN, 1969).

Soluções diluídas de radicais livres fornecem uma abundante estrutura hiperfina nos espectros de RPE, e a possibilidade de transladar esta estrutura em um mapa da densidade do elétron desemparelhado através do íon (ALGER, 1968). Entretanto, os espectros de RPE não fornecem um acesso direto à estrutura do radical. Além disso, a interpretação da rica informação indireta que pode ser inferida da análise dos espectros experimentais raramente é simples, uma vez que dependem da sutil interação de vários efeitos diferentes (IMPROTA; BARONE, 2003). Diante deste quadro, estudos teóricos podem ser muito úteis para sustentar e complementar os resultados experimentais. Dentre os seus benefícios, nos cálculos quânticos, procura-se a determinação das estruturas eletrônica e geométrica dos radicais, bem como suas propriedades magnéticas.

1.3 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

Moléculas são tradicionalmente consideradas como sendo “compostas” de átomos ou, de uma forma mais geral, como uma coleção de partículas carregadas. As moléculas diferem umas das outras por conter diferentes núcleos e números de elétrons. Em determinados casos onde há uma coincidência entre o número de núcleos e elétrons, a posição dos centros nucleares, em diferentes posições geométricas, é o que determina suas diferenças (JENSEN, 1999). Dado um conjunto de núcleos e elétrons, a Mecânica Quântica tenta calcular o arranjo de núcleos que corresponde a moléculas estáveis; suas energias; suas propriedades, tais como momento de dipolo, polarizabilidade e constantes de acoplamento; dentre outras. Um dos maiores problemas em cálculos quânticos computacional é selecionar o nível apropriado de teoria para um dado problema, e ser capaz de avaliar a qualidade dos resultados obtidos.

1.3.1 Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock (*HF*) (SZABO; OSTLUND, 1982), é um dos métodos mais difundidos em cálculos quânticos, além de servir de ponto de partida para outros métodos mais sofisticados.

A idéia central de qualquer método quântico é tentar obter a solução da equação de Schroedinger

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}) = \mathbf{E}\Psi(\mathbf{r}) \quad (19)$$

onde \mathbf{H} é chamado de Hamiltoniano que contém, $\Psi(\mathbf{r})$, uma função de onda obtida e \mathbf{E} é o autovalor correspondente. Se a função de onda for independente do tempo, diz-se usualmente que a solução encontrada, neste caso, é uma solução estacionária. Na prática, porém, não há solução exata para esta equação quando tratamos de sistemas constituídos de muitos corpos, sendo necessário recorrer a aproximações e simplificações.

A essência do método de Hartree-Fock consiste em resolver o problema eletrônico, substituindo o problema de resolver uma função de onda de muitos elétrons, pelo problema de resolver n -funções de onda de um elétron.

Utilizando o fato de que os elétrons têm massa muito menor que os núcleos atômicos, adaptando-se assim quase que instantaneamente a uma nova configuração nuclear, divide-se o Hamiltoniano em um termo eletrônico e um outro nuclear. Essa separação de variáveis constitui o esquema conhecido por aproximação de Born-Oppenheimer (BOHR; OPPENHEIMER, 1927). De modo geral, a aproximação de Born-Oppenheimer funciona bem, salvo casos com características especiais (LEE, 1980), como por exemplo, o efeito Jahn-Teller que comumente é visto como distorções em ligações do tipo metal-ligante. Em geral, essas distorções não são favorecidas, pois diminuem a energia de ligação metal-ligante. Entretanto, elas provocam um desdobramento secundário dos orbitais d , o que pode resultar numa energia de estabilização extra para o complexo.

Cabe ressaltar que, tanto do ponto de vista teórico como da interpretação físico-química dos resultados experimentais, *HF* é uma importante aproximação. Segundo esta aproximação, num sistema atômico ou molecular, cada elétron move-se sob a ação de um campo central efetivo resultante da atração dos núcleos, e de um campo médio produzido pelos outros elétrons do sistema. Geralmente, as soluções encontradas fazem uso de uma

combinação linear de orbitais atômicos (*LCAO: Linear Combination Atomic Orbitals*), na qual os orbitais são expandidos numa base conhecida.

Na literatura de cálculos moleculares, costuma-se chamar de solução *HF* o limite de energia eletrônica quando o conjunto de funções base se torna completo. Já a energia obtida com um conjunto de funções base finito, é chamada de solução de campo auto consistente (*SCF*). Felizmente, a solução *SCF* se aproxima rapidamente da solução de Hartree-Fock à medida que se aumenta o número de funções base, atingindo-se o “Limite Hartree-Fock” muito antes do conjunto de funções base ser completo (LEVINE, 1991). Na prática, a escolha de um determinado conjunto de funções base reforça a idéia da importância de uma escolha criteriosa do mesmo. Se este contiver um pequeno número de termos, pode conduzir a uma descrição equivocada da função de onda do sistema. Por outro lado, um conjunto muito maior de funções base pode tornar os cálculos computacionalmente inviáveis.

Existem várias formas de se escrever uma base. As mais comuns são as do tipo STO (Orbitais do tipo Slater), que normalmente podem ser escritas em termos de harmônicos esféricos; e GTO (Orbitais do tipo gaussianas) (MCLEAN; CHANDLER, 1980), que são em geral usadas como combinações de funções gaussianas para representar orbitais do tipo Slater. A natureza ou a forma de abordagem do problema é que define o tipo de funções base que deve ser utilizada.

1.3.2 Teoria de Perturbação de Muitos Corpos

A Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT: Many-Body Perturbation Theory) (MCLEAN; CHANDLER, 1980), muitas vezes associada aos nomes Rayleigh e Schroedinger, é uma outra forma usada sistematicamente para se obter a energia de correlação eletrônica. No esquema proposto por MØller e Plesset, a energia de *HF* é correta até primeira ordem e as correções de correlação, são obtidas a partir de segunda ordem em diante.

A principal vantagem de *MBPT* é a sistematização das correções que, neste caso, são calculadas ordem a ordem. Em princípio, assume-se que o Hamiltoniano eletrônico total possa ser decomposto em uma parte envolvendo o potencial de 1-elétron, H_0 , e em outra, uma perturbação, V . Com isto, este pode ser escrito como

$$H = H_0 + \lambda V \quad (20)$$

onde λ é um coeficiente escolhido que deve dar o peso de cada perturbação no sistema. Assim, as autofunções e os autovalores são escritos de forma perturbativa,

$$\varepsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (21)$$

$$|\Psi_i\rangle = |\phi_i\rangle + \lambda |\Psi_i^1\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^2\rangle + \dots \quad (22)$$

onde o índice i refere-se ao i -ésimo estado e, E_i^n , é a energia de n -ésima ordem. Esta energia pode ser particionada em um número finito de termos, cada qual correspondendo às diferentes excitações ou, estados intermediários, que podem ser gerados a partir da função *SCF*. Então, a correção de ordem n é escrita como

$$E_i^n = E_n^S + E_n^D + E_n^T + \dots \quad (23)$$

onde S, D, T, \dots , referem-se, respectivamente, às excitações simples, duplas, triplas, etc.

1.3.3 Método DFT (Density Functional Theory)

Com a publicação, em 1964, dos teoremas de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) sobre o uso da densidade eletrônica como variável básica,

foram fornecidos os fundamentos da teoria do funcional da densidade (DFT: Density Functional Theory). Os dois teoremas propostos mostram que existe um funcional de energia exato da densidade eletrônica, $E[\rho]$, e um princípio variacional exato para este funcional. Em 1965, Kohn e Sham propuseram uma forma de contornar o problema de se encontrar o funcional de energia exato, popularmente conhecido como método de Kohn-Sham (método KS) (KOHN; SHAM, 1965). Desde a publicação destes dois artigos, o método DFT tem atraído cada vez mais a atenção da comunidade científica e, atualmente, é largamente usado para se estudar sistemas cada vez mais complexos.

É uma vantagem muito grande o número de elétrons (N), e a densidade eletrônica (ρ) desempenharem um papel central no DFT, pois é muito mais difícil relacionar a função de onda de muitos elétrons com a estrutura e reatividade molecular, do que com quantidades observáveis mais simples, tais como, a densidade eletrônica e o número de elétrons.

1.4 RADICAIS LIVRES EM PETRÓLEO

A presença de radicais livres em asfaltenos de petróleo é bem conhecida. O sinal de radicais livres no espectro de RPE, para petróleo bruto, consiste de uma linha não resolvida com largura de aproximadamente 5 G (GUEDES et al., 2003) (GUEDES et al., 2006). Esta linha é o resultado da sobreposição de diferentes espécies de radicais orgânicos, existentes na fração asfáltica do petróleo, com valores de g muito próximos (SCOTT; MONTANARI, 1998) (DI MAURO et al., 2005). Nem mesmo em frequências maiores (banda-Q = 34 GHz; e banda-W = 94 GHz), do que aquela comumente utilizada em análises por RPE (banda-X = 9 GHz), é capaz de resolver ou separar o espectro em termos dos radicais que o compõem (FIGURA 7).

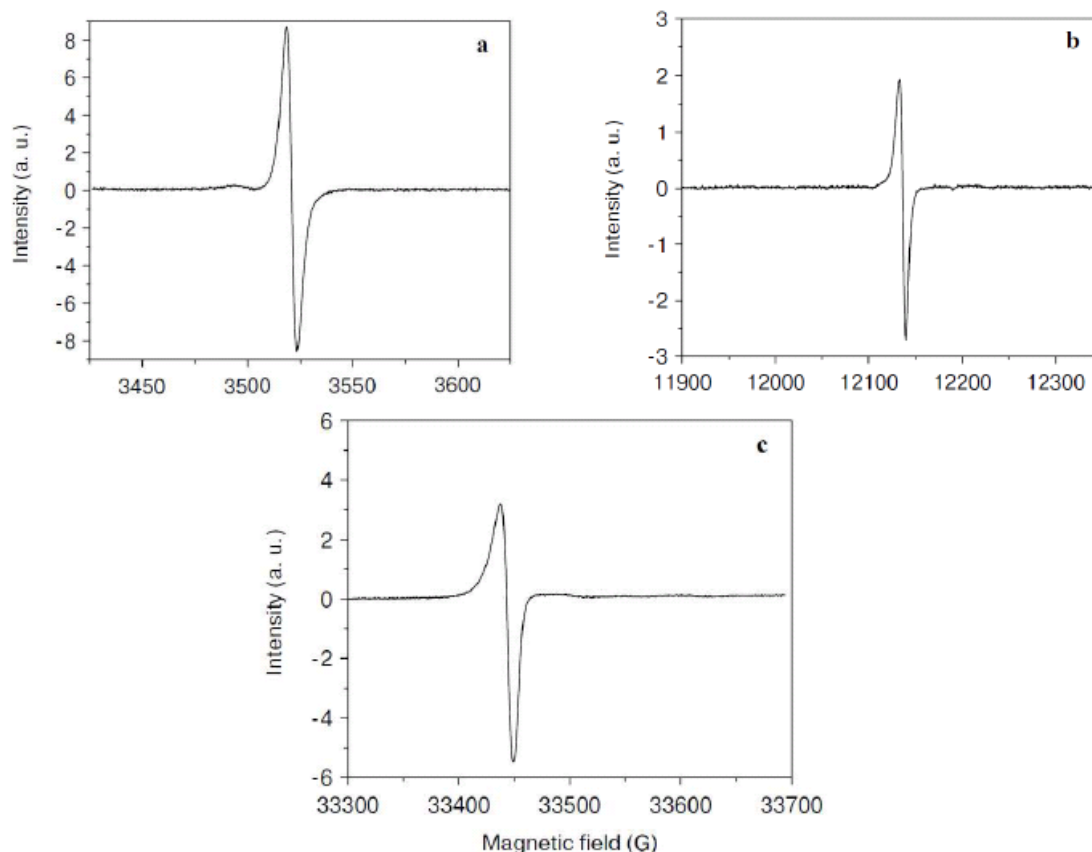


Figura 7 – Espectro de EPR para radical livre em petróleo colombiano, em banda-X (a), banda-Q (b) e em banda-W (c) (DI MAURO et al., 2005).

O valor de g , para a linha de RPE decorrente da sobreposição das diferentes espécies de radicais livres em asfaltenos de petróleo, se encontra no intervalo de 2,0028 a 2,0034. Os valores de g aumentam com a diminuição da fração aromática e o conteúdo de carbonos relacionados. Nos sistemas não-localizados, um elétron desemparelhado interage com diferentes átomos, e o valor de g tende a aumentar quando heteroátomos estão presentes no sistema (MONTANARI et al, 1998).

Os radicais livres em petróleo possuem pouca mobilidade devido à alta viscosidade do óleo. Assim, a linha de RPE correspondente a estes radicais, exibe uma assimetria decorrente de todas as possíveis orientações das espécies paramagnéticas no sistema e também, da contribuição de diferentes espécies químicas que interagem com os elétrons desemparelhados (DI MAURO et al., 2005).

Os asfaltenos contêm agrupamentos de anéis aromáticos condensados. Se alguns destes arranjos resultaram da desidrogenação de anéis conjugados, surgem radicais livres (YEN et al., 1962)

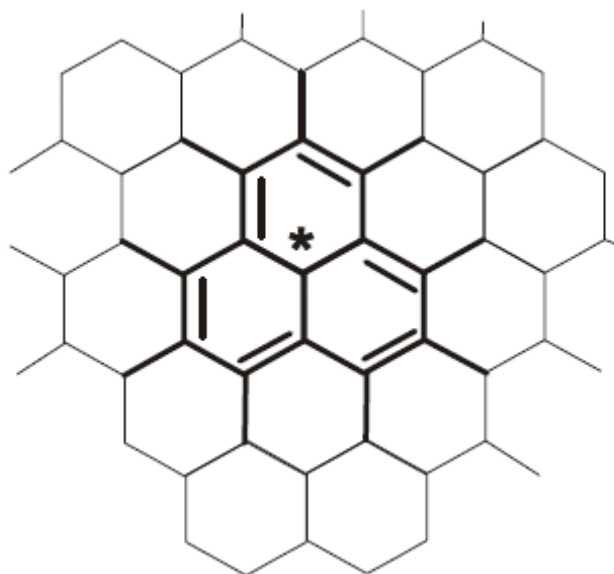


Figura 8 – Estrutura que pode ser sítio de elétrons livres em asfaltenos de petróleo (YEN et al., 1962).

A FIGURA 8 indica a possibilidade da formação do radical perinaftenil (ou fenalenil) (FIGURA 9-a) na fração asfáltica. A possibilidade deste radical livre em asfaltenos de petróleo parece particularmente razoável em vista de sua identificação em frações de petróleo através da técnica de RPE (STEHLING; BARTZ, 1960) (SENGLET et al., 1990). Acevedo e colaboradores (ACEVEDO et al, 1997) também sugerem a presença de radicais como o perinaftenil, na fração asfáltica de petróleo.

Muitos detalhes, relacionados à ressonância, são perdidos em líquidos de alta viscosidade devido a alargamentos da linha de ressonância causados por anisotropias do fator g e dos coeficientes do acoplamento hiperfino, além das interações de troca e dipolo dipolo entre *spins* de radicais vizinhos. Quando radicais são dissolvidos em solventes inertes, o espectro para radical livre pode se transformar, passando de uma única linha larga para um espectro com estruturas hiperfinas resolvidas.

1.4.1 Radical Perinaftenil

O radical perinaftenil (fenalenil) (FIGURA 9-a), observado através de RPE pela primeira vez por Sogo e colaboradores (SOGO et al., 1957), pode ser apontado como um

dos melhores exemplos de radical hidrocarboneto estável (LEWIS; SINGER, 1969). Este radical pode ser formado à temperatura ambiente pela dissociação de um hidrogênio, a partir do hidrocarboneto perinafteno (ou fenaleno) (FIGURA 9-b).

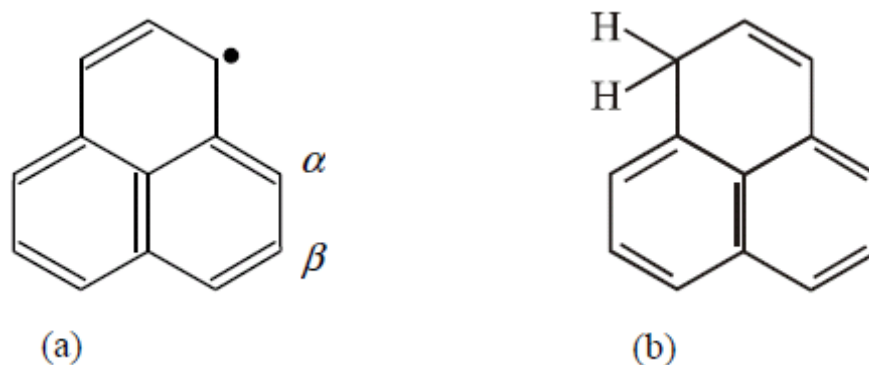


Figura 9 – (a) Representação estrutural para o radical perinaftenil indicando os carbonos α e β ; (b) Representação estrutural para o hidrocarboneto fenaleno, à partir do qual é obtido o radical perinaftenil (HICHS, 2007).

A densidade de *spin*, para o radical, é predominantemente encontrada sobre os seis átomos de carbono α (FIGURA 9-a). Sobre os três carbonos β , a densidade de *spin* é muito menor, não havendo densidade de *spin* sobre o átomo central (HICHS, 2007).

O radical perinaftenil possui uma alta simetria (D_{3h}) e a habilidade de formar três espécies redox: cátion, radical e ânion. Tal característica tem sido altamente explorada e, vários tipos de compostos, tendo o radical perinaftenil como base, tem sido sintetizados e analisados (MORITA et al., 2000) (ZHENG et al., 2003). A maioria dos exemplos mais recentes é muito sensível ao oxigênio e está em equilíbrio com seu dímero (GERSON; HUBER, 2003) (HICKS, 2007).

A auto-associação espontânea de radicais hidrocarbonetos leva à pares isoméricos de dímeros que são basicamente distinguidos por suas estruturas π -e σ -. Para o radical perinaftenil, as duas estruturas apresentadas na FIGURA 10 são prováveis. Porém, estudos revelam uma preferência da dimerização σ -sobre a π -(SMALL et al., 2005).

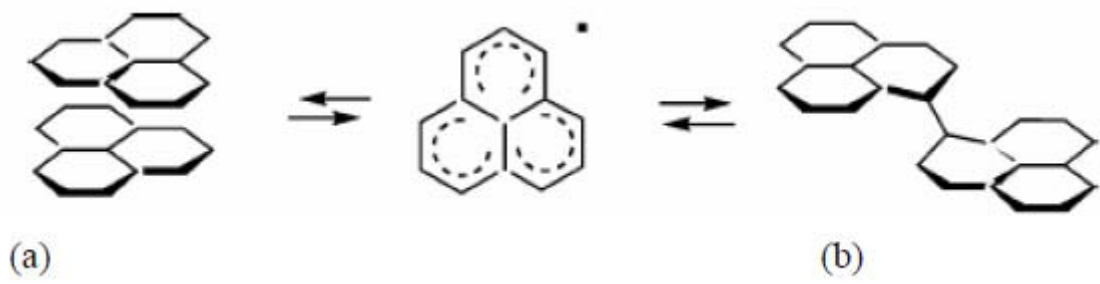


Figura 10 – Formação de dímeros: (a) π -e (b) σ - (SMALL et al., 2005).

2 OBJETIVOS

- Investigar o espectro de RPE de diesel marítimo;
- Qualificar e medir as interações hiperfinas na tentativa de identificar radicais livres em diesel marítimo;
- Monitorar modificações nos espectros de RPE para diesel marítimo quando submetido à variação de temperatura;
- Comparar os valores para as interações hiperfinas obtidos através de cálculos quânticos, com os valores obtidos experimentalmente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS

O diesel marítimo utilizado neste estudo é denominado “bunker” e foi fornecido pela PETROBRÁS. O diesel marítimo se caracteriza por possuir ponto de fulgor com o valor mínimo de 60°C, enquanto o óleo diesel automotivo tem o valor mínimo de 38°C para esta mesma propriedade. O ponto de fulgor é definido como a menor temperatura em que o combustível desprende vapores em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável.

O diesel marítimo destina-se ao uso em embarcações de pequeno e médio porte e aos motores denominados auxiliares, em embarcações de grande porte.

As amostras de bunker foram utilizadas sem qualquer tratamento. Suas especificações estão relacionadas na TABELA 1.

Tabela 1 – Especificações do bunker.

| Características | Valores |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Viscosidade (293 K) | $2,5 \times 10^{-3} \text{ kg/m.s}$ |
| Densidade (293 K) | $953,8 \text{ kg/m}^3$ |
| Grau API | 16,3° |
| Contaminantes - água e sedimentos | 0,05% por volume |

3.2 ANÁLISE POR RPE

3.2.1 Sistema de Aquisição de Dados

O diesel marítimo foi inserido em tubos de quartzo com 4 mm de diâmetro, selados, e submetido à análise por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). As amostras foram analisadas em bandas -X e -W.

As análises em banda-X (~9 GHz) foram realizadas em um espectrômetro de RPE da marca JEOL (JES-PE-3X) (FIGURA 11). Este equipamento pertence ao LAFLURPE, Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica, da Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR.



Figura 11 – Equipamento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (JES-PE-3X).

Equipamento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (JES-PE-3X). O registro dos espectros em banda-W (~94 GHz) foi realizado num espectrômetro eleXsys E680, da BRUKER[®].

O equipamento mencionado se encontra na sede da empresa, BRUKER, em Rheinstetten Alemanha.

Os equipamentos utilizados consistem basicamente de uma fonte de microondas (Klystron), um eletroímã, uma cavidade ressonante, onde são introduzidas as amostras, e um sistema de aquisição de dados (FIGURA 12).

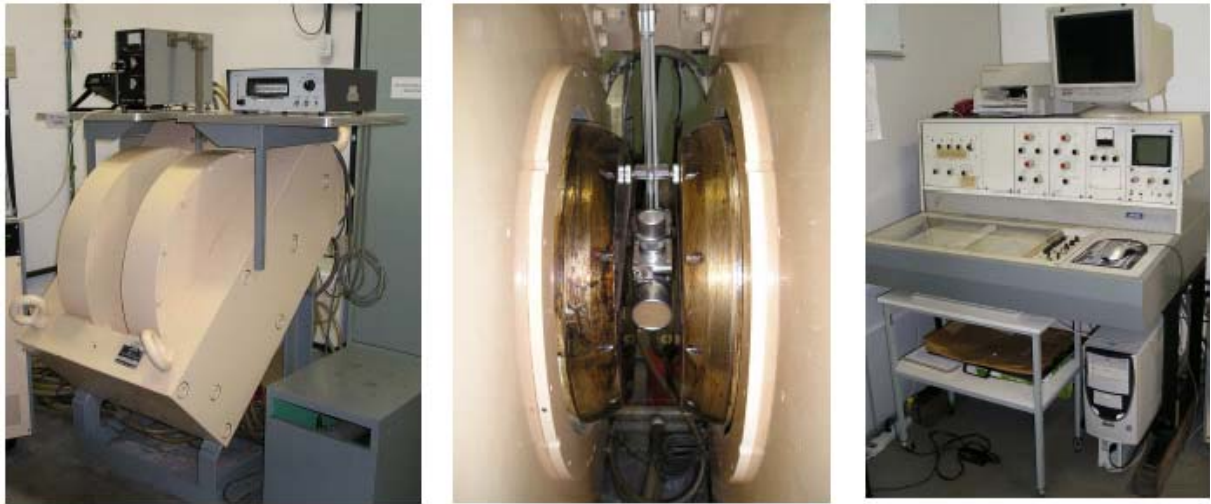


Figura 12 – Componentes do espectrômetro de RPE (JES-PE-3X). Da esquerda para a direita estão as fotos do eletroímã, das peças polares e cavidade ressonante posicionada no centro destas, e do sistema de aquisição de dados.

O espectrômetro JEOL (JES-PE-3X) possui um sistema de controle de temperatura variável (JES-VT-3A) (FIGURA 13), que acoplado ao equipamento, permite experimentos em um intervalo de temperatura de 100 a 570 K, utilizando fluxo de nitrogênio (N_2).



Figura 13 – Controlador de temperatura variável (JES-VT-3A)

3.2.2 Espectros em Banda-X

Na investigação de possíveis espécies paramagnéticas contidas nas amostras de diesel marítimo foi utilizado o espectrômetro de RPE da JEOL (JES-PE-3X), operando em banda-X (~9 GHz). Os espectros foram obtidos com amplitude de modulação de 1 Gauss e frequência de modulação de campo magnético de 100 kHz. As análises foram realizadas à temperatura ambiente com o $\text{Cr}^{3+}:\text{MgO}$ ($g=1,9797$) como marcador de campo magnético. A frequência ajustada no Klystron para o registro dos espectros foi da ordem de 9 GHz.

3.2.3 Espectros em Banda-W

Os espectros em banda-W foram obtidos no espectrômetro de RPE eleXsys E680. O espectrômetro operou com amplitude de modulação de 1 Gauss e frequência de modulação de campo magnético de 100 kHz. A frequência de microondas utilizada foi da ordem de 94 GHz.

3.2.4 Variação de Temperatura

Alíquotas da amostra de diesel marítimo foram submetidas à variação de temperatura no intervalo de aproximadamente 170 a 400 K, utilizando o JES-VT-3A acoplado ao espectrômetro JEOL.

Dois experimentos foram realizados: o primeiro foi o aquecimento de uma alíquota no intervalo de 300 a 383 K, deixando o sistema voltar naturalmente à temperatura ambiente; o segundo, o aquecimento de uma alíquota no intervalo de 300 a 383 K, seguida por resfriamento a 170 K. O registro dos espectros ocorreram com intervalo temperatura de aproximadamente 10 K.

Após cada experimento descrito, as alíquotas sofreram novo aquecimento no intervalo de 300 a 403 K. A amplitude de modulação utilizada foi de 1 Gauss e o tempo de registro de cada espectro foi de 4 minutos.

Juntamente com o sinal de RPE da amostra foram registradas a terceira e a quarta linha de ressonância do marcador de campo magnético $Mn^{2+}:MgO$, para que possíveis deslocamentos do campo magnético pudessem ser corrigidos. O $Mn^{2+}:MgO$, fornecido pela JEOL, apresenta um espectro de RPE composto por seis linhas de ressonância, cujo valor de g igual a 1,981, corresponde ao valor de g para a quarta linha do espectro.

Devido à diferença de intensidade entre os sinais de RPE correspondentes ao diesel marítimo e ao marcador de campo, as linhas de ressonância do marcador de campo foram registradas com amplitude de modulação de 6,3 Gauss.

3.2.5 Histórico da Amostra e Análises por RPE

Fevereiro de 2001 Coleta de diesel marítimo em vazamento de um oleoduto na Serra do Mar, Morrete-PR.

Dezembro de 2005 Análise de uma alíquota da amostra, em banda-X, para verificação de possíveis espécies paramagnéticas.

Março de 2007 Alíquotas submetidas à variação de temperatura.

3.3 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

Todos os cálculos quânticos foram feitos via programa MOPAC. As estruturas foram minimizadas energeticamente com os métodos Hartree-Fock (*HF*), Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e Teoria de perturbação de Muitos Corpos em segunda ordem (MBPT (2) também expresso por MP2). Os cálculos foram feitos de forma sistemática de maneira que foi possível avaliar tanto a eficácia de cada método como o uso concomitante do conjunto de funções base.

No caso de *HF*, MBPT (2) e DFT, foram utilizados os respectivos conjuntos de funções base: 6-31+(G), 6-311+G(2d,p), 6-311+G (3df,3pd). Em todos os casos, a simetria do sistema em estudo foi levada em conta nos cálculos teóricos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESPECTROS DE RPE DO DIESEL MARÍTIMO

4.1.1 Espectro em Banda-X

O espectro de RPE do diesel marítimo em banda-X, à temperatura ambiente (FIGURA 14), apresentou um sinal típico de radical livre orgânico com desdobramento hiperfino.

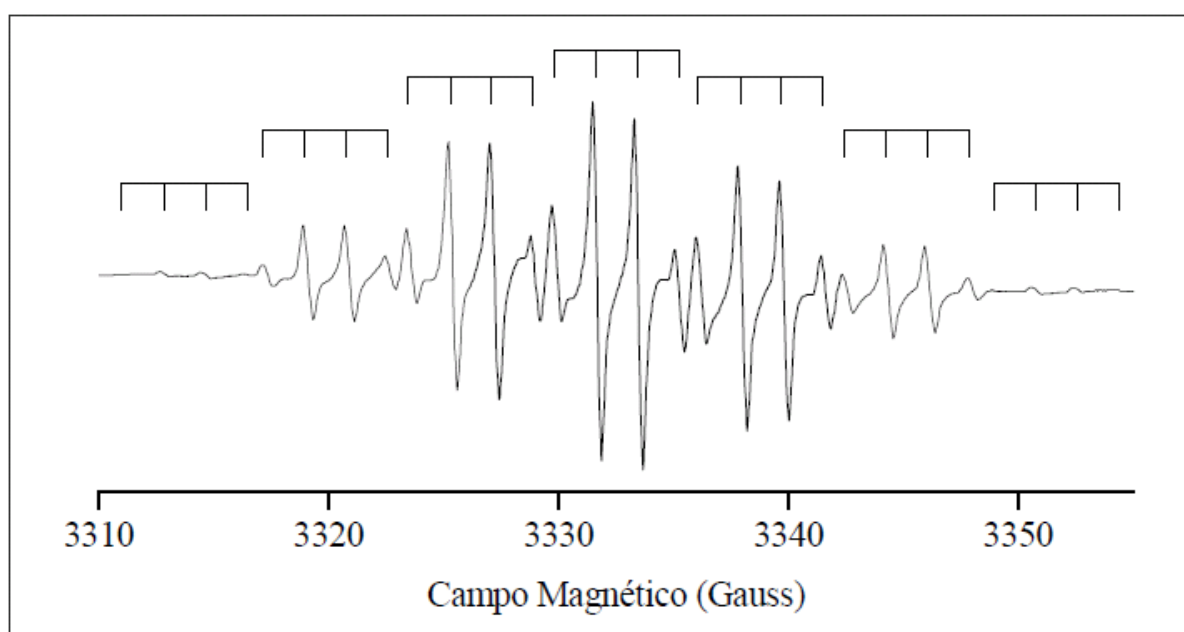


Figura 14 – Espectro de RPE do diesel marítimo (bunker) em banda-X (DI MAURO et al, 2007).

O espectro se mostra dividido em sete grupos de linhas, cada um deles, contendo quatro linhas de ressonância. Comparando cada uma das linhas de um determinado grupo, com a correspondente do grupo subsequente, verifica-se uma proporcionalidade entre suas intensidades. Foi possível verificar que os grupos possuem intensidades proporcionais a

1, 6, 15, 20, 15, 6, 1, as quais estão relacionadas às diferentes formas de se obter *spins* totais +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3.

Um modo de se obter a configuração de spin descrita acima é através da 1 interação de seis prótons equivalentes, de *spin* nuclear igual a, $\frac{1}{2}$ e fortemente acoplados. Átomos de hidrogênio [$A(^1\text{H})$] atendem à esta condição: a interação de um elétron desemparelhado com seis núcleos de H, produz sete linhas hiperfinas (septeto). Assim, cada uma destas linhas poderia corresponder a um dos grupos que compõem o espectro da referida amostra. A interação que origina este septeto será tratada neste texto como interação hiperfina de primeira ordem.

Cada uma das sete linhas hiperfinas (septeto) foi desdobrada em outras quatro linhas (quarteto), devido à interação do elétron com três prótons equivalentes. Suas intensidades são proporcionais a 1, 3, 3, 1. Por surgirem do desdobramento de uma primeira interação, os prótons responsáveis por tal divisão são descritos como fracamente acoplados, em uma interação hiperfina de segunda ordem [$A'(^1\text{H})$]. As intensidades das linhas que compõem o quarteto correspondem aos diferentes meios de se obter os *spins* totais +3/2, +1/2, -1/2, -3/2. Novamente o hidrogênio é apontado como possível átomo responsável pelo desdobramento hiperfino de segunda ordem.

A análise realizada, sugerindo interações hiperfinas de primeira e segunda ordem com as configurações de *spins* descritas, permite a esquematização de um diagrama de energia (FIGURA 15). Considerando as regras de seleção, as transições permitidas estão indicadas pelas setas verticais, num total de 28, representando cada uma das linhas espectrais.

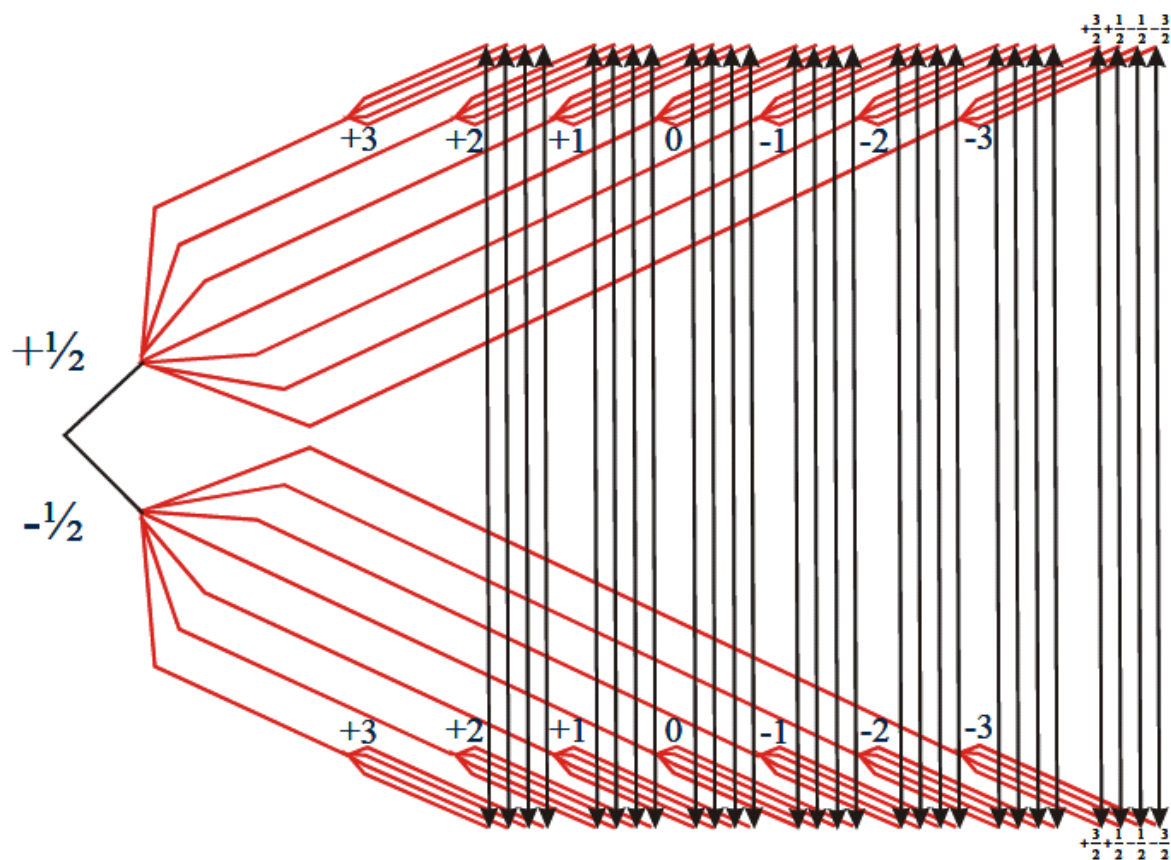


Figura 15 – Diagrama de energia proposto para o radical livre no diesel marítimo (bunker).

O espectro mostrado na FIGURA 14 pode ser interpretado de acordo com a seguinte *Hamiltoniana de spin*:

$$\mathcal{H} = g\beta HS + AIS + A'IS \quad (24)$$

com $S = 1/2$ e $I = 1/2$.

Para a determinação dos parâmetros da *Hamiltoniana de spin* foi utilizado o software WINEPR SimFonia Versão 1.25, da BRUKER[®]. Através da simulação do espectro foram obtidos os valores de g , A e A' , que correspondem ao fator espectroscópico, constante de acoplamento hiperfino de primeira e segunda ordem, respectivamente. Além destes, a simulação também permite a determinação da largura de linha pico-a-pico (ΔH). As constantes de acoplamento hiperfino e a largura de linha pico-a-pico foram determinadas em Gauss (G).

A simulação foi realizada considerando seis prótons equivalentes para a interação de primeira ordem e três para a de segunda ordem, como discutido anteriormente.

Os valores determinados para os parâmetros foram: $g = 2,0028 \pm 0,0005$; $A = 6,31 \pm 0,01$ G para seis prótons equivalentes; $A' = 1,80 \pm 0,01$ G para três prótons equivalentes e $\Delta H = 0,38 \pm 0,02$ G. As incertezas nas determinações dos parâmetros foram estimadas comparando o espectro experimental com o simulado. As quatro casas decimais consideradas no valor de g do radical livre, detectado na amostra, são significativas devido à precisão do marcador de campo utilizado ($\text{Cr}^{3+}:\text{MgO}$), cujo valor de g é igual a 1,9797.

Apesar do espectro de RPE apresentado na FIGURA 14 ter sido registrado com amplitude de modulação de 1 G, fez-se necessário o registro de uma de suas linhas, a linha mais intensa, com amplitude de modulação de 0,1 G. Este procedimento permitiu maior precisão na determinação da largura de linha do sinal (380 mG), uma vez que a amplitude de modulação pode causar deformação na linha.

Com os parâmetros listados acima e nenhuma sobreposição das linhas espectrais, 28 linhas são esperadas com intensidades iguais a 1, 3, 3, 1, 6, 18, 18, 6, 15, 45, 45, 15, 20, 60, 60, 20, 15, 45, 45, 15, 6, 18, 18, 6, 1, 3, 3, 1 (FIGURA 16). As intensidades das linhas previstas teoricamente (FIGURA 16), quando comparadas com as intensidades das linhas do espectro experimental (FIGURA 17), mostraram semelhança entre seus valores, exceto para as linhas nas extremidades do espectro, uma vez que estas são de difícil visualização, devido as suas baixas intensidades.

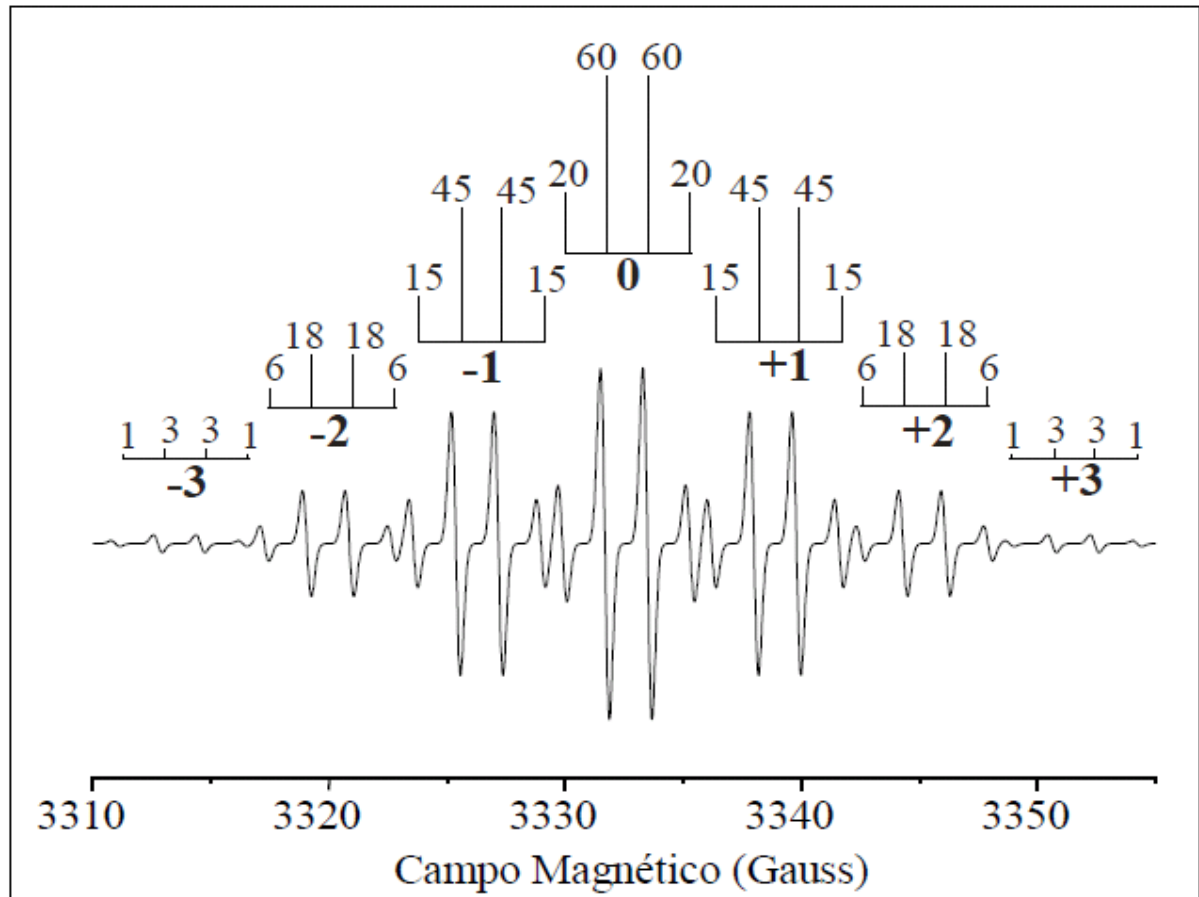


Figura 16 – Intensidade das linhas espectrais previstas teoricamente para o radical livre no diesel marítimo (bunker).

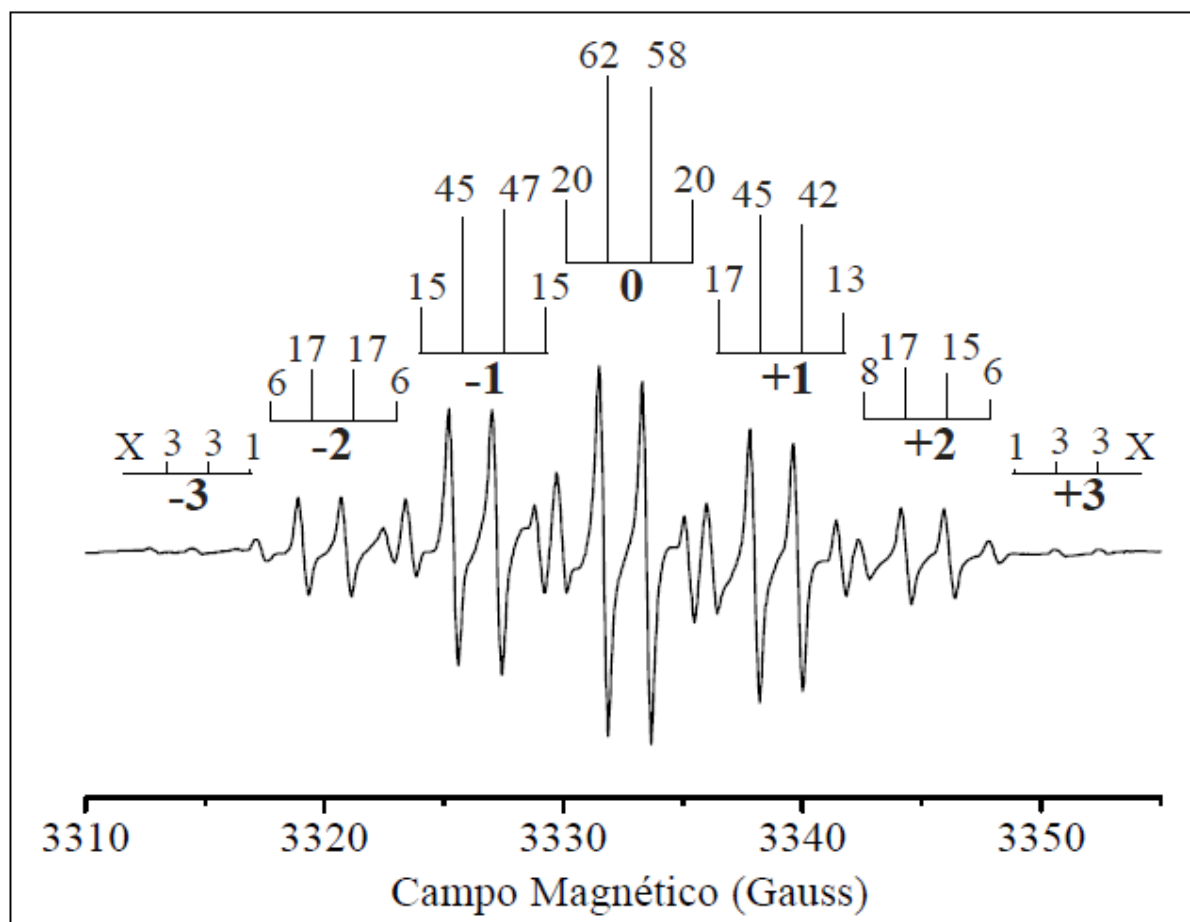


Figura 17 – Intensidade das linhas espectrais registradas no experimento de RPE para o radical livre no diesel marítimo (bunker).

4.1.2 Espectro em Banda-W

O espectro de RPE registrado em banda-W para a amostra de diesel marítimo (bunker) (FIGURA 18 linha sólida) apresentou-se diferente daquele obtido em banda-X (FIGURA 14). O espectro obtido em banda-W não apresentou simetria isotrópica como aquele registrado em banda-X. Portanto, foram consideradas anisotropias em g e nas interações hiperfinas e os parâmetros foram obtidos através da seguinte *Hamiltonia de spin*:

$$\mathcal{H} = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z + A'_x I_x S_x + A'_y I_y S_y + A'_z I_z S_z \quad (25)$$

com $S = 1/2$ e $I = 1/2$.

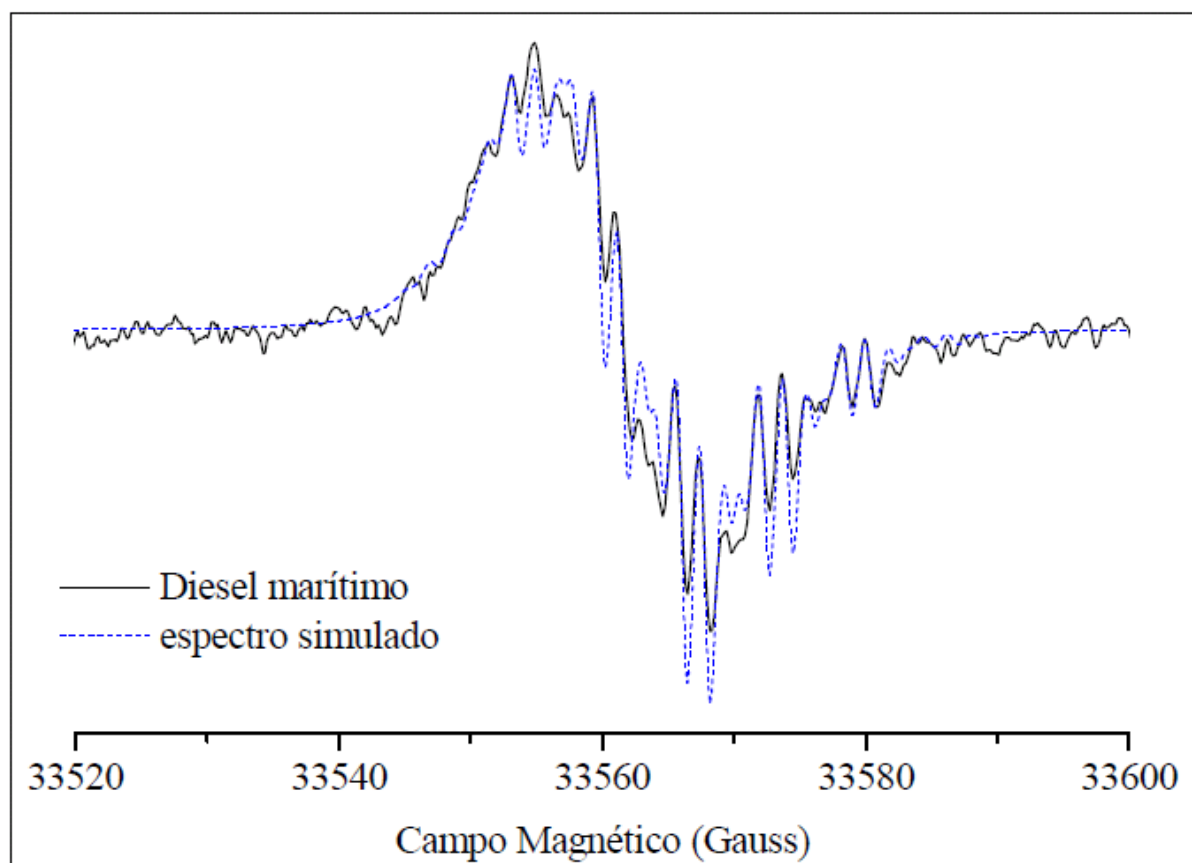


FIGURA 18 – Espectro de RPE do diesel marítimo em banda-W. Os sinais em linha contínua e em linha tracejada correspondem aos espectros obtidos experimentalmente, e através do software WINEPR SimFonia, respectivamente (DI MAURO et al, 2007).

A simulação do espectro de RPE em banda-W, usando o WINEPR Simfonia, forneceu os seguintes parâmetros para a *Hamiltonia de spin*: $g_x = 2,0027$, $g_y = 2,0030$, $g_z = 2,0025$, $A_x = 3,00$ G, $A_y = 3,00$ G, $A_z = 6,33$ G para seis prótons equivalentes; $A'_x = 1,80$ G, $A'_y = 1,80$ G, $A'_z = 1,75$ G para três prótons equivalentes. Os valores para a largura de linha foram $\Delta H_x = 3,4$ G, $\Delta H_y = 8,0$ G, $\Delta H_z = 0,7$ G.

A melhor simulação alcançada, da qual foram extraídos os parâmetros listados acima, está representada pela linha pontilhada na FIGURA 18. A simulação, considerando uma simetria axial, reproduziu todas as linhas experimentais. A baixa relação sinal-ruído impossibilitou um melhor ajuste dos parâmetros.

O resultado obtido em banda-W ilustra o efeito do meio onde se encontra o radical perinaftenil. Como a frequência de microonda aumenta quando passamos de banda-X para banda-W, a taxa de giro do radical livre deveria ser mais rápida para manter a isotropia. Não sendo capaz de girar mais rápido, a espécie paramagnética percebe o meio com uma viscosidade maior, surgindo anisotropias em g e no parâmetro hiperfino.

4.1.3 Espécie Paramagnética no Diesel Marítimo

O desdobramento hiperfino pode ser observado no espectro de várias moléculas orgânicas. Um desdobramento contendo sete grupos de linhas de RPE, similar ao ocorrido neste estudo, foi sugerido por Ikeya a corresponder a um radical terc-butil $[(\text{CH}_3)_3\bullet]$ ou um trímero de radicais metil $[(\bullet\text{CH}_3)_3]$ estabilizados por pontes de hidrogênio com o oxigênio do ânion CO_3^{2-} em CaCO_3 (IKEYA, 1993).

O sinal septeto-quarteto tem sido observado em xisto rico em petróleo e carbonatos (IKEYA; FURUSAWA, 1989). Um sinal similar observado em sílex (rocha com densidade elevada) tem sido atribuído a estáveis radicais perinaftenil (CHANDRA et al., 1988). Chong e Fujitani (CHONG; FUJITANI, 1984) observaram radical orgânico em material de caverna, após irradiação com raios γ de 1 kGy, e obtiveram um espectro semelhante ao observado em nosso estudo. Posteriormente, Uesugi e Ikeya (UESUGI; IKEYA, 2001) utilizaram cálculos de orbital molecular para explicar o espectro septeto-quarteto observado em rocha de poços de petróleo. Estes autores atribuíram o sinal

encontrado a um radical terc-butil distorcido na rede de carbonatos, em vez de radicais perinaftenil. Entretanto, de acordo com Forbes e colaboradores (FORBES et al., 1991), a constante de acoplamento hiperfino para ^1H em terc-butil é igual a 22,6 Gauss, o que não se ajusta ao espectro do diesel marítimo (bunker).

Sogo determinou parâmetros hiperfinos para o radical obtido através da remoção de um H do perinafteno (SOGO et al, 1957), os quais se ajustam ao espectro do diesel marítimo. Além disso, de acordo com Gerson e Huber (GERSON; HUBER, 2003), o radical perinaftenil pode ser detectado em produtos pirolisados de frações de petróleo. Outra evidência química favorável ao perinaftenil é sua estabilidade (CHANDRA et al., 1988) (SOGO et al, 1957) quando comparada ao terc-butil.

Os resultados obtidos para as interações hiperfinas do radical presente no diesel marítimo, e as discussões considerando modelos de moléculas orgânicas, indicam o radical perinaftenil (ou fenalenil) (FIGURA 19) como sendo o responsável pelo espectro septeto-quarteto deste derivado de petróleo.

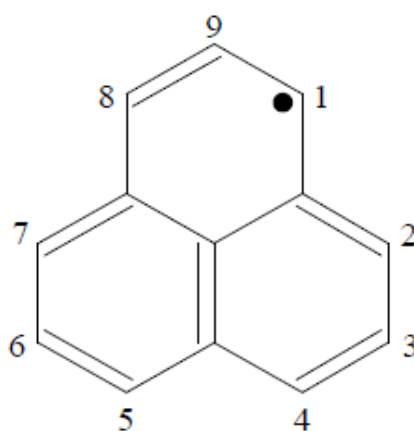


Figura 19 – Representação estrutural para o radical perinaftenil indicando, de 1 a 9, os átomos de hidrogênio responsáveis pelo desdobramento hiperfino observado no espectro do diesel marítimo (bunker).

De acordo com a FIGURA 19, os desdobramentos hiperfinos surgem da interação do elétron desemparelhado com os átomos de hidrogênio ao redor da molécula. Os seis átomos de hidrogênio, nas posições 1, 2, 4, 5, 7 e 8 ($\text{H}_{1,2,4,5,7,8}$), são os responsáveis pela interação hiperfina de primeira ordem e os outros três átomos, nas posições 3, 6 e 9 ($\text{H}_{3,6,9}$), pela interação hiperfina de segunda ordem.

4.2 VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

Realizando várias análises por RPE, utilizando várias alíquotas da mesma amostra em ocasiões diferentes, verificou-se que o sinal atribuído ao radical perinaftenil estava diminuindo de intensidade e até desaparecendo com o tempo de estocagem do produto. Este fato teve relação direta com a exposição da amostra ao ar. Amostras de diesel marítimo, armazenadas em recipientes que foram abertos algumas vezes para a coleta de alíquotas a serem analisadas, foram gradativamente apresentando espectros de RPE com linhas hiperfinas cada vez menos intensas.

Apesar da viscosidade à temperatura ambiente ($2,5 \times 10^{-3}$ Kg/m.s) e do “tumbling correlation time” (de aproximadamente 10^{-7} s) justificarem a alta mobilidade dos radicais livres no produto, o espectro de RPE em banda-X à temperatura ambiente, passou a não exibir linhas resolvidas, mas somente uma envoltória apresentando baixa relação sinal-ruído (FIGURA 20-b). A exposição do produto ao oxigênio do ar, que ocorria a cada abertura do frasco no qual estava armazenada a amostra, pode ter sido responsável pelo desaparecimento do sinal de RPE do radical perinaftenil, o qual é suficientemente persistente em soluções livres de oxigênio (GERSON, 2003) (HICKS, 3007). O desaparecimento do sinal de RPE em amostras de combustíveis, associadas com o tempo de estocagem, foi verificada por Senglet e colaboradores (SENGLET et al., 1990), que observaram um fraco sinal do radical perinaftenil após cinco meses de estocagem do produto.

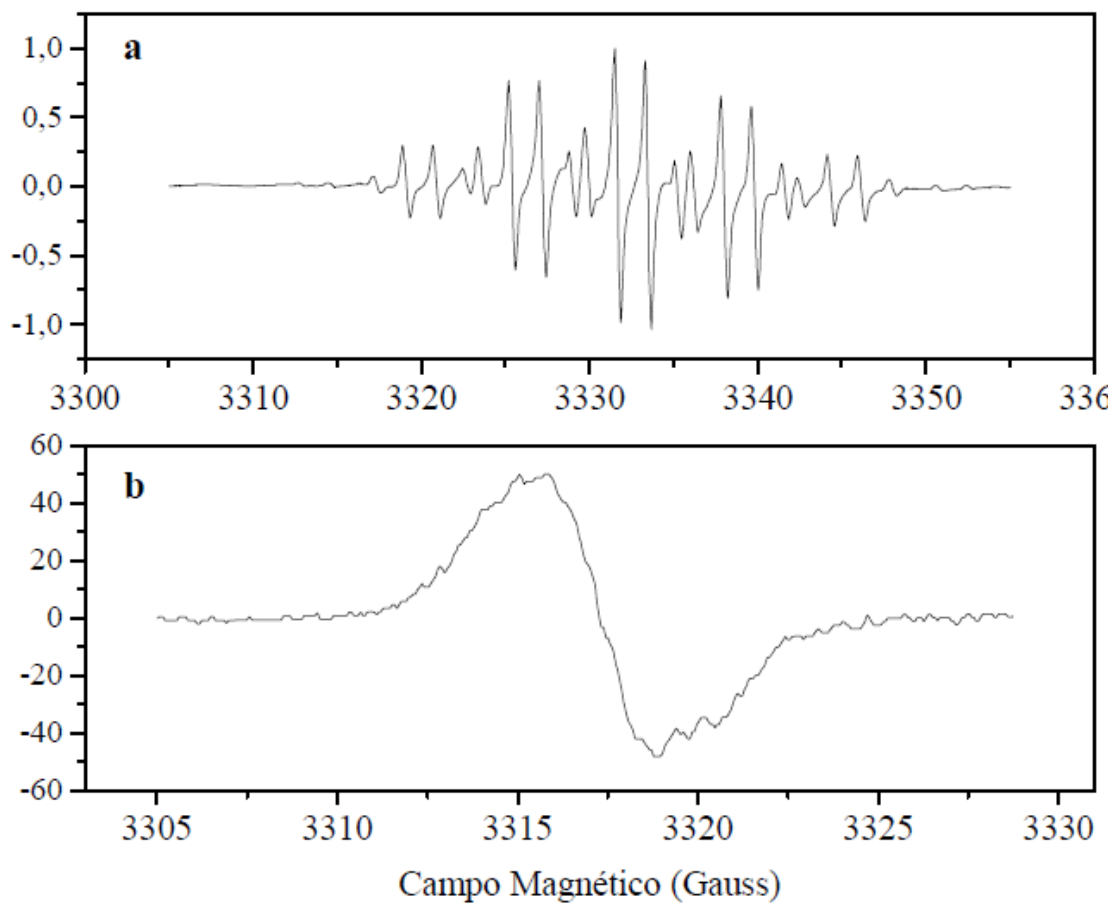


Figura 20 – Comparação entre espectros de RPE para diesel marítimo registrados em diferentes datas. (a) espectro de RPE de diesel marítimo de uma alíquota analisada em dezembro de 2005; (b) Espectro de RPE de alíquota de diesel marítimo, analisada em março de 2007.

Outra possibilidade é que o radical perinaftenil tenha formado dímero (FIGURA 21), tornando-se diamagnético e, conseqüentemente, não exibindo sinal de RPE.

Diante desta possibilidade, o diesel marítimo foi investigado por RPE no intervalo de temperatura de 170 a 400 K. O reaparecimento do sinal do perinaftenil, acima da temperatura ambiente, poderia caracterizar a quebra da ligação formada no dímero.

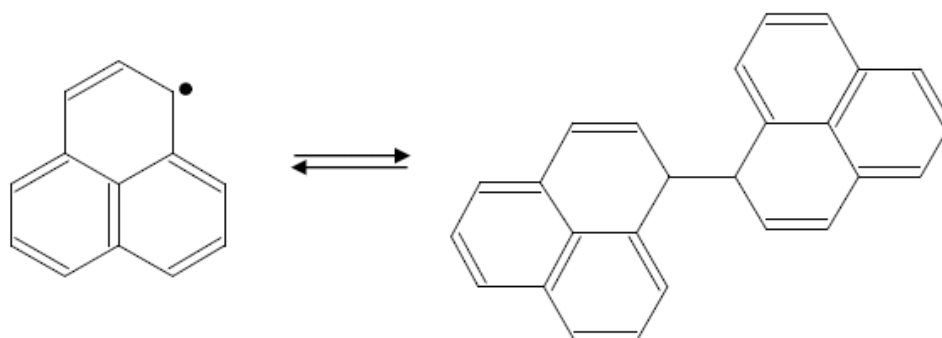


Figura 21 – Associação de radicais perinaftenil formando dímero (HICKS, 2007).

4.2.1 Aquecimento de 300 a 380 K

Realizando o aquecimento do diesel marítimo, em amostra que já não apresentava desdobramento hiperfino devido ao radical perinaftenil (FIGURA 20-b), observou-se o aparecimento progressivo de estrutura hiperfina típica de prótons no espectro de RPE (FIGURA 22).

As linhas hiperfinas que surgiram com o aumento da temperatura estão sobrepostas em uma única linha, com largura de aproximadamente 9 Gauss. Esta linha de RPE, não-resolvida, está presente em todos os espectros e é possível notar que sua intensidade aumenta com a elevação gradativa da temperatura da amostra.

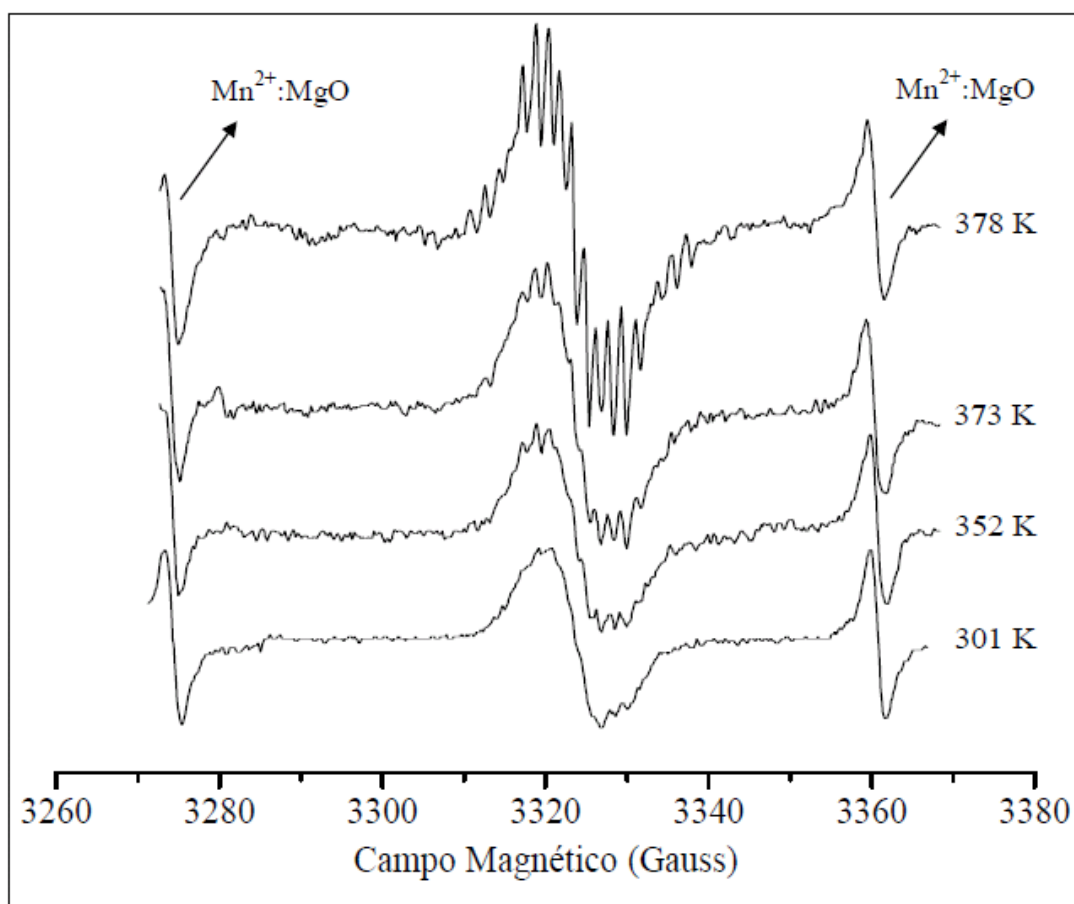


Figura 22 – Aparecimento de estrutura hiperfina típica de prótons no espectro de RPE com o aumento de temperatura, no intervalo de 301 a 378 K.

4.2.2 Estabilidade do Sinal e Novo Aquecimento

Com o cessar do aquecimento e a volta do sistema à temperatura ambiente, foram registrados alguns espectros de RPE da amostra, no decorrer do tempo, os quais estão apresentados na FIGURA 23. O primeiro espectro a ser registrado, assim que a amostra atingiu a temperatura ambiente, foi indicado como o início da contagem do tempo ($t=0$).

Com a normalização da intensidade das linhas correspondentes ao marcador de campo ($\text{Mn}^{2+}:\text{MgO}$), observa-se uma intensidade relativa entre estas e as linhas hiperfinas do radical livre nos diferentes espectros .

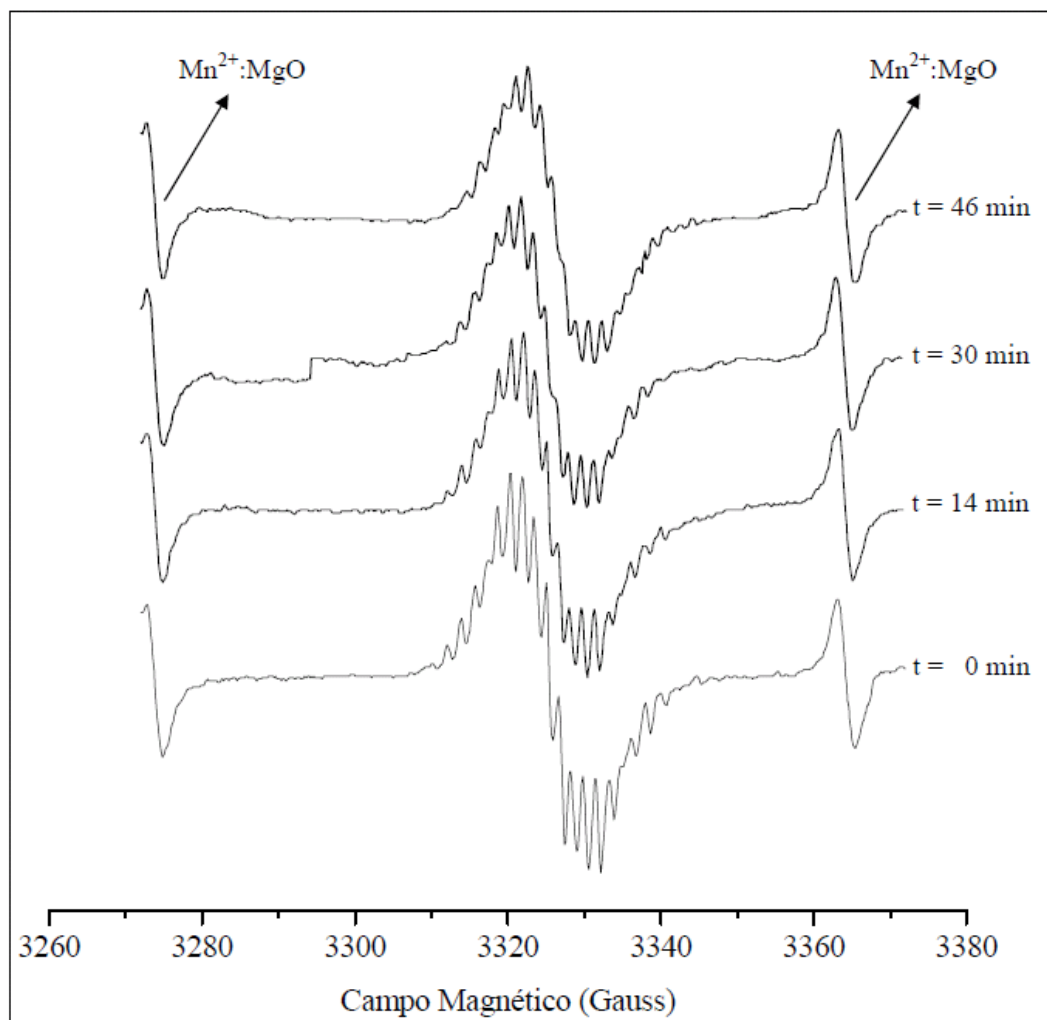


Figura 23 – Espectros em função do tempo registrados a temperatura ambiente.

Ao longo do tempo, à temperatura ambiente, as linhas hiperfinas vão ficando cada vez menos intensas até desaparecerem novamente, dando lugar somente a uma envoltória.

Retomando o aquecimento da amostra até 404 K (FIGURA 24), não foi possível a recuperação das linhas hiperfinas. Esta observação indica a não reversibilidade do sistema. Através dos espectros apresentados na FIGURA 24, verifica-se uma diminuição na intensidade das linhas hiperfinas com o passar do tempo, assim como acontece com os espectros registrados a temperatura ambiente em função do tempo (FIGURA 23).

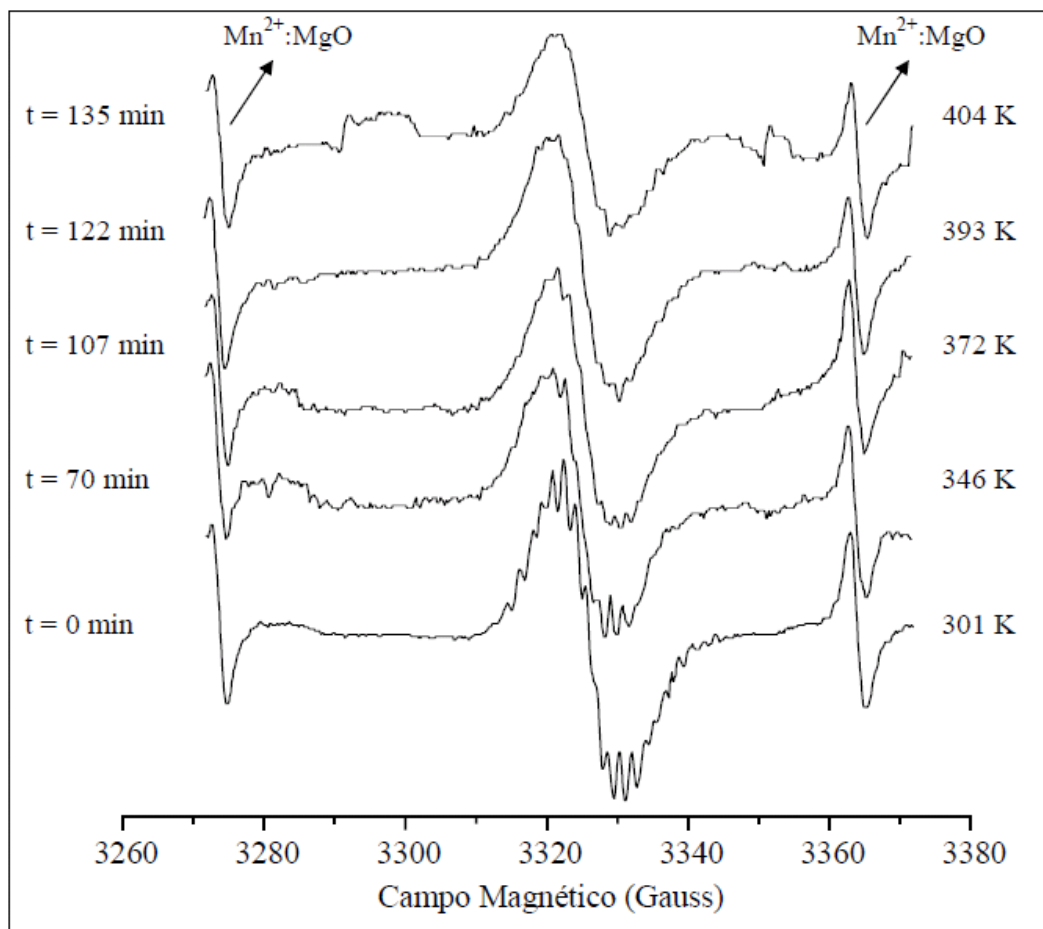


Figura 24 – Espectros de RPE registrados em diferentes temperaturas durante o reaquecimento de uma alíquota de bunker.

4.2.3 Espectros à Baixa Temperatura

Com o resfriamento da amostra (FIGURA 25, espectros em linha sólida), as linhas hiperfinas remanescentes à temperatura ambiente desaparecem em torno de 240 K, restando somente uma única linha não resolvida. Prosseguindo com o resfriamento até 170 K, a intensidade da linha de RPE não-resolvida diminuiu, mas não colapsou. Com a volta da amostra à temperatura ambiente (FIGURA 25, espectros em linha pontilhada), as hiperfinas remanescentes reapareceram no espectro do diesel marítimo. Na FIGURA 25 estão apresentados os espectros mais representativos desta variação de temperatura.

Estudos quantitativos recentes (ZAITSEV et al., 2006) (ZHENG et al., 2003), confirmaram que a dimerização do radical perinaftenil, e também de alguns de seus derivados, ocorre reversivelmente em solução de tetracloreto de carbono, tolueno e diclorometano. Na identificação por RPE da formação de dímeros, estes estudos observaram uma completa perda do sinal de RPE com a diminuição de temperatura. A combinação das análises de RPE/UV-vis verificou a reversível dimerização σ^- como principal caminho de dimerização (ZAITSEV et al., 2006).

A dimerização à baixa temperatura é a justificativa mais plausível para a recuperação das hiperfinas, em diesel marítimo, com o retorno da amostra à temperatura ambiente.

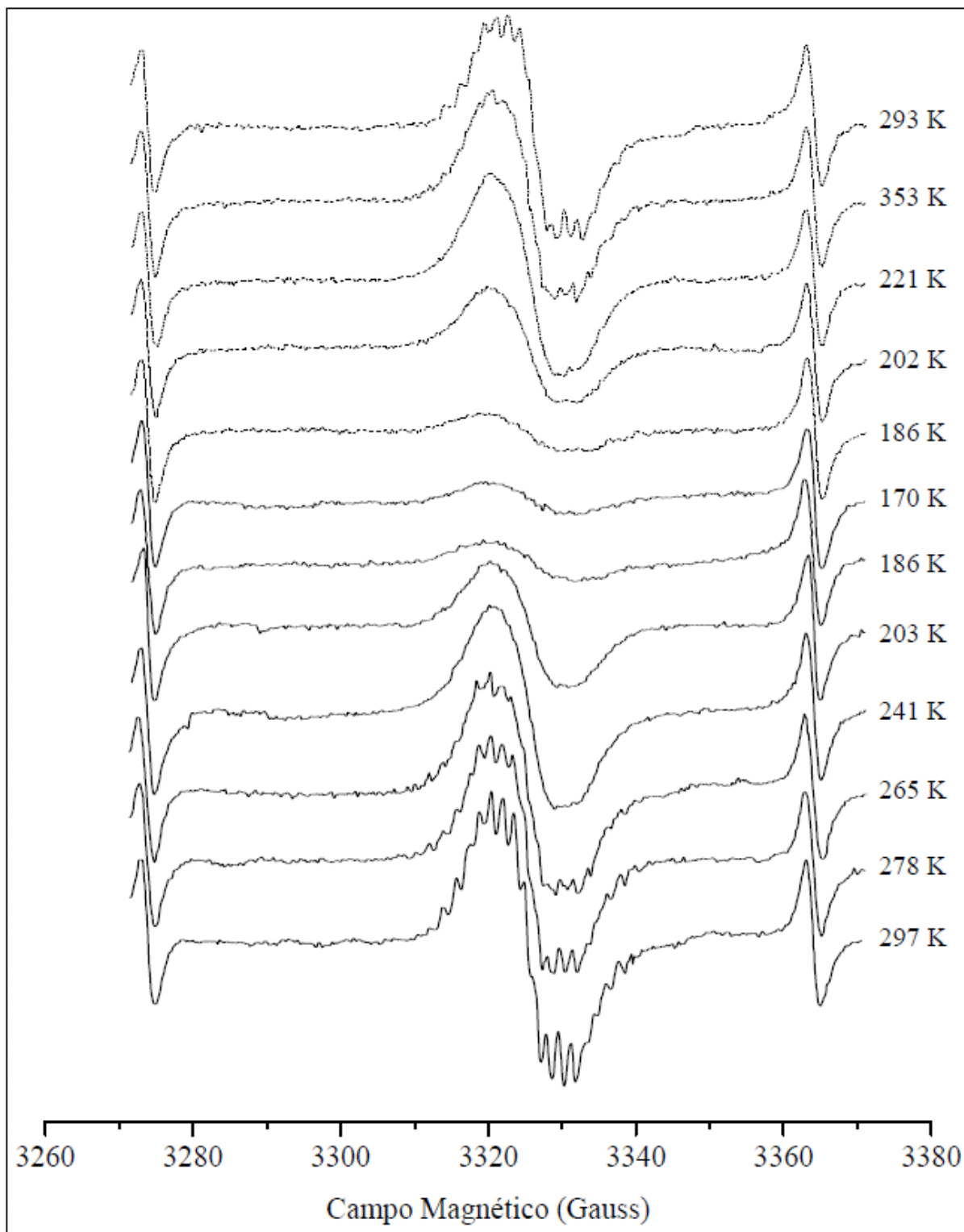


Figura 25 – Espectros de RPE registrados em diferentes temperaturas durante o resfriamento de uma alíquota de bunker (linha sólida); espectros de RPE registrados durante o aquecimento (linha pontilhada) para o retorno a temperatura ambiente.

4.3 LINHAS HIPERFINAS APÓS O AQUECIMENTO

Até 378 K, apesar do aparecimento progressivo de linhas hiperfinas, foi impossível determinar por RPE a interação do elétron desemparelhado com possíveis átomos de hidrogênio. Em 383 K, o espectro de RPE se tornou intenso, exibindo linhas hiperfinas resolvidas (FIGURA 26). Este espectro foi analisado para determinar os tipos de radicais livres envolvidos neste experimento.

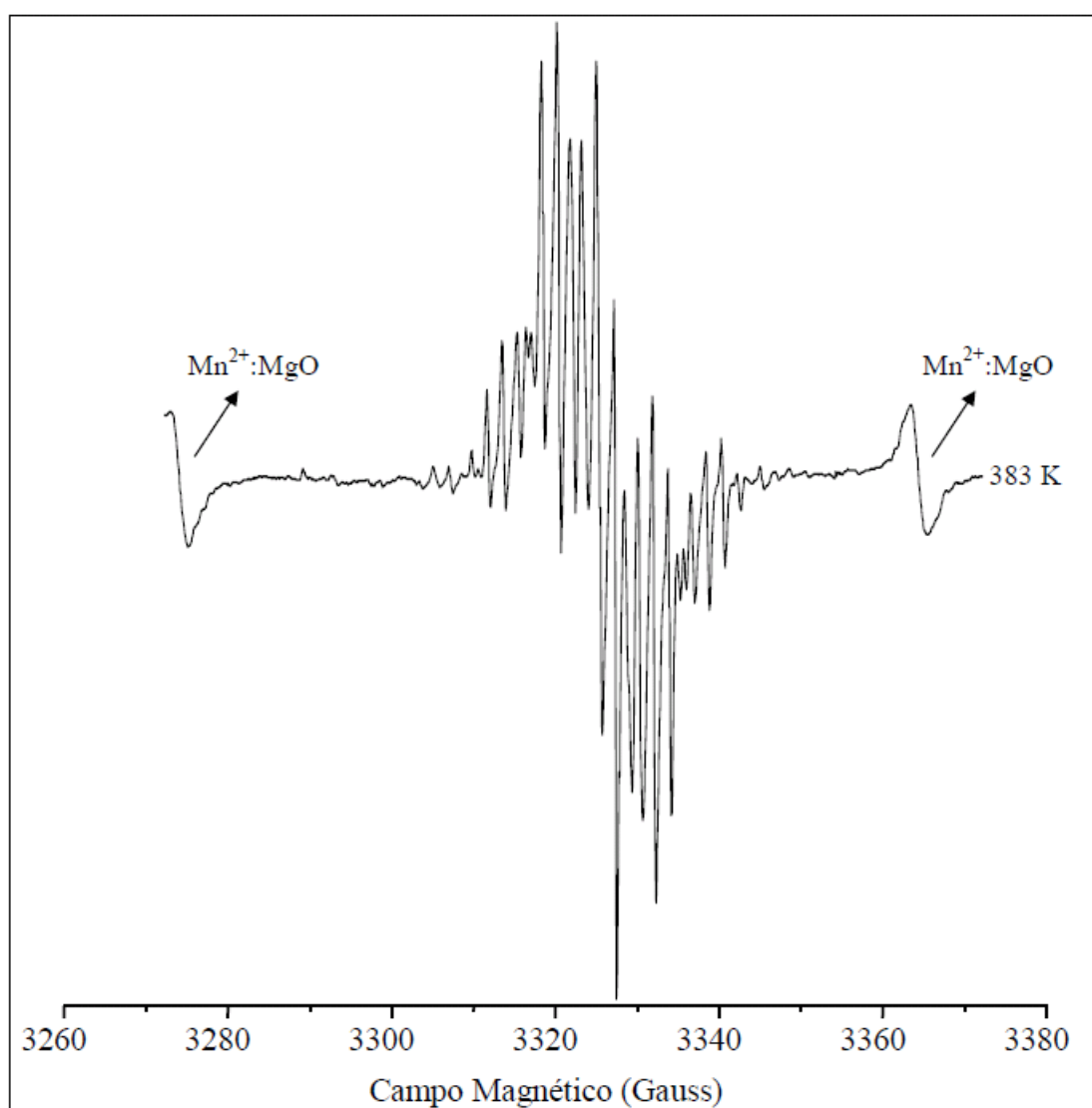


Figura 26 – Espectro de RPE do diesel marítimo a 383 K mostrando linhas hiperfinas resolvidas.

No espectro apresentado na FIGURA A 26, tem-se um conjunto de linhas hiperfinas sobreposto a uma linha larga não-resolvida. Para analisar somente as linhas hiperfinas, a linha não-resolvida foi subtraída do espectro.

Para a subtração da linha não-resolvida, foi simulada uma correspondente desta (FIGURA 27- a) através do software WINEPR SimFonia. A linha simulada foi então sobreposta ao espectro de RPE do diesel marítimo a 383 K (FIGURA 27- b linha tracejada), e subtraída deste. O resultado da subtração de espectros está apresentado na FIGURA 27- c.

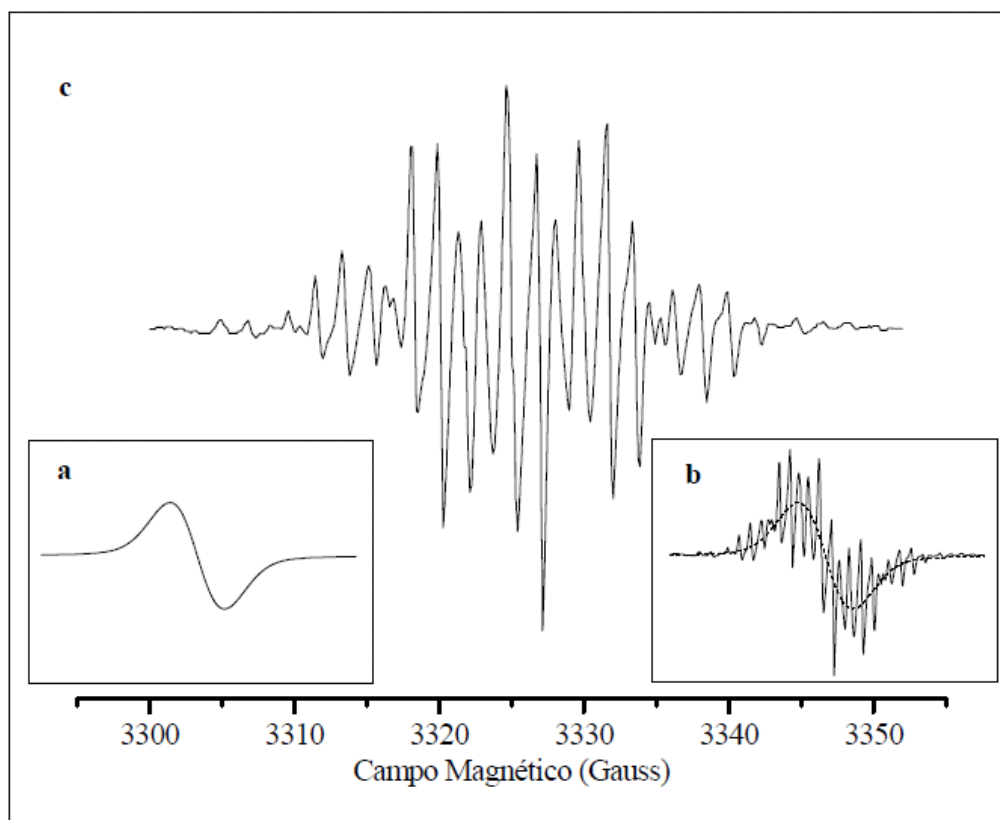


Figura 27 – Subtração de espectros de RPE para análise de linhas hiperfinas: (a) linha não-resolvida simulada através do software WINEPR SimFonia; (b) sobreposição da linha simulada ao espectro do diesel marítimo a 383 K para subtração da linha não-resolvida; (c) resultado da subtração de espectros.

4.3.1 Espectro Simulado: Septeto-Quarteto

A primeira tentativa na identificação dos radicais livres, responsáveis pelo sinal de RPE observado, foi considerar um espectro septeto-quarteto, causado pela interação do elétron com seis prótons equivalentes e fortemente acoplados (septeto) e três prótons

equivalentes e fracamente acoplados (quarteto). Esta consideração se torna coerente, pois o espectro registrado para a alíquota de diesel marítimo que apresentava linhas hiperfinas foi identificado como sendo de responsabilidade do radical perinaftenil ($C_{13}H_9^{\bullet}$) o qual produz tal desdobramento hiperfino.

Os valores dos parâmetros usados foram os seguintes: $g = 2,003 \pm 0,001$; $A = 6,41 \pm 0,03$ G para seis prótons equivalentes; $A' = 1,82 \pm 0,02$ G para três prótons equivalentes e $\Delta H = 0,50 \pm 0,02$ G. As incertezas na determinação dos parâmetros foram estimadas comparando o espectro experimental com o simulado. Esta interpretação, de um espectro septeto-quarteto, não foi suficiente para reproduzir todas as linhas do espectro resultante da subtração acima (FIGURA 27), indicando a sobreposição deste, com outros grupos de linhas menos intensas, as quais poderiam ser devidas a radicais perinaftenil com diferentes números de prótons interagentes (ZAITSEV et al., 2006).

4.3.2 – Espectro Simulado: Sexteto-Quarteto

A investigação das linhas remanescentes no espectro de RPE, depois da subtração do primeiro grupo de linhas simulado (FIGURA 28- a), revelou a necessidade da adição de um segundo grupo de linhas devido à interação de cinco prótons fortemente acoplados (sexteto) e a interação de três prótons fracamente acoplados (quarteto) (FIGURA 28- b). A estrutura química correspondente a este tipo de interação está apresentada na FIGURA 29- b. Os parâmetros estabelecidos na simulação do espectro foram: $g = 2,003 \pm 0,001$; $A = 6,21 \pm 0,03$ G para cinco prótons equivalentes; $A' = 1,64 \pm 0,02$ G para três prótons equivalentes e $\Delta H = 0,50 \pm 0,02$ G. A soma dos espectros de dois grupos de linhas simulados (FIGURA 28- a e b) reproduziu todas as linhas espectrais, mas não suas intensidades.

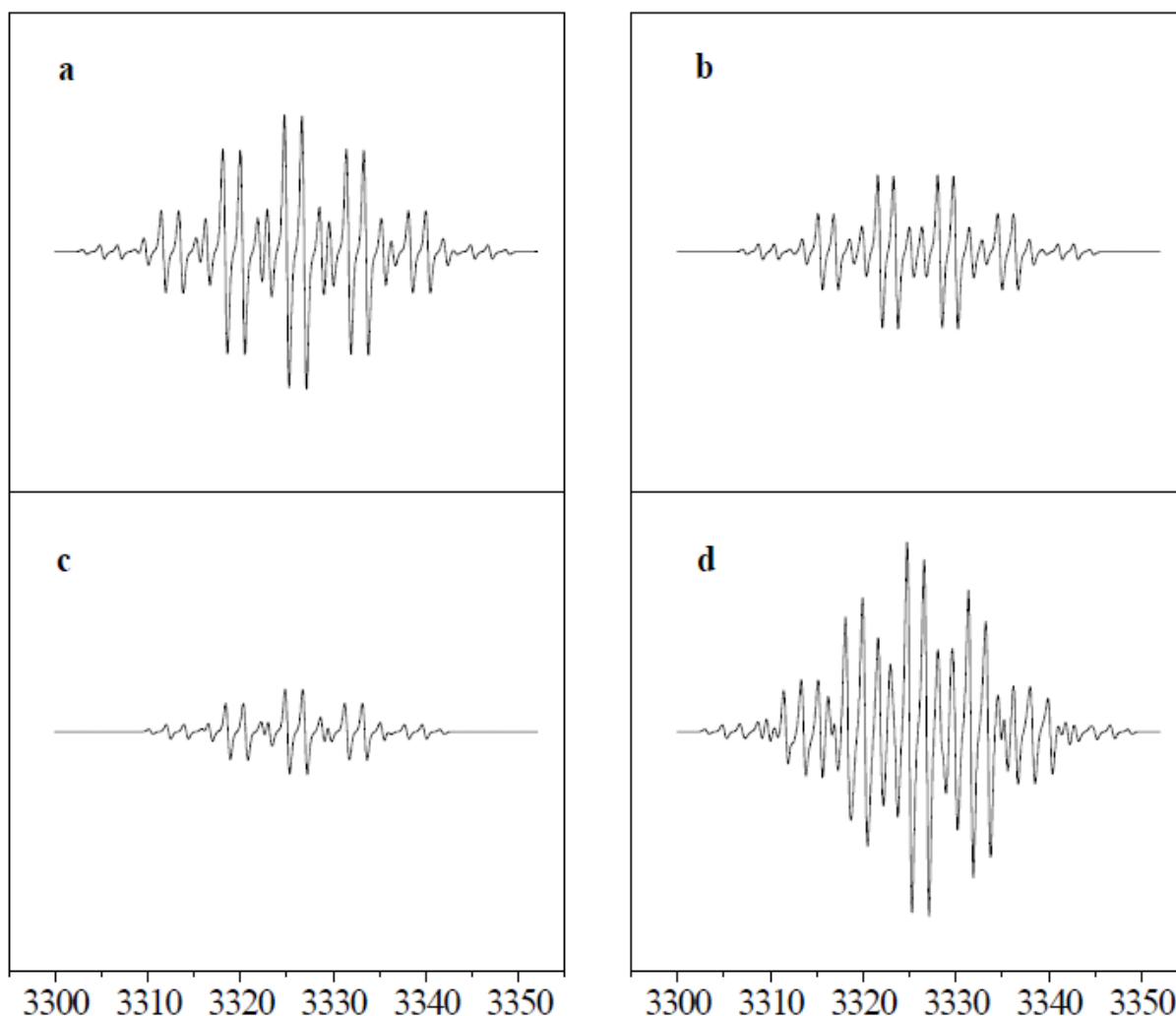


Figura 28 – Espectros de RPE simulados considerando diferentes números de prótons que interagem com o elétron desemparelhado: (a) simulação de um espectro septeto-quarteto; (b) simulação de um espectro sexteto-quarteto; (c) simulação de um espectro quinteto-quarteto; (d) sobreposição das simulações apresentadas em a, b e c, com intensidades proporcionais a 53,3%, 30,0% e 16,5% respectivamente.

4.3.3 Espectro Simulado: Quinteto-Quarteto

O problema da intensidade do espectro simulado foi resolvido através da adição de um terceiro grupo de linhas devido à interação de quatro prótons fortemente acoplados (quinteto) e a interação de três prótons fracamente acoplados (quarteto) (FIGURA 28- c), cuja estrutura está apresentada na FIGURA 29- c. Os parâmetros utilizados na simulação foram: $g = 2,003 \pm 0,001$; $A = 6,16 \pm 0,03 \text{ G}$ para quatro prótons equivalentes; $A' = 1,83 \pm 0,02 \text{ G}$ para três prótons equivalentes e $\Delta H = 0,50 \pm 0,02 \text{ G}$.

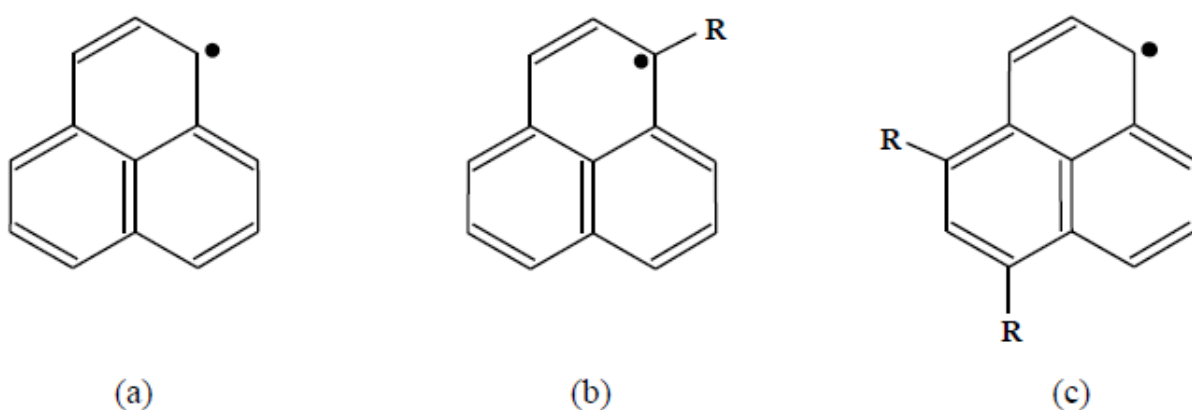


Figura 29 – Representação estrutural para o radical fenalenil: (a) não substituído; (b) monosubstituído; (c) disubstituído.

4.3.4 Sobreposição das Simulações

Os valores para os parâmetros hiperfinos, de primeira e de segunda ordem, utilizados na simulação dos espectros septeto-o-quarteto, sexteto-quarteto e quinteto-quarteto estão apresentados na segunda e terceira colunas da TABELA 2

Tabela 2 – Constante de acoplamento hiperfino para os três diferentes grupos de linhas considerados nas simulações.

| Espectro simulado | A (G) | A' (G) | Intensidade (%) |
|--------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------|
| <i>Septeto-quarteto</i> | 6,41±0,03 | 1,82±0,02 | 53,3 |
| <i>Sexteto-quarteto</i> | 6,21±0,03 | 1,64±0,02 | 30,0 |
| <i>Quinteto-quarteto</i> | 6,16±0,03 | 1,83±0,02 | 16,5 |

A sobreposição dos três grupos de linhas simulados originou o grupo de linhas mostrado na FIGURA 28- d. Na sobreposição, os três grupos de linhas foram sobrepostos com intensidades diferentes. A porcentagem, para a intensidade das linhas, utilizada em cada grupo simulado está apresentada na quarta coluna da TABELA 2. O modelo teórico (FIGURA 30, linha pontilhada) com os três grupos de linhas está sobreposto ao espectro experimental na FIGURA 30, linha sólida.

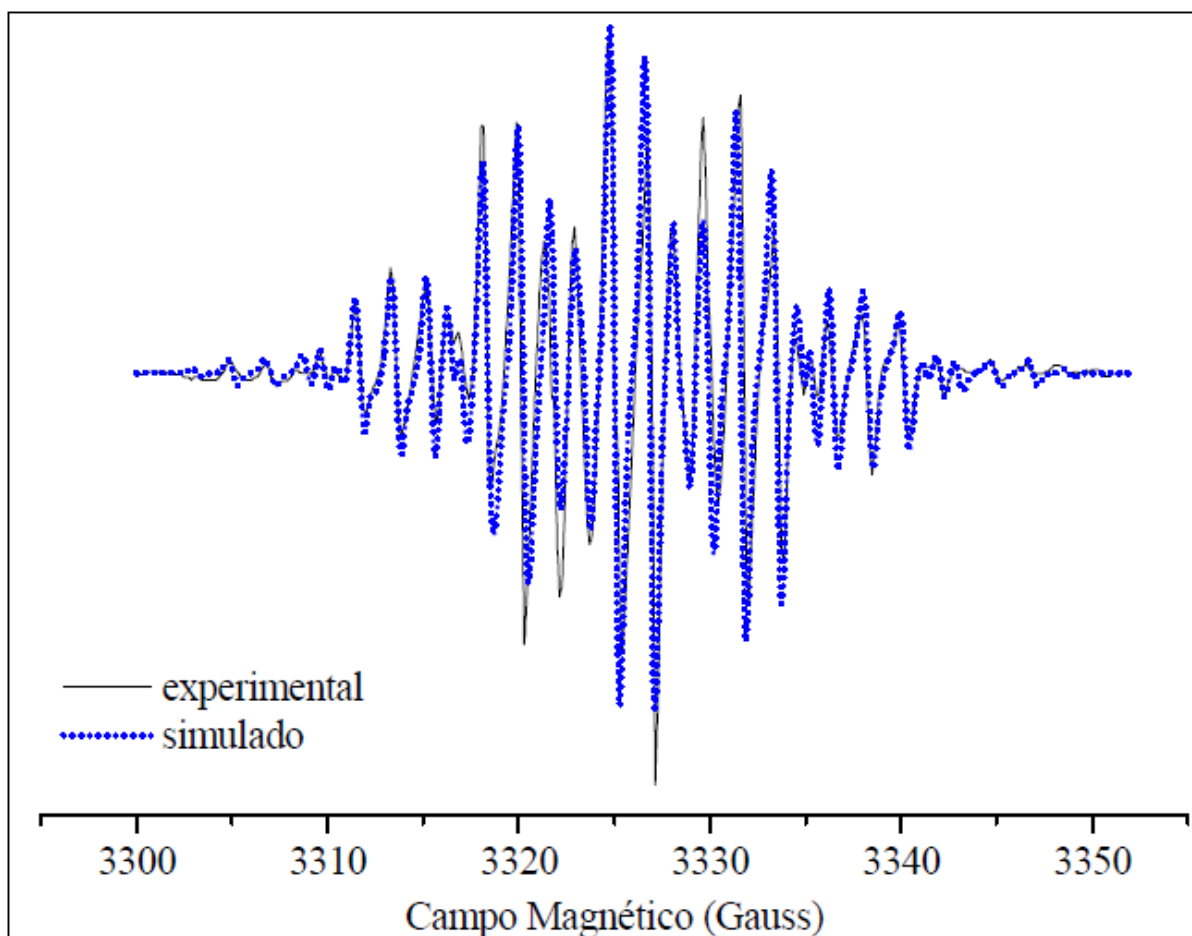


Figura 30 – Sobreposição dos espectros septeto-quarteto, sexteto-quarteto e quinteto-quarteto com porcentagem de 53,3%, 30,0% e 16,5%, respectivamente (linha pontilhada), e espectro experimental (linha sólida) registrado com modulação de 1 Gauss.

A superposição do primeiro, segundo e terceiro grupos (FIGURA 31, linha pontilhada) com parâmetros $A = 6,30 \pm 0,03$ G (6H) e $A' = 1,75 \pm 0,02$ G (3H); $A = 6,12 \pm 0,03$ G (5H) e $A' = 1,66 \pm 0,02$ G (3H); $A = 6,03 \pm 0,03$ G (4H) e $A' = 1,74 \pm 0,02$ G (3H), foi sobreposto ao espectro de RPE (FIGURA 31, linha sólida) obtido com amplitude de modulação de 0,5 G. O fator g foi de $2,003 \pm 0,001$ e $AH = 0,35 \pm 0,02$ G para todos os grupos. A linha sólida é o resultado da subtração, tal qual realizada na obtenção da FIGURA 27- c, onde a linha larga não resolvida foi excluída. Este espectro (FIGURA 31, linha sólida) permitiu uma melhor observação de certas linhas espectrais que não eram observadas no espectro obtido com amplitude de modulação de 1 G, devido à amplitude de modulação utilizada

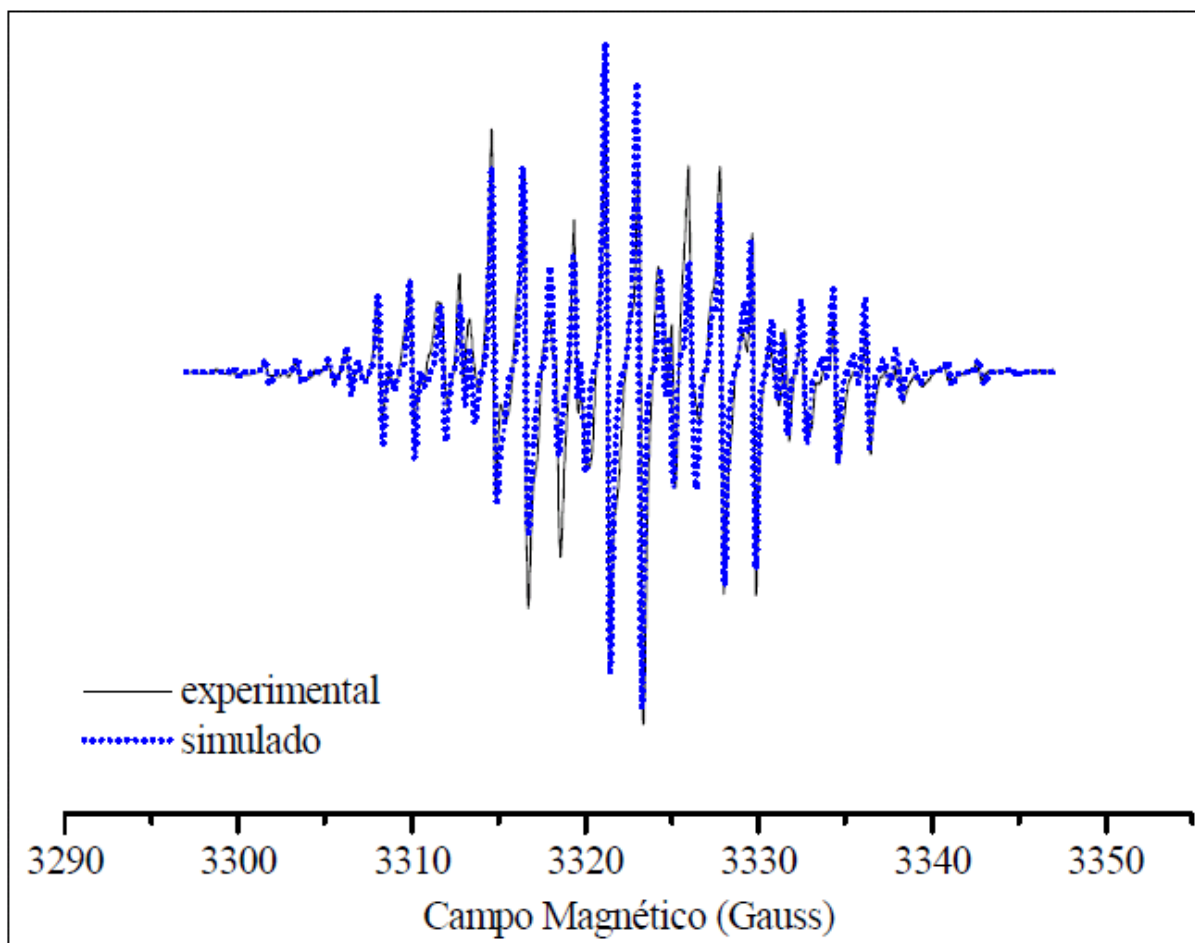


Figura 31 – Sobreposição dos espectros do septeto-quarteto, sexteto-quarteto e quinteto-quarteto com porcentagem de 53,3%, 30,0% e 16,5%, respectivamente (linha pontilhada), e espectro experimental (linha sólida) registrado com modulação de 0,5 Gauss.

A comparação entre os espectros simulado e experimental mostra que o modelo teórico, com três espécies paramagnéticas sobrepostas, reproduz com precisão todas as linhas experimentais.

O espectro com amplitude de modulação de 0,5 G foi obtido com uma amostra intermediária de diesel marítimo, isto é, uma alíquota de diesel marítimo que sofreu menos alteração devido à interação com oxigênio e consequentemente possuía um maior número de espécies paramagnéticas. Esta amostra foi submetida ao mesmo experimento de variação de temperatura, mas neste caso, o espectro foi registrado à temperatura ambiente após o seu aquecimento; apesar de não pertencer à sequência de experimentos realizados, sua inserção aqui se faz útil, pois um espectro com modulação menor foi apropriado para a confirmação do modelo proposto.

4.3.5 Espécies Paramagnéticas em Diesel Marítimo Após Aquecimento

Três espécies paramagnéticas, perinaftenil mais dois de seus derivados encontrados após o aquecimento, são um indicativo que o sistema (diesel marítimo degradado) preservou, de alguma forma, a estrutura do perinaftenil. Uma atenção especial deve ser dispensada aos derivados do perinaftenil, uma vez que estes não foram observados no espectro para a alíquota de diesel marítimo que não sofreu a ação do oxigênio.

No estado líquido, usualmente, todos radicais livres até os mais estáveis se rearranjam ou polimerizam (LEWIS; SINGER, 1969). Estudos (ZAITSEV et al., 2006) (REID, 1958) indicam que o radical perinaftenil e seus derivados mostram auto-associações e a formação de dímeros diamagnéticos. Dado que o radical perinaftenil geralmente está em equilíbrio com seu dímero (GERSON, 2003) e levando em conta a alta mobilidade deste radical em diesel marítimo (DI MAURO et al., 2007), a dimerização mesmo à temperatura ambiente deve ser considerada. Em diesel marítimo, a dimerização é indicada como o mecanismo de preservação do radical perinaftenil na sua forma diamagnética. A instabilidade térmica da forma dimérica pode ser a responsável pelo aparecimento do típico espectro hiperfino de prótons que surgiu com o aquecimento.

Lewis e Singer (LEWIS; SINGER, 1969) prepararam os radicais 1-metilfenalenil (FIGURA 32- a), e 1-fenilfenalenil (FIGURA 32- b) derivados do perinaftenil, por reações de dissociações e mediram seus espectros de RPE em solução. Além da interação com os prótons do perinaftenil, o metil substituinte causou um desdobramento de 6,27 Gauss com os três prótons equivalentes do grupo metil, exibindo um espectro com 116 linhas resolvidas. Em contraste, para uma solução do radical 1-fenil-d₅-perinaftenil (FIGURA 32- c) em benzeno a 25°C, o espectro de RPE foi simplificado com as seguintes constantes de acoplamento: 5H, 6,12±0,01 G; 3H, 1,781±0,003 G.

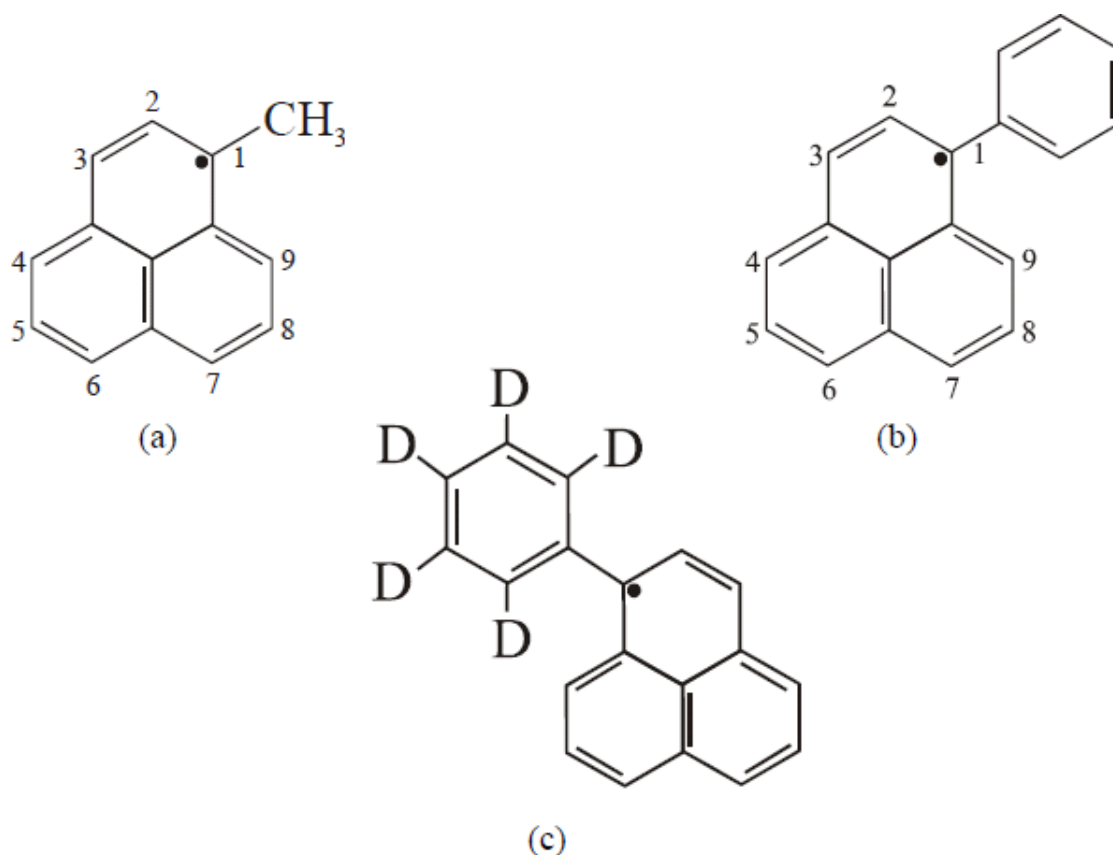


Figura 32 – Representação estrutural para radicais livres derivados do perinaftênil: a) radical 1-metilfenalenil; b) radical 1-fenilfenalenil; c) radical 1-fenil-d5-perinaftênil (L EWIS; SINGER, 1969)

O espectro para o radical hidroxiperinaphthalenil (FIGURA 33- a), descrito por Rabold et al. (RABOLD et al., 1965), apresentou um desdobramento devido a um grupo de cinco prótons equivalentes (6,21 G) e outro grupo de três prótons equivalentes (1,68 G). Esta mesma configuração foi apresentada por Wain et al. (WAIN et al., 2006). No presente trabalho é apresentada esta mesma configuração: seis grupos principais de linhas (sexteto) cada grupo sendo desdobrando em quatro linhas (quarteto); entretanto, é impossível identificar o grupo funcional que substitui um dos átomos de hidrogênio. Esta dificuldade possui duas razões: a primeira é que esta espécie paramagnética não está isolada e sim sobreposta a outras duas espécies no espectro de RPE; a segunda está na dificuldade de se obter um espectro com alta resolução que permitisse a observação dos desdobramentos devido à interação com os prótons do grupo funcional. Aqui, o radical que substitui um hidrogênio causa uma diminuição na magnitude da interação hiperfina em todas as posições do anel do perinaphthalenil, assim como observado por Lewis e Singer (LEWIS; SINGER, 1969).

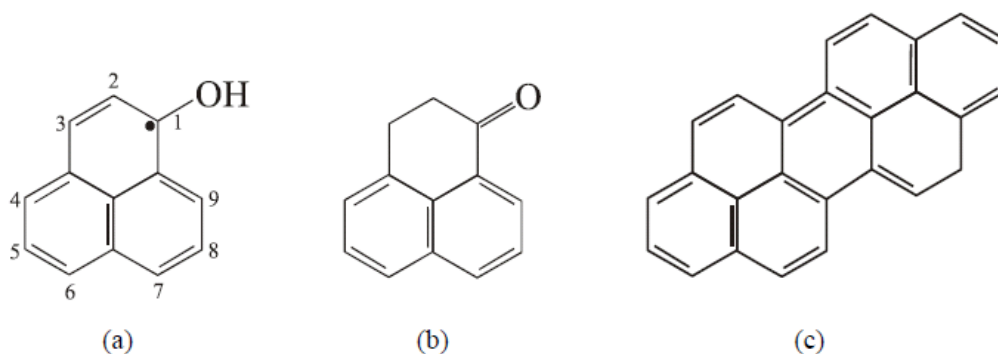


Figura 33 – Representação estrutural para radicais hidroxiperinaftenil (a), perinaftenona (b) e peropireno (c) (RABOLD et al., 1965) (REID, 1958).

No preparo do radical perinaftenil (REID, 1958) foi verificado que a adição de oxigênio resultava em um peróxido $C_{26}H_{18}O_2$, sem ponto de fusão e estrutura química definidos, que se quebrava em uma mistura de peropireno (FIGURA 33 - c) e perinaftenona (FIGURA 33- b) sob aquecimento a vácuo. Perinaftenona pode ser reduzida para produzir o radical neutro hidroxiperinaftenil (WAIN et al., 2006). As alíquotas de diesel marítimo, que a princípio não apresentaram desdobramento hiperfino, foram expostas ao oxigênio e poderiam ter originado tal peróxido, formando assim, um caminho para a produção do radical hidroxiperinaftenil. As constantes de acoplamento hiperfino, calculadas, reforçam esta suposição: estas estão de acordo com os valores publicados por Rabold et al. (RABOLD et al., 1965) para o radical hidroxiperinaftenil. Outro fator que auxilia de forma positiva esta suposição é o fato do segundo grupo de linhas simulado aparecer somente após o aquecimento.

Yamada e Toyoda (YAMADA; TOYODA, 1973) observaram a formação do radical 4,6- dimetilperinaftenil (FIGURA 34- a) quando acenaftileno (FIGURA 34- b), dissolvido em um solvente inerte, foi aquecido até $440^{\circ}C$. O 4,6- dimetilperinaftenil resultou em um espectro de RPE desdobrado devido aos prótons do metil. Lewis e Singer (LEWIS; SINGER, 1964) também já haviam sugerido que 4,6- dimetilperinaftenil aparece durante a carbonização do acenaftileno. Os dois grupos metil, ocupando duas posições a, produzem um espectro de RPE similar ao produzido pelo terceiro grupo simulado (FIGURA 28- c). Apesar da verificação do radical 4,6- dimetilperinaftenil em altas temperaturas, nos trabalhos acima citados, este aparece sob aquecimento e como composto intermediário nas reações. No espectro analisado para diesel marítimo, a porcentagem na intensidade para o terceiro grupo foi a menor (16,5%). O aparecimento do terceiro grupo de linhas somente após o aquecimento e o baixo percentual, para este radical, reforça a idéia de substância intermediária.

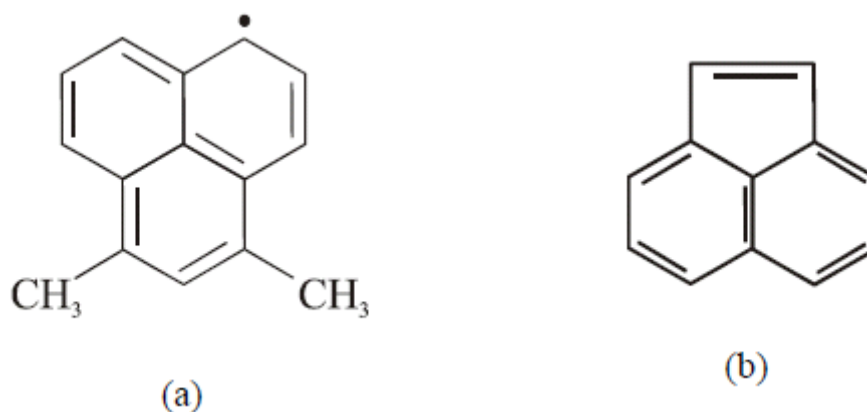


Figura 34 – Representação estrutural do radical 4,6-dimetilperinaftenil (a) e do composto acenaftileno (b) (YAMADA; TOYODA, 1973).

Procedendo um novo aquecimento, as amostras de diesel não apresentaram linhas hiperfinas, indicando a não reversibilidade do sistema como ocorre com soluções contendo apenas o perinaftenil (ZAITSEV et al., 2006) (ZHENG et al., 2003). Com a quebra do dímero e a produção dos radicais derivados do perinaftenil, com o aquecimento, estes encontram neste derivado de petróleo vários meios para sua neutralização.

4.4 CONSTANTE DE ACOPLAMENTO HIPERFINO

O modelo proposto para explicar o espectro de diesel marítimo, com três espécies paramagnéticas sobrepostas, cumpre bem o seu papel: reproduzir todas as linhas do espectro experimental. A discussão acerca das possíveis espécies paramagnéticas, envolvidas na produção de cada um dos espectros que compõem o modelo, fornece uma credibilidade extra. Porém, uma dificuldade já levantada durante esta discussão é a sobreposição dos três espectros impedindo que possíveis desdobramentos hiperfinos, provocados pelo grupo funcional que substitui os hidrogênios, possam ser identificados.

Diante desta dificuldade, recorreu-se a estudos teóricos destas moléculas apontadas como responsáveis pela composição do espectro de diesel marítimo sob aquecimento, a fim de se obter uma sustentação para os resultados experimentais. O parâmetro calculado teoricamente e utilizado para comparação com dados experimentais foi a constante de acoplamento hiperfino. A seguir são mostradas as estruturas otimizadas, e realizada a comparação entre os valores teóricos e experimentais para cada radical.

4.4.1 Perinaftenil

Na FIGURA 35 estão apresentados os valores para a constante de acoplamento hiperfino para os átomos de hidrogênio, em Gauss. Ainda nesta figura, os valores em vermelho correspondem às distâncias entre os átomos, em Angstroms.

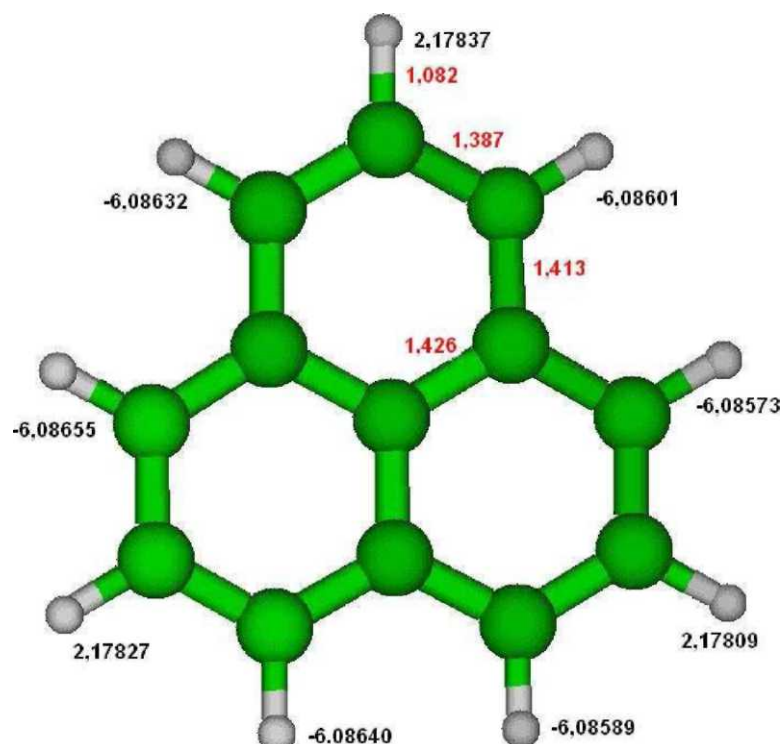


Figura 35 – Constante de acoplamento hiperfino para os átomos de hidrogênio do radical perinaftenil, obtidas através de cálculos quânticos.

Para a comparação entre os valores teóricos e experimentais, estes foram dispostos em forma de tabela (TABELA 3), para uma melhor visualização dos dados.

Tabela 3 – Constante de acoplamento hiperfino para o radical perinaftenil.

| | A (G) | Desvio | A' (G) | Desvio |
|---|--------------|---------------|---------------|---------------|
| <i>Cálculos quânticos</i> | 6,08640 | | 2,17827 | |
| <i>Experimental – Aliquota não-degradada</i> | 6,31±0,01 | 3,5% | 1,80±0,01 | 21% |
| <i>Experimental –Variação de Temperatura (aliquota degradada)</i> | 6,41±0,03 | 5,0% | 1,82±0,02 | 19,7% |

De acordo com esta tabela, para a interação de primeira ordem (A), isto é, para a interação do elétron desemparelhado com os seis hidrogênios mais fortemente acoplados, o desvio é menor para a alíquota não-degradada, na qual o radical perinaftenil se apresentava sem a necessidade de uma variação de temperatura da amostra.

Nos cálculos quânticos não foram consideradas as interações com o meio, isto é, um meio solvente no qual a molécula estaria imersa. As moléculas foram consideradas no vácuo.

Ainda de acordo com a TABELA 3, nota-se um aumento nos valores para as constantes de acoplamento hiperfino de primeira (A) e segunda ordem (A') experimentais. Medidas da dependência da constante de acoplamento hiperfino com a temperatura, para radicais aromáticos em solução, foram realizadas por Reddoch (REDDOCH et al. 1969). Para o radical perinaftenil em tolueno, os autores obtiveram o gráfico apresentado na FIGURA 36. O radical perinaftenil analisado no presente trabalho segue, também, uma tendência de aumento nos valores para as constantes de acoplamento hiperfino com a temperatura.

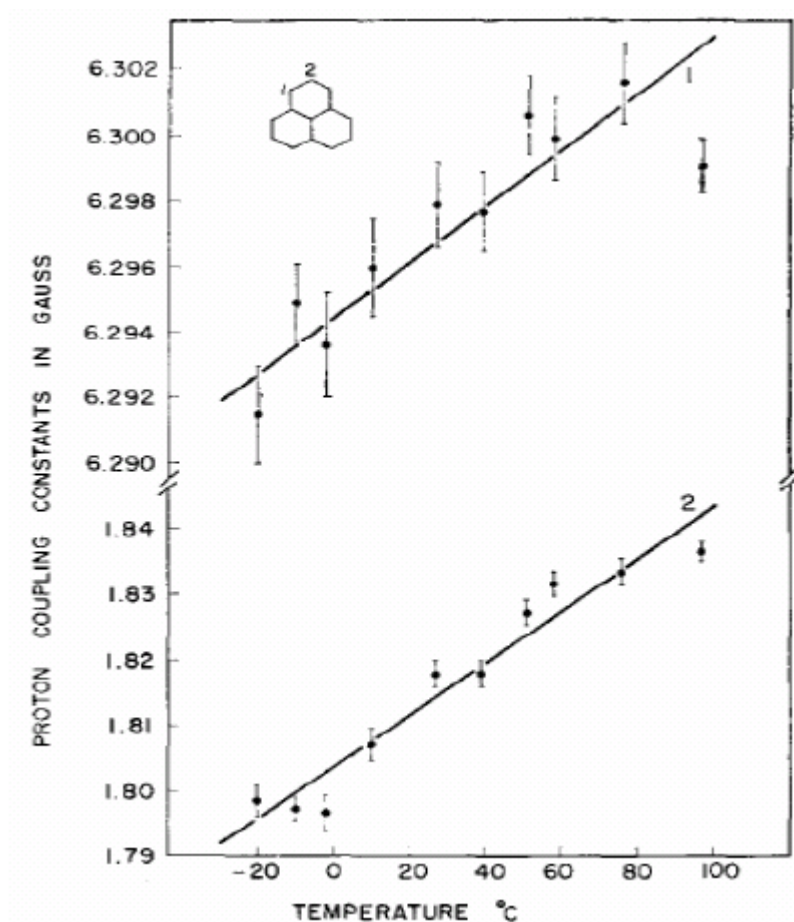


Figura 36 – Dependência com a temperatura da constante de acoplamento para o radical perinaftenil em tolueno (REDDOCH et al., 1969).

4.4.2 Hidroxiperinaftenil

Para o radical hidroxiperinaftenil, no qual o grupo funcional que substitui um dos H é o radical hidroxila (OH), foram obtidos os parâmetros hiperfinos mostrados na FIGURA 37.

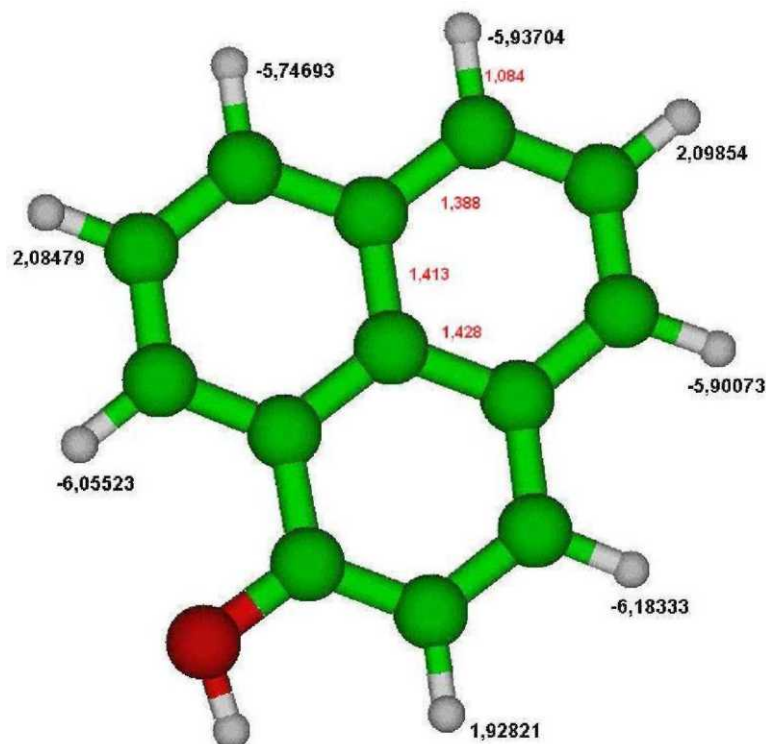


Figura 37 – Constante de acoplamento hiperfino para os átomos de hidrogênio do radical hidroxiperinaftenil, obtidas através de cálculos quânticos.

Com a introdução do radical hidroxila, há uma mudança na geometria da molécula de D_{3h} para C_1 , a qual foi considerada nos cálculos quânticos. A presença deste radical também causa uma redistribuição da densidade de *spin* sobre os átomos de hidrogênio, a qual é verificada diretamente pelos valores da constante de acoplamento hiperfino. Na molécula em questão, já não se observa a isotropia na interação do elétron desemparelhado com os átomos de hidrogênio, como antes observada para a molécula do radical perinaftenil.

Os valores obtidos para a constante de acoplamento hiperfino, pelos cálculos quânticos e determinados experimentalmente, estão apresentados na TABELA 4.

Tabela 4 – Constante de acoplamento hiperfino para o radical hidroxiperinaftenil.

| | <i>A</i> (G) | Desvio | <i>A'</i> (G) | Desvio |
|--|----------------|-------------|----------------|--------------|
| <i>Cálculos quânticos</i> | (1) 6,05523 | | (2) 2,08479 | |
| | (3) 5,74693 | | (5) 2,09854 | 28 % |
| | (4) 5,93704 | 4,4% | (8) 1,92821 | 17,6 % |
| | (6) 5,90073 | | | |
| | (7) 6,18333 | 0,4% | | |
| <i>Valor médio</i> | 5,96465 | 4,0% | 2,03718 | 24,2% |
| <i>Experimental –Variação de Temperatura</i> | 6,21±0,03 | | 1,64±0,02 | |

Na segunda e na quarta coluna são apresentados os valores para a constante de acoplamento hiperfino, de primeira e segunda ordem, respectivamente, para cada um dos átomos de hidrogênio. A numeração entre parênteses, estabelecida para cada átomo, está apresentada na FIGURA 38.

Como não há uma homogeneidade nos parâmetros, decorrente da nova distribuição da densidade de *spin*, decidiu-se por analisar as interações individualmente. De acordo com a TABELA 4 os hidrogênios (7) e (8) possuem o menor desvio em relação aos resultados experimentais. Se tomados os átomos (4) e (5), que se encontram em posições opostas ao radical incluído na molécula (*OH*), os desvios aumentam. Os átomos citados acima (4, 5, 7 e 8), estão circulos na FIGURA 38, com a mesma cor que estão apresentados na TABELA 4.

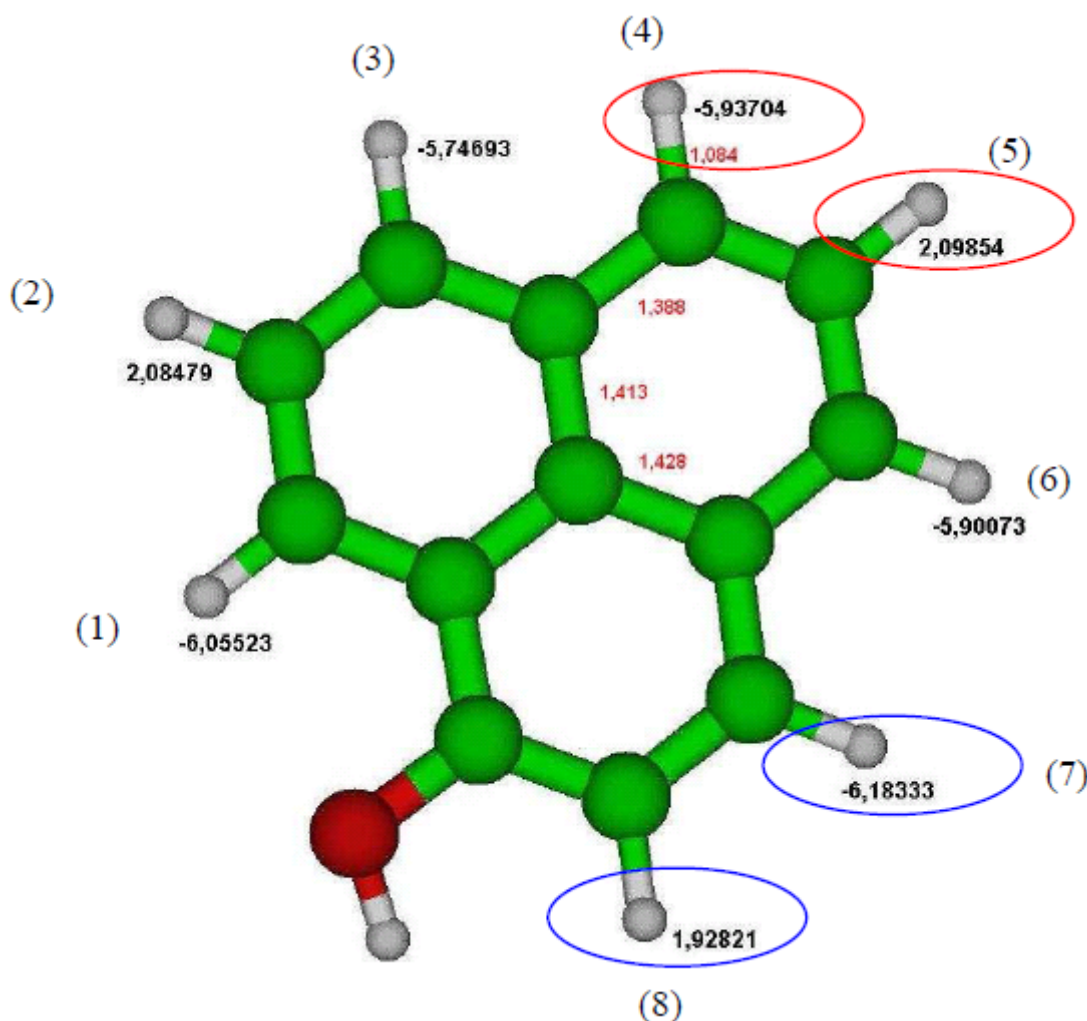


Figura 38 – Representação estrutural do radical hidroxiperinaftenil indicando os átomos de hidrogênio e seus respectivos valores para o acoplamento hiperfino utilizados na comparação com os valores experimentais.

Na simulação dos espectros para obtenção dos valores experimentais, a interação do elétron desemparelhado com cada um dos átomos de hidrogênio foi tomada como uma média das interações deste, com todos os átomos. Assim, para efeito de comparação, foi calculado o valor médio para os parâmetros hiperfinos (A e A') obtidos através dos cálculos quânticos. Estes estão apresentados na cor verde, na TABELA 4.

Na tentativa de verificar se o procedimento adotado com o cálculo da média dos parâmetros é coerente, foram construídos dois espectros: um deles, atribuindo o valor do acoplamento hiperfino de cada átomo individualmente; rotulado de "valor absoluto"; e o outro, utilizando o valor médio das interações hiperfinas, onde todos os átomos de uma mesma interação, de primeira ou de segunda ordem, possuem este mesmo valor médio. Os dois espectros estão sobrepostos na FIGURA 39.

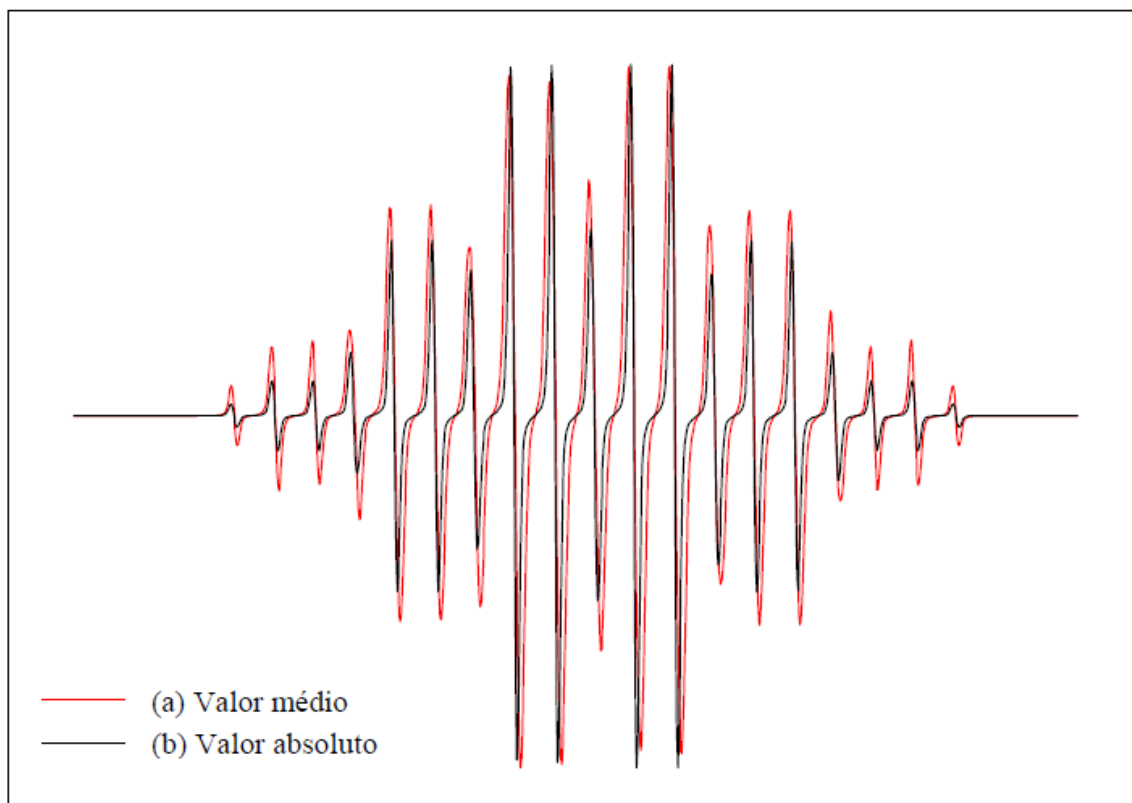


Figura 39 – Espectros de RPE simulados para o radical mdroxiperinaftenil: (a) espectro simulado com o valor médio das constantes de acoplamento hiperfino A e A' (linha vermelha); (b) espectro simulado com os valores das constantes de acoplamento hiperfino de cada átomo de hidrogênio individualmente, obtidos através dos cálculos quânticos (linha preta).

Na sobreposição dos dois espectros (FIGURA 39), é possível notar que o centro de cada linha de ressonância permanece o mesmo, e há uma pequena diferença na largura das linhas. Este alargamento da linha, e conseqüente mudança na localização do pico de ressonância, faz com que as distâncias entre os picos permaneçam quase inalteradas. Como os parâmetros experimentais, para o acoplamento hiperfino, correspondem à distância entre os picos, torna-se coerente tomar a média das interações hiperfinas de todos os átomos, obtidos via cálculos quânticos, para compará-la com o valor experimental.

4.4.3 Dimetilperinaftenil

A substituição de dois átomos de hidrogênio por dois radicais metil (CH_3), e a disposição destes conforme a FIGURA 40, confere à molécula uma simetria C_{2v} . Pelos

valores para a constante de acoplamento hiperfino, observa-se uma simetria na densidade de *spin* sobre os átomos de hidrogênio. Os valores calculados das constantes de acoplamento hiperfino estão listados na TABELA 5.

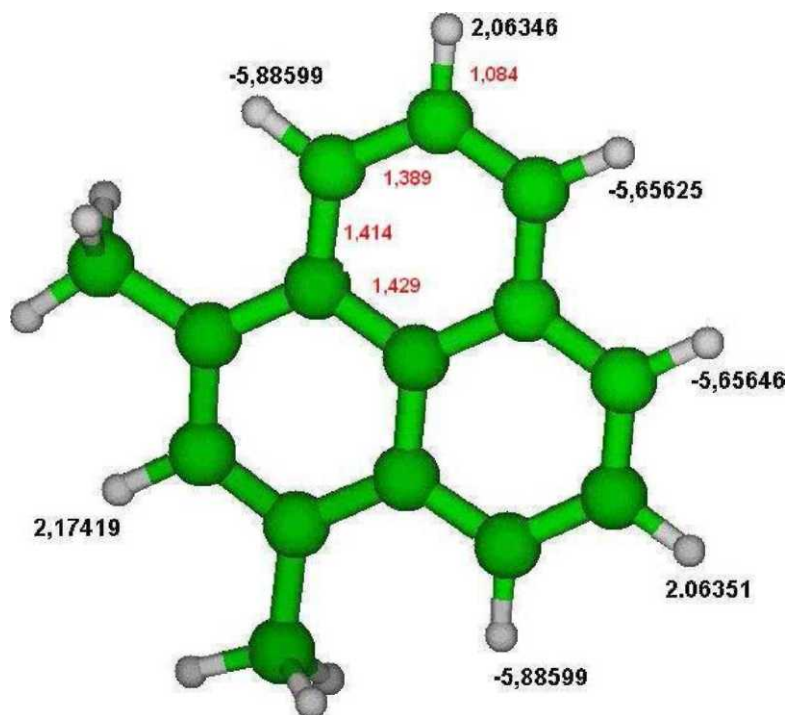


Figura 40 – Representação estrutural do radical di metilperinaftenil com os valores da constante de acoplamento hiperfino para os átomos de hidrogênio, obtidos através de cálculos quânticos.

Tabela 5 – Constante de acoplamento hiperfino para o radical dimetilperinaftenil

| | <i>A</i> (G) | Desvio | <i>A'</i> (G) | Desvio |
|--|--------------|--------|---------------|--------|
| <i>Cálculos quânticos</i> | (1) 5,88599 | | (2) 2,06346 | 12,8% |
| | (3) 5,65625 | 8,2% | (5) 2,06351 | |
| | (4) 5,65646 | | (8) 2,17419 | 18,8% |
| | (6) 5,88599 | 4,4% | | |
| <i>Valor Médio</i> | 5,77117 | 6,3% | 2,10039 | 14,8% |
| <i>Experimental –Variação de Temperatura</i> | 6,16±0,03 | | 1,83±0,02 | |

A constante de acoplamento de primeira ordem para o átomo 6 (FIGURA 41), mais próximo dos radicais metil, e a constante de acoplamento de segunda ordem para o átomo 2, mais distante dos radicais metil, possuem valores que concordam melhor com os

valores experimentais. Porém, como discutido na seção anterior, os valores médios que servirão como parâmetro de análise na comparação com os valores experimentais.

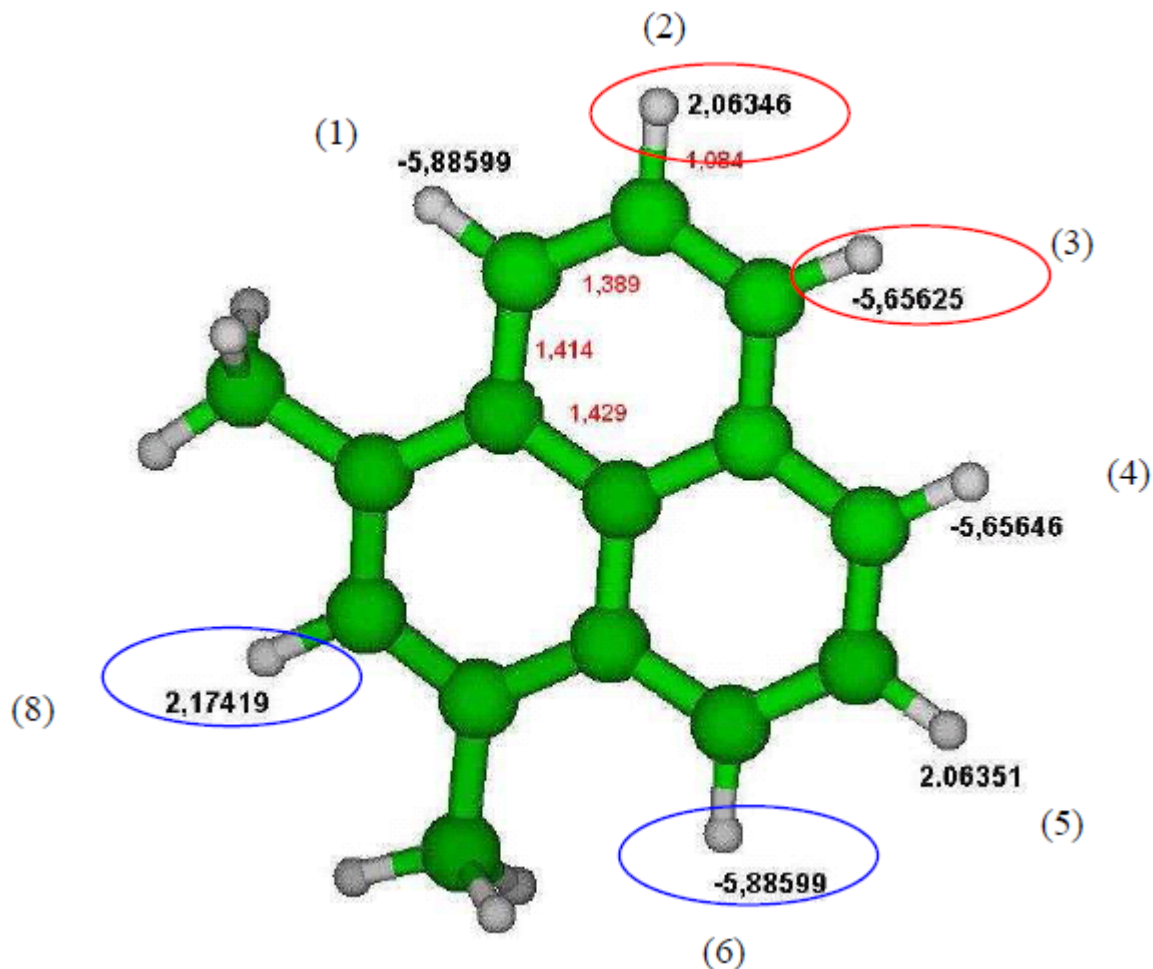


Figura 41 – Indicação dos átomos de hidrogênio e do seu respectivo valor para a constante de acoplamento hiperfino, para o radical dimetilperinaftênico, utilizados na comparação com os valores experimentais.

Através da sobreposição dos espectros construídos com os valores médios e com os "valores absolutos" (FIGURA 42), nota-se que esta análise, usando os valores médios, é totalmente aceitável.

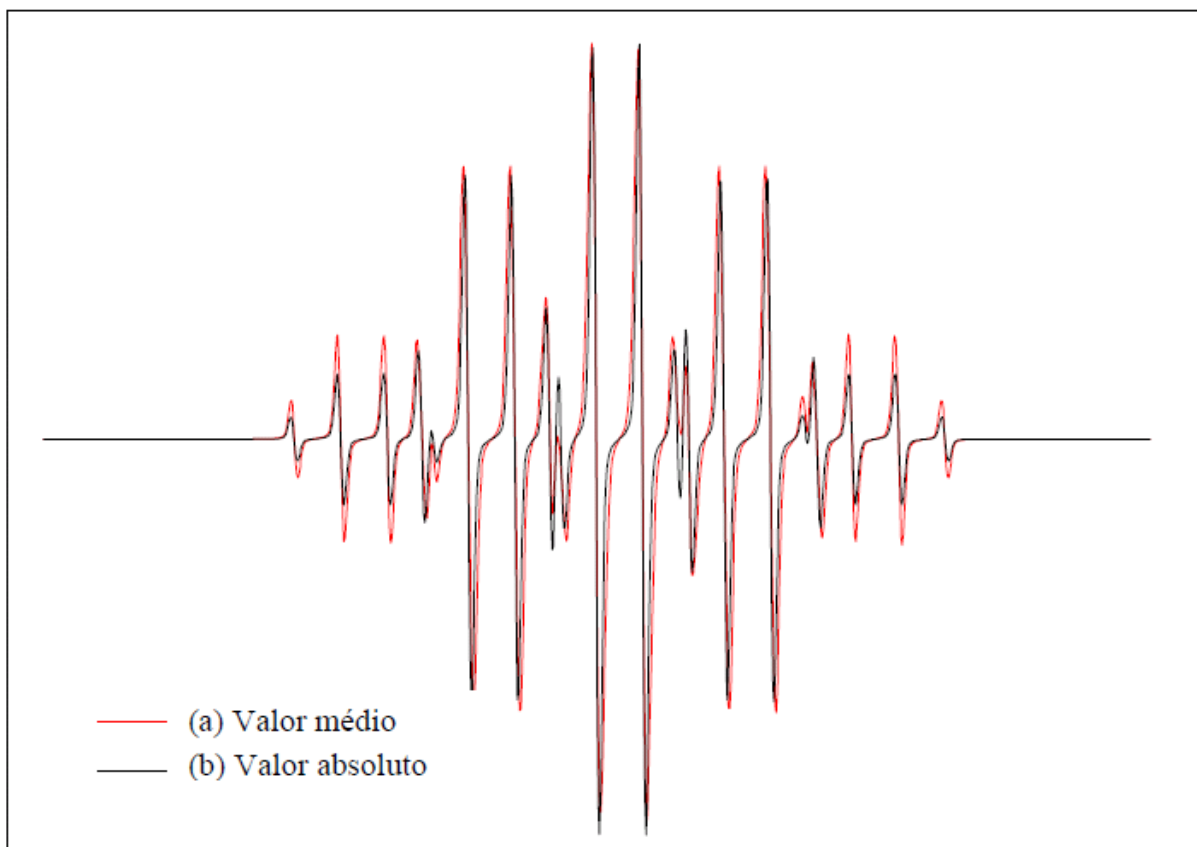


Figura 42 – Espectros de RPE simulados para o radical dimetilperinaftenil: (a) espectro simulado com o valor médio das constantes de acoplamento hiperfino A e A' (linha vermelha); (b) espectro simulado com os valores das constantes de acoplamento hiperfino de cada átomo de hidrogênio individualmente, obtidos através dos cálculos quânticos (linha preta).

4.4.4 Parâmetros Calculados

Os valores para a constante de acoplamento hiperfino via cálculos computacionais, utilizados para a comparação com os dados experimentais e apresentados nas TABELAS 3, 4 e 5, foram obtidos com o método DFT, com uso da base 6-311+G(3df,3pd).

Este método e esta base apresentaram os melhores resultados quando comparados aos dados experimentais.

A seqüência de métodos e conjunto de funções base utilizados, até se conseguir os melhores resultados para a constante de acoplamento hiperfino, estão apresentados na TABELA 6.

Tabela 6 – Constantes de acoplamento hiperfino obtidas com os diferentes métodos e conjuntos de funções base.

| Método/Base | <i>perinaftenil</i> | | <i>dimetilperinaftenil</i> | | <i>hidroxiperinaftenil</i> | |
|-------------------------------|---------------------|----------------|----------------------------|----------------|----------------------------|----------------|
| | <i>A</i> (G) | <i>A'</i> (G) | <i>A</i> (G) | <i>A'</i> (G) | <i>A</i> (G) | <i>A'</i> (G) |
| HF/STO-3G | -38,64838 | 35,96568 | -38,61302 | 35,92004 | -38,46562 | 35,81848 |
| HF/6-31 | -38,64838 | 35,96568 | -34,55993 | 30,52318 | -34,19725 | 30,36585 |
| EPR-II | -27,96936 | 24,42225 | -27,99493 | 24,4122 | -27,92851 | 15,89885 |
| MP2/STO-3G | -17,68336 | 12,3901 | -17,62202 | 12,27887 | -17,30046 | 12,13236 |
| B3LYP/6-31 | -8,08066 | 3,19046 | -7,96178 | 3,11609 | 7,55447 | 3,03395 |
| B3LYP/6-31+ | -7,94035 | 3,07908 | -7,78429 | 3,00335 | -7,4155 | 2,92182 |
| B3LYP/6-31G(d) | -7,27651 | 2,71542 | -7,17206 | 2,6329 | -6,78668 | 2,58205 |
| B3LYP/6-311+G(2d,p) | -6,60996 | 2,36449 | -6,45058 | 2,28058 | -6,39785 | 3,74525 |
| B3LYP/6-311+G(3df,3pd) | -6,08640 | 2,17827 | -5,96465 | 2,03718 | -5,77117 | 2,10039 |
| Experimental | 6,31 ± 0.01 | 1,80 ± 0.01 | 6,21 ± 0.03 | 1,64 ± 0.02 | 6,16 ± 0.03 | 1,83 ± 0.02 |
| Desvio (%) | 3,5 | 21 | 4,0 | 24,2 | 6,3 | 14,8 |

Na TABELA 6 está em destaque os valores utilizados na comparação com os dados experimentais e os desvios em relação a estes. Os dados apresentados nas últimas três linhas da TABELA 6 já foram apresentados nas TABELAS 3, 4 e 5 separadamente.

De acordo com a TABELA 6, os desvios entre os valores teórico e experimental, para a constante de acoplamento hiperfino de primeira ordem (*A*), não ultrapassam 7% para os três tipos de radicais livres estudados. Para os parâmetros de segunda ordem (*A'*) a diferença aumenta um pouco, sendo o maior desvio em torno de 24%.

Considerando a complexidade do meio em que se encontram estes radicais, neste derivado de petróleo, os parâmetros hiperfinos calculados através dos cálculos quânticos constituem bons resultados e concordam com os valores experimentais.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos para as interações hiperfinas do espectro de RPE de diesel marítimo, o radical perinaftenil é o responsável pelo espectro septeto-quarteto deste derivado de petróleo.

A exposição do diesel marítimo ao oxigênio, durante o período de estocagem, modifica o seu espectro de RPE que se apresenta com ausência de linhas hiperfinas características de radicais perinaftenil.

O reaparecimento de linhas hiperfinas no espectro de RPE de diesel marítimo, com o aquecimento, indica a dimerização como o mecanismo de preservação do radical perinaftenil na sua forma diamagnética.

O modelo proposto para o espectro de diesel marítimo, composto de três espécies paramagnéticas sobrepostas, reproduz todas as linhas obtidas experimentalmente.

Além do radical perinaftenil, radicais do tipo hidroxiperinaftenil e dimetilperinaftenil, compõem o espectro de RPE de diesel marítimo registrado com a elevação de temperatura.

Os valores para a constante de acoplamento hiperfino obtidos através dos cálculos quânticos estão de acordo com os valores obtidos por ressonância paramagnética eletrônica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, S.; ESCOBER, G.; RANAUDO, M. A.; PIÑATE, J.; AMORÍN, A. Observation about the structure and dispersion of petroleum asphaltene aggregates obtained from dialysis fractionation and characterization. **Energy & Fuel**, v. 11, p. 774-778, 1997.

ALGER, R. S. **Electron paramagnetic resonance - technique and applications**. New York: Wiley, 1968.

ASSENHEIM, H. M. **Introduction to electron spin resonance**. New York: Plenum, 1966.

BORN, M; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der molekeln, **Ann. Physik**, v. 84, p. 457-484, 1927

CHANDRA, H.; SYMONS, M. C. R.; GRIFFITHS, D. R. Stable perinaphthenyl radicals in flints. **Nature**, v. 332, p. 526-527, 1988.

CHONG, T. S.; FUJITANI, Y. Organic radicals in a stalactite. **Earth Monthly**, v. 58, p. 237-239, 1984.

DI MAURO, E.; GUEDES, C. L. B.; NASCIMENTO, O. R. Multifrequency (X-band to W-band) CW EPR of the Organic Free Radical in Petroleum Asphaltene. **Applied Magnetic Resonance**, v. 29, p. 569-575, 2005.

DI MAURO, E.; GUEDES, C. L. B.; PICCINATO, M. T. EPR of Marine Diesel. **Applied Magnetic Resonance**, v. 32, p. 303-309, 2007.

FORBES, M. D. E.; DUKES, K. E.; MYERS, T. L.; MAYNARD, H. D.; BREIVOGEL, C. S.; JASPAN, H. B. Time-resolved electron-paramagnetic resonance spectroscopy of organic free-radicals anchored to SiO₂ surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 10547-10549, 1991.

GERSON, F.; HUBER, W. **Electron spin resonance spectroscopy of organic radicals**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

GUEDES, C. L. B.; DI MAURO, E.; ANTUNES, V.; MANGRICH, A.S. Photochemical weathering study of brazilian petroleum by EPR spectroscopy. **Marine Chemistry**, 84, p. 105-112, 2003.

GUEDES, C. L. B.; DI MAURO, E.; CAMPOS, A.; MAZZOCHIN, L. F.; BRAGAGNOLO G. M.; MELO, F. A.; PICCINATO, M. T. EPR and fluorescence spectroscopy in the photodegradation study of arabian and colombian crude oils. **Inter. Journal of Photoenergy**. Art. No. 48462, 2006.

HAKEN, H.; WOLF, H. C. **Molecular physics and elements of quantum chemistry**. Berlin: Springer, 1995.

HICKS, R. G. What's new in stable radical chemistry? **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 5, p.1321-1338, 2007.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 136, n.3B, p. B864-&, 1964.

IKEYA, M. **New applications of electron spin resonance - dating, dosimetry and microscopy**. Singapore: World Scientific, 1993.

IKEYA, M.; FURUSAWA, M. A Portable spectrometer for ESR Spectrometry, dosimetry and dating. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 40, p. 845-850, 1989.

IMPROTA, R.; BARONE, V. Interplay of electronic, environmental, and vibrational effects in determining the hyperfine coupling constants of organic free radicals. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 3, p. 1231-1253, 2004.

INGRAM, D. J. E. **Spectroscopy at radio and microwave frequencies**. London: Butterworths, 1955 .

JANZEN, E. G. Substituent effects on electron spin resonance spectra and stability of free radicals. **Accounts of chemical research**, v .2, n.9, p. 279-288, 1969.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. New York: Wiley, 1999.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n.4A, p. 1133, 1965.

LEE, B. S. Commensurate and incommensurate structural phase-transitions in a jahn-teller system. **Journal of Physics C-Solid State Physics**, v. 13, n.14, p. 2651-2665, 1980.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 4th ed., New Jersey: Prentice-Hall, 1991.

LEWIS, I. C.; SINGER, L. S. An electron spin resonance study of the carbonization of the aromatic hydrocarbon acenaphthylene. **Carbon**, v. 2, n.2, p. 115-120, 1964.

LEWIS, I. C.; SINGER, L. S. Electron spin spectroscopy of the 1-methylphenalenyl and the 1-phenylphenalenyl radicals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 73, n.1, p. 215-218, 1969.

LEWIS, I. C.; SINGER, L. S. Carbonization of aromatic hydrocarbons. **Preprints of Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry**. v. 13, n.4, p. 86-100, 1969.

MCLEAN, A. D.; CHANDLER, G. S. Contracted gaussian-basis sets for molecular calculations .1. 2nd row atoms, Z=11-18. **Journal of Chemical Physics**, v. 72, n.10, p. 5639-5648, 1980.

MONTANARI, L.; CIERICUZIO, M.; DEL PIERO, G.; SCOTT, R. Asphaltene radicals and their interaction with molecular oxygen: an epr probe of their molecular characteristics and tendency to aggregate. **Applied Magnetic Resonance**, v. 14, p. 81-100, 1998.

MORITA, Y.; OHBA, T.; HANEDA, N.; MAKI, S.; KAWAI J.; HATANAKA, K.; SATO, K.; SHIOMI, D.; TAKUI, T.; NAKASUJI, K. New persistent radicals: synthesis and electronic spin structure of 2,5-di-*tert*-butyl-6-oxophenalenoxyl derivatives. **Journal of American Chemical Society**, v. 122, p. 4825-4826, 2000.

ORTON, J. W. **Electron paramagnetic resonance**. London: Iliffe, 1968.

POOLE, C. P. **Electron spin resonance - a comprehensive treatise on experimental techniques**. New York: Wiley, 1967.

RABOLD, G. P.; BAR-ELI, K. H.; REID, E.; WEISS, K. Photochemically generated free radicals. i. the perinaphthenone system. **The Journal of Chemical Physics**, v. 42, n.7, p. 2438-2447, 1965.

REDDOCH, A. H.; DODSON, C. L.; PASCOVICH, D. H. Vibrational effects on the hyperfine interactions of aromatic radicals in solution. **The Journal of Chemical Physics**, v. 52, n.5, p. 2318-2328, 1970

REID D. H.: Stable pi-electron systems and new aromatic structures. **Tetrahedron**, v. 3, p. 339-352, 1958.

SCOTT, R.; MONTANARI, L. Molecular structure and intermolecular interaction of asphaltenes by FI-IR, NMR, EPR. In: _____ **Structures and dynamics of asphaltenes**, New York: Plenum, p. 79-113, 1998.

SENGLET, N.; FAURE, D.; DES COURIERES, T.; BERNASCONI, C.; GUILARD, R. E.S.R. Characterization of phenalenyl radicals in various fuel samples. **Fuel**, v. 69, p. 203-206, 1990.

SMALL, D.; ROSOKHA, S. V.; KOCHI, J. K.; HEAD-GORDON, M. Characterizing the dimerizations of phenalenyl radicals by ab initio calculations and spectroscopy: a s-bond formation versus resonance p-stabilization. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, p. 11261-11267, 2005.

SOGO, P. B.; NAKAZAKI, M.; CALVIN, M. Free radical from perinaphthene. **Journal of Chemical Physics**, v. 26, p. 1343-1345, 1957.

STEHLING, F. C.; BARTZ, K. W. Identification of perinaphthene radical in petroleum products. **Journal Chemical Physics**, v. 34, p. 1076, 1961.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry**. New York: McGraw-Hill, 1982.

UESUGI, A.; IKEYA, M. Electron spin resonance measurement of organic radicals in petroleum source rock containing transition metal ions. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**. v. 40, p. 2251 -2254, 2001.

WAIN, A. J.; DROUIN, L.; COMPTON, R. G. Voltammetric reduction of perinaphthene in aqueous and non-aqueous media: an electrochemical esr investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 589, p. 128-138, 2006.

YAMADA, Y.; TOYODA, S. An Electron spin resonance study of the carbonization of acenaphthylene. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 46, n.11, p. 3571-3573, 1973.

YEN, T. F.; ERDMAN, G.; SARACENO, A. J. Investigation of the nature of free radicals in petroleum asphaltene and related substances by electron spin resonance. **Analytical Chemistry**, v. 34, 6, p.694-700, 1962.

ZAITSEV, V.; ROSOKHA, S. V.; HEAD-GORDON, M. KOCHI, J. K. Steric modulations in the reversible dimerizations of phenalenyl radicals via unusually weak carbon-centered p- and o-bonds. **Journal of Organic Chemistry**, v. 71, p. 520-526, 2006.

ZHENG, S.; LAN, J.; KHAN, S. I.; RUBIN, Y. Synthesis, characterization, and coordination chemistry of the 2-azaphenalenyl radical. **Journal of American Chemical Society**, v. 125, p. 5786-5791, 2003.

ANEXOS

EPR of Marine Diesel

E. Di Mauro, C. L. B. Guedes, and M. T. Piccinato

Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica, Centro de Ciências Exatas,
Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Paraná, Brazil

Received 25 October 2006

© Springer-Verlag 2007

Abstract. Marine diesel was studied by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy at X- (9 GHz) and W-bands (94 GHz). The experiments were performed at room temperature (about 300 K). X-band spectra exhibited isotropy, resolved lines and negligible noise, whereas the W-band spectra exhibited a poorer signal-to-noise ratio and anisotropy in g and in hyperfine interactions. Viscosity at room temperature ($2.5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$) and the tumbling correlation time for free radicals (about 10^{-7} s) justified the high mobility of free radicals in marine diesel and consequently, the septet-quartet EPR spectrum of organic radicals with parameters $g = 2.0028 \pm 0.0005$, proton hyperfine couplings $A = 6.31 \pm 0.01 \text{ G}$ (septet) and $A' = 1.80 \pm 0.01 \text{ G}$ (quartet) at X-band. The perinaphthenyl radicals are probably responsible for the septet-quartet EPR spectrum of this oil by-product.

1 Introduction

The electron paramagnetic resonance (EPR) spectrum of petroleum consists of a very intense central line (not resolved) associated with organic free radicals [1–5], whereas groups of less intense lines are associated with vanadyl (VO^{2+}) [3, 6, 7]. The line corresponding to free radicals is interpreted as resulting from signal superposition of different species of radicals with very close values of g (spectroscopic factor) in petroleum asphaltenes [1–5]. Asymmetry of these lines was observed in all the petroleum EPR spectra. It was attributed to superposition of all possible orientations of the paramagnetic species in the system, as well as to the contribution of different chemical species that interact with the unpaired electron [4]. The EPR signal corresponding to the free radicals did not show resolution even in the W-band frequency, in experiments performed at room temperature or at 77 K [4].

Mobility of a free radical in crude oil at room temperature is relatively low due to high oil viscosity [4]. In the present study we investigated the EPR spectrum of marine diesel, a low-viscosity oil by-product. The interest in studying dilute solutions of free radicals is based on the abundant hyperfine structure (hfs)

and the possibility of translating the structure into a map of unpaired electron density throughout the molecule [8]. Many details are lost in high-viscosity liquids due to the line broadening caused by anisotropies in the g factor and hf coupling coefficients, plus the exchange and magnetic dipole–dipole interactions between spins of neighboring radicals. Rapid molecular tumbling averages out these anisotropies and dilution minimizes the exchange and dipole–dipole effects. When stable radicals are dissolved in inert solvents, the spectra change from single broad lines for concentrated solutions to the emergence of hfs as dilution continues. Our goal in this study was to qualify and quantify the hf interactions and to identify the free radicals in marine diesel.

2 Materials and Method

The oil used for this study was supplied by the Brazilian Oil Company, Petrobras. Marine diesel (FCC diesel) is produced in refineries and integrates mixtures with other products. This kind of diesel is formulated through the mixture of several currents such as diesel, heavy naphtha, and light and heavy diesel, from the several stages in crude oil processing. The samples did not undergo modifications or dilutions and the experiments were accomplished in duplicate to guarantee the reliability of the results. The specifications of marine diesel are shown in Table 1.

The marine diesel samples were measured on an EPR spectroscopy at X- (ca. 9 GHz) and W-bands (ca. 94 GHz). Experiments at the X- and W-bands were performed at room temperature, obtained with 1 G modulation amplitude and a magnetic field modulation of 100 kHz on Jeol (JES-PE-3X) and Bruker eleXsys E680 spectrometers, respectively. $\text{Cr}^{3+}:\text{MgO}$ ($g = 1.9797$) was used as a g marker.

In view of the homogeneity requirements on the magnetic field, \mathbf{B} , it is difficult to achieve the best resolution at high field strengths. Usually, a sufficient sample is available to satisfy any filling factor, and consequently, the sensitivity advantage of high frequencies relative to X-band is further reduced [8]. Consistent with the reasons above, EPR spectra in X-band had all lines resolved and negligible noise, whereas the spectra in W-band showed a poorer signal-to-noise ratio, making it difficult to identify all lines in the W-band spectrum.

Table 1. Specifications of marine diesel.

| Characteristics | Values |
|-------------------------------|--|
| Viscosity (293 K) | $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}$ |
| Density (293 K) | $9.538 \cdot 10^{-1} \text{ kg/m}^3$ |
| API degree | 16.3° |
| BSW – bottom solids and water | 0.05% by volume |

The tumbling correlation time at room temperature for the radicals of Colombian and Arabian oils was estimated to be about 10^{-4} s [4], its value is much larger than those found for tempone [9] and nitroxyl radicals in solution with a different viscosity [10–12]. Marine diesel viscosity at room temperature is $2.5 \cdot 10^{-3}$ kg/m · s, thus lower than a thousandth of crude oil viscosity. Therefore, the tumbling correlation time for free radicals in marine diesel is about 10^{-7} s. This value, although still greater than the time for nitroxyl radicals, is much less than crude-oil values and justifies the high mobility of free radicals in marine diesel.

3 Results

The EPR spectrum at X-band of the free radical in marine diesel (Fig. 1a) is a typical hf spectrum of protons, showing the separation into seven lines (septet) and intensities proportional to 1, 6, 15, 20, 15, 6, 1. These correspond to different ways of forming spins +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3 due to the interaction of six equivalent and strongly coupled protons [$A(^1\text{H})$]. Each of the seven hf lines is resolved into four lines (quartet) due the three weakly coupled protons [$A'(^1\text{H})$] with intensities proportional to 1, 3, 3, 1, and corresponding to the different ways of forming spins +3/2, +1/2, -1/2, -3/2. The radical rotates at a shorter correlation time than the reciprocal of spectrum spread in frequency. Therefore, in Fig. 1a the spectrum can be interpreted in terms of the following “isotropic” spin Hamiltonian:

$$\mathcal{H} = g\beta BS + AIS + A'IS, \quad (1)$$

where $S = 1/2$, $I = 1/2$.

The WINEPR SimFonia Version 1.25 software of Bruker was used in the simulation option for determining g , A , A' and ΔB (peak-to-peak line width) of the free radical species (Fig. 1b). Corrections were made for second-order effects. The parameter values found were $g = 2.0028 \pm 0.0005$, $A = 6.31 \pm 0.01$ G for 6 equivalent protons, $A' = 1.80 \pm 0.01$ G for three equivalent protons, and $\Delta B = 0.38 \pm 0.02$ G. The uncertainty was estimated matching the experimental spectrum with the simulation. The line width of 380 mG was confirmed for the more intense lines of EPR spectra obtained with 0.1 G modulation amplitude.

Therefore, with the parameters above and no superposition among spectrum lines, 28 lines are expected with intensities 1, 3, 3, 1, 6, 18, 18, 6, 15, 45, 45, 15, 20, 60, 60, 20, 15, 45, 45, 15, 6, 18, 18, 6, 1, 3, 3, 1 (Fig. 1b). The theoretically expected intensity (Fig. 1b), when compared with the intensities of spectrum lines (Fig. 1a), shows results in fair agreement, except for the outer lines with low intensity.

The spectrum at W-band of the free radical in marine diesel (Fig. 2, solid line) shows some changes when compared to the spectrum at X-band (Fig. 1a). It cannot be treated with the isotropic spin Hamiltonian Eq. (1), but we must

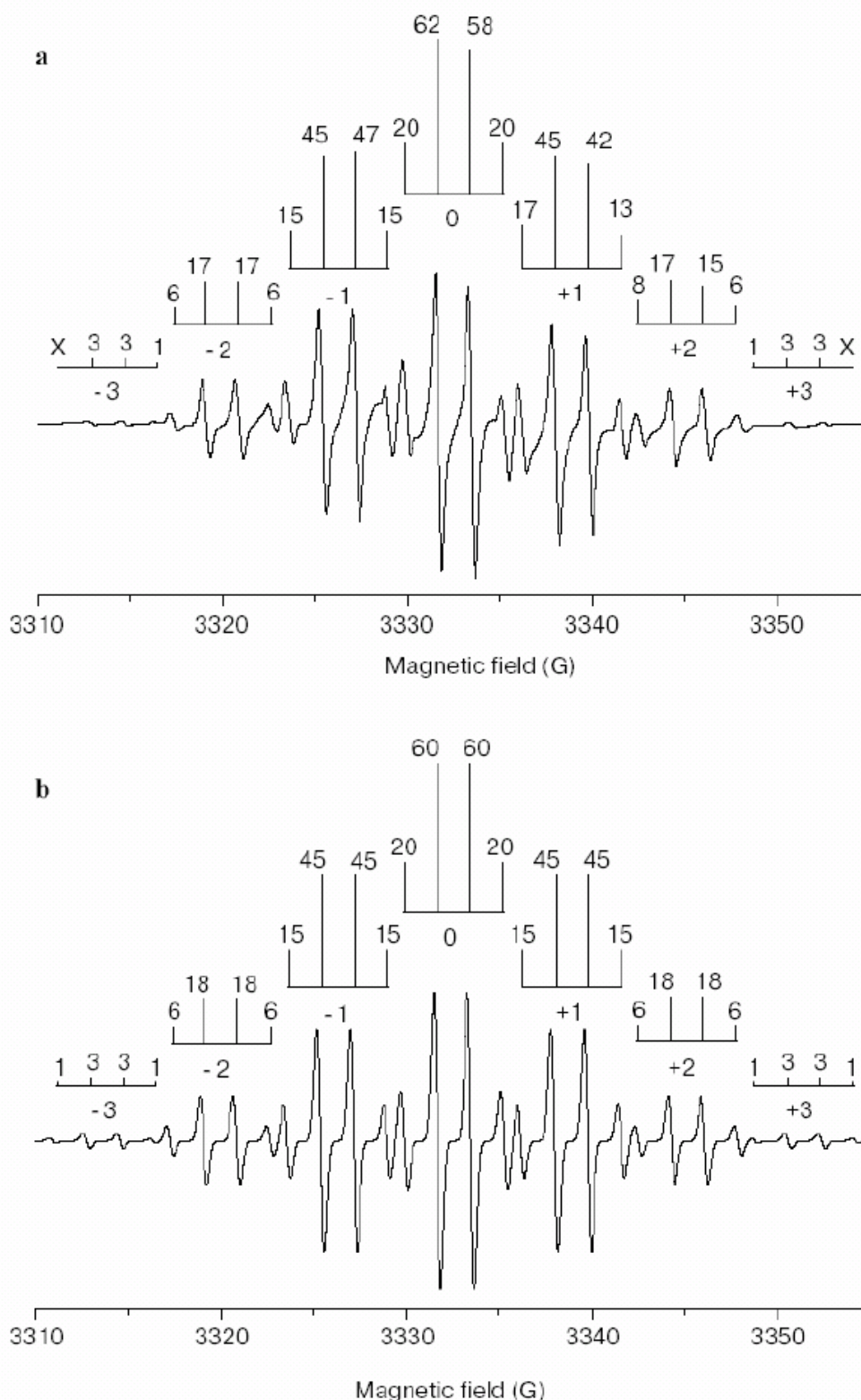


Fig. 1. **a** EPR spectrum of marine diesel in X-band at room temperature, obtained with 1 G modulation amplitude, 2 mW microwave power and 9.34 GHz microwave frequency, showing the hf separation into seven lines due to the interaction of six equivalent strongly coupled protons and each of the seven hf lines is resolved into four lines due the three weakly coupled protons. **b** Simulation of septet-quartet EPR spectrum with $g = 2.0028 \pm 0.0005$, $A = 6.31 \pm 0.01$ G, $A' = 1.80 \pm 0.01$ G and $\Delta B = 0.38 \pm 0.02$ G. The line intensities are indicated.

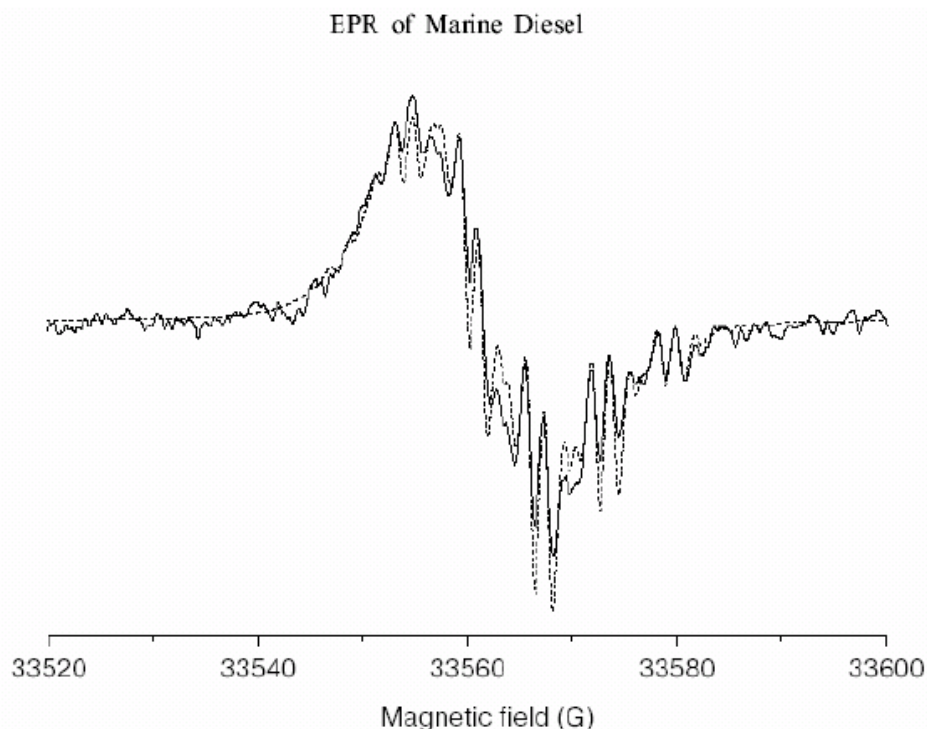


Fig. 2. EPR spectrum of marine diesel in W-band at room temperature (solid line), obtained with 1 G modulation amplitude, 0.3 mW microwave power and 94.1356 GHz microwave frequency; and its mathematical simulation (dashed line) with $g_x = 2.00286$, $g_y = 2.00300$, $g_z = 2.00253$, $A_x = 3.00$ G, $A_y = 3.00$ G, $A_z = 6.33$ G, $A'_x = 1.80$ G, $A'_y = 1.80$ G, $A'_z = 1.75$ G, $\Delta B_x = 3.4$ G, $\Delta B_y = 8.0$ G, $\Delta B_z = 0.7$ G.

consider the anisotropies of g and in the hf interactions. So, we used the following spin Hamiltonian:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \beta(g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z) + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z \\ & + A'_x I_x S_x + A'_y I_y S_y + A'_z I_z S_z \end{aligned} \quad (2)$$

with $S = 1/2$, $I = 1/2$.

The simulation of the EPR spectrum at W-band using WINEPR SimFonia with corrections for second-order effects provided the list of numerical parameters: $g_x = 2.00286$, $g_y = 2.00300$, $g_z = 2.002531$, $A_x = 3.00$ G, $A_y = 3.00$ G, $A_z = 6.33$ G for 6 equivalent protons, $A'_x = 1.80$ G, $A'_y = 1.80$ G, $A'_z = 1.75$ G for 3 equivalent protons, $\Delta B_x = 3.4$ G, $\Delta B_y = 8.0$ G, $\Delta B_z = 0.7$ G.

The best simulation of the EPR spectrum at W-band is shown superimposed on the spectrum (Fig. 2, dashed line). The simulation shown here was about coincident with the spectrum, since the poor signal-to-noise ratio did not allow a better fit. The W-band result illustrates the effect of solvent viscosity: as EPR microwave frequency increases, the tumbling rate needs to be faster to be in the “rapid tumbling” regime for a given set of g and hyperfine anisotropies. Thus, in contrast to the X-band spectrum, the W-band spectrum clearly evidenced intermediate tumbling.

Ikeya [13] suggested that the organic molecules in another case that exhibited splitting similar to the pattern mentioned above could be either *tert*-butyl

radicals $[(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet]$ or a trimer of methyl radicals $[(\bullet\text{CH}_3)_3]$ stabilized by hydrogen bonding with oxygen of CO_3^{2-} in CaCO_3 . Two of three CH_3^- or CH_3^\bullet are equivalent and the third one may form hydrogen bonds with the three oxygen of CO_3^{2-} . The septet-quartet signal has been observed in petroleum-rich mudstone and carbonates [14]. A similar signal observed in flints has been assigned to stable perinaphthenyl radicals [15]. It is not clear whether the organic radicals considered are actually involved in carbonates. Chong and Fujitani [16] observed typical organic radicals in cave deposits after γ -irradiation of 1 kGy and obtained a spectrum similar to that observed in our study. Subsequently, Uesugi and Ikeya [17] used a molecular orbital calculation to explain the septet-quartet spectrum observed in petroleum source rock carbonate, ascribing a distorted *tert*-butyl radical in the carbonate lattice rather than perinaphthenyl radicals. However, according to Forbes et al. [18], the hf coupling for ^1H in *t*-butyl is 22.6 G, which does not fit the spectrum of marine diesel. Sogo et al. [19], on the other hand, determined hf parameters for perinaphthene that fit fairly well to the spectrum of marine diesel. Besides, according to Gerson and Huber [20], perinaphthenyl can be detected in pyrolysis products of petrol fractions. Another chemical evidence favorable to perinaphthene is its persistence [15, 19] when compared to the not very persistent *t*-butyl.

Thus, according to the results obtained for hf interaction in the free radical of marine diesel and to the discussion about the organic molecule models, perinaphthenyl radicals are probably responsible for the septet-quartet EPR spectrum of this oil by-product. We intend to further study the free radicals of crude oils diluted in pure and inert solvents, by EPR.

Acknowledgments

We thank the Brazilian Petroleum Company (Petrobras) for the oil samples; the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq-Brazil) for the financial support through fellowship grants; the EPR Division of Bruker-BioSpin GmbH (Germany) for recording the spectra in W-band, and Gareth R. Eaton for valuable suggestions and comments.

References

1. Montanari, L., Clericuzio, M., Del Piero, G., Scotti, R.: *Appl. Magn. Reson.* **14**, 81–100 (1998)
2. Guedes, C.L.B., Di Mauro, E., Mangrich, A.S., Ramoni, M., Antunes, V.: *Série Ciência-Técnica-Petróleo, Seção Química, CD-ROM 3*, 145–154 (2001) (Obtainable from www.uel.br/grupo-pesquisa/meioambiente/fotopetro/artipubli.html)
3. Guedes, C.L.B., Di Mauro, E., Antunes, V., Mangrich, A.S.: *Mar. Chem.* **84**, 105–112 (2003)
4. Di Mauro, E., Guedes, C.L.B., Nascimento, O.R.: *Appl. Magn. Reson.* **29**, 569–575 (2005)
5. Guedes, C.L.B., Di Mauro, E., Campos, A., Mazzochin, L.F., Bragagnolo, G.M., Melo, F.A., Piccinato, M.T.: *Int. J. Photoenergy* **2006**, 48462 (2006)
6. O'Reilly, D.E.: *J. Chem. Phys.* **29**, 1188–1189 (1959)
7. Dickson, F.E., Petrakis, L.: *Anal. Chem.* **46**, 1129–1130 (1974)

8. Alger, R.S.: *Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications*. Wiley, New York (1968)
9. Goldman, S.A., Bruno, G.V., Polnaszek, C.F., Freed, J.H.: *J. Chem. Phys.* **56**, 716–735 (1972)
10. Hwang, J.S., Mason, R.P., Hwang, L.-P., Freed, J.H.: *J. Phys. Chem.* **79**, 489–511 (1975)
11. Du, J.-L., Eaton, G.R., Eaton, S.S.: *J. Magn. Reson. A* **115**, 213–221 (1995)
12. Owenius, R., Terry, G.E., Williams, M.J., Eaton, S.S., Eaton, G.R.: *J. Phys. Chem. B* **108**, 9475–9481 (2004)
13. Ikeya, M.: *New Application of Electron Spin Resonance*, chapt. 5, p. 158. World Scientific, Singapore (1993)
14. Ikeya, M., Furusawa, M.: *Appl. Radiat. Isot.* **40**, 845–850 (1989)
15. Chandra, H., Symons, M.C.R., Griffiths, D.R.: *Nature* **332**, 526–527 (1988)
16. Chong, T.S., Fujitani, Y.: *Earth Mon.* **58**, 237–239 (1984)
17. Uesugi, A., Ikeya, M.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 2251–2254 (2001)
18. Forbes, M.D.E., Dukes, K.E., Myers, T.L., Maynard, H.D., Breivogel, C.S., Jaspan, H.B.: *J. Phys. Chem.* **95**, 10547–10549 (1991)
19. Sogo, P.B., Nakazaki, M., Calvin, M.: *J. Chem. Phys.* **26**, 1343–1345 (1957)
20. Gerson, F., Huber, W.: *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*, chapt. 1, p. 16. Wiley-VCH, Weinheim (2003)

Authors' address: Eduardo Di Mauro, Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, C.P. 6014, CEP 86051-970 Londrina, Paraná, Brasil

E-mail: dimauro@uel.br

EPR Characterization of Organic Free Radicals in Marine Diesel

M. T. Piccinato, C. L. B. Guedes, and E. Di Mauro

Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica, Centro de Ciências Exatas,
Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Brazil

Received 22 December 2007

© Springer-Verlag 2009

Abstract. The intensive unresolved central line associated with organic free radicals in electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of petroleum is interpreted as resulting from the superposition of signals from different radical species with very close g values. The mobility of a free radical in crude oil is relatively low due to the high oil viscosity. Aimed at characterizing free radicals in the oil byproduct, the present study is concerned with the investigation of marine diesel (bunker), a low-viscosity oil. Marine diesel was studied by EPR spectroscopy at X-band (9 GHz) in the temperature range from 170 to 400 K. Despite the viscosity at room temperature ($2.5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$) and the tumbling correlation time for free radicals of about 10^{-7} s suggesting a high mobility of free radicals in marine diesel, the EPR spectra at room temperature did not exhibit resolved lines, but only an envelope with a poor signal-to-noise ratio. The same behavior was observed from 170 to 373 K. Above 373 K, the EPR spectrum exhibited resolved lines: a superposition of a septet-quartet, a sextet-quartet and a quintet-quartet group of lines was identified with the following parameters: $g = 2.003 \pm 0.001$, proton hyperfine couplings $A = 6.41 \pm 0.03 \text{ G}$ (septet) and $A' = 1.82 \pm 0.02 \text{ G}$ (quartet); $g = 2.003 \pm 0.001$, $A = 6.21 \pm 0.03 \text{ G}$ (sextet) and $A' = 1.64 \pm 0.02 \text{ G}$ (quartet); $g = 2.003 \pm 0.001$, $A = 6.16 \pm 0.03 \text{ G}$ (quintet) and $A' = 1.83 \pm 0.02 \text{ G}$ (quartet), which were attributed to phenalenyl radicals and their derivatives. Below 373 K, phenalenyl dimerization prevented its detection by EPR.

1 Introduction

The signal of free radicals in the electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of petroleum consists of an unresolved line with a width of about 5 G [1–4]. This line results from the superposition of EPR spectra from different species of organic radicals in petroleum asphaltenes with very close g values [3]. Since petroleum is a high-viscosity liquid, the free radical mobility in crude oil at room temperature is relatively low; thus, the EPR lines of free radicals in this environment exhibit asymmetry due to the superposition of all possible orientations of the paramagnetic species in the system and contribution of different chemical species that interact with unpaired electrons [3]. The EPR signal due to free radi-

cals exhibited no resolution even at the W-band frequency at room temperature or 77 K [3].

Marine diesel (fluid catalytic cracking diesel, bunker, ship fuel) is produced in refineries and integrates mixtures with other products. This kind of diesel is formed through the mixture of several currents from several stages of crude oil processing, such as diesel, heavy naphtha, and light and heavy diesel. The interest in studying marine diesel is due to the fact that this low-viscosity oil byproduct ($2.5 \cdot 10^{-3}$ kg/m·s at room temperature) allows high mobility of a free radical in its environment. Dilute solutions of free radicals provide an abundant hyperfine structure (hfs) and the possibility of translating the structure into a map of unpaired electron density throughout the molecule [5]. Details are lost in high-viscosity liquids due to the line broadening resulting from the anisotropy of the g -factor and hfs coupling coefficients, plus the exchange and magnetic dipole–dipole interactions between the spins of neighboring radicals. Rapid molecular tumbling averages out these anisotropies and dilution minimizes the exchange and dipole–dipole effects. When stable radicals are dissolved in inert solvents, the spectra change from single broad lines for concentrated solutions to the hfs lines as dilution continues. The tumbling correlation time for free radicals in marine diesel at room temperature is about 10^{-7} s [6]. Although this value is larger than that obtained for nitroxyl radicals [7–9] and tempone [10] in solution with different viscosity, it is much lower than crude oil values (10^{-4} s) [3] and justifies the high mobility of free radicals in marine diesel.

Our group recently investigated marine diesel by EPR [6] and verified that the spectrum consisted of signals from free radicals with a typical hfs of protons, exhibiting a septet of lines with a ratio of intensities of 1:6:15:20:15:6:1. This ratio corresponds to different ways of forming spins $+3$, $+2$, $+1$, 0 , -1 , -2 , -3 caused by the interaction of six equivalent and strongly coupled protons [$A(^1\text{H})$]. Each of the seven hfs lines is split into four lines (quartet) caused by three weakly coupled protons [$A'(^1\text{H})$] with a ratio of intensities of 1:3:3:1 and corresponding to the different ways of forming spins $+3/2$, $+1/2$, $-1/2$, $-3/2$. The results obtained for the hfs interaction of free radicals in marine diesel and the discussion regarding the organic molecule models indicate that perinaphthenyl radicals are probably responsible for the septet-quartet EPR spectrum of this oil byproduct.

Our group subsequently verified that the signal attributed to the perinaphthenyl radical decreases in intensity and finally disappears with time of several minutes,

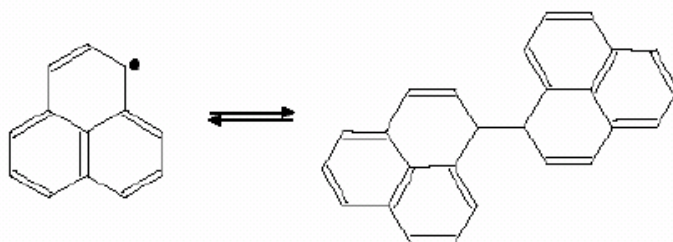


Fig. 1. Spontaneous self-associations of phenalenyl radicals forming the σ -dimer.

hours or days, depending on the time that the samples were exposed to air; this suggests that the radical undergoes a chemical reaction, probably with oxygen in air. Samples of marine diesel removed from containers which were opened sometimes exhibit no EPR lines or lines of very low intensity. Another possibility is that the perinaphthenyl radicals form a dimer (Fig. 1) becoming diamagnetic and, consequently, exhibiting no EPR signal. Concerning this possibility, marine diesel was investigated by EPR throughout the temperature range from 170 to 400 K. Investigations above room temperature are aimed at breaking the linkage between the perinaphthenyl radicals of the dimer. The reappearance of the perinaphthenyl signal above room temperature would characterize breaking of this linkage formed in the dimer.

2 Materials and Method

The oil used in this study was supplied by the Brazilian oil company Petrobras. The samples did not undergo modifications or dilutions and the experiments were repeated twice to guarantee the reliability of results. The specifications of marine diesel are outlined in ref. 6.

A variable-temperature EPR experiment was performed with the marine diesel samples at X-band (ca. 9 GHz) with a modulation amplitude of 1 G and a magnetic field modulation of 100 kHz on a JEOL (JES-PE-3X) spectrometer with a variable-temperature controller (JES-VT-3A) unit. The JES-VT-3A unit provides experiments in the temperature range from 100 to 570 K. $\text{Mn}^{2+}:\text{MgO}$ ($g = 1.981$) was used as a g -marker, its fourth spectrum line was used.

The experiment was performed in a sealed quartz tube in the temperature range from 170 to 400 K. Heating from 300 to 383 K was followed by cooling to 300 K and maintenance of this temperature for a few minutes, and then the same sample underwent further heating (from 300 to 403 K) and cooling.

3 Results and Discussion

Despite the viscosity of $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$ at room temperature and the tumbling correlation time for free radicals of about 10^{-7} s suggesting a high mobility of free radicals in marine diesel, the EPR spectra (X-band) at room temperature did not exhibit resolved lines, but only an envelope presenting a poor signal-to-noise ratio (Fig. 2a). Although the samples used were taken from the same container as in ref. 6, the spectra obtained in this paper under the same conditions differed a lot from those found for fresh samples of marine diesel (Fig. 2b). The exposure to air of the marine diesel stored in the container opened on several occasions for removing the samples may be responsible for this difference, since phenalenyl is sufficiently persistent in diluted deoxygenated solutions [11, 12]. The signal loss of radical spectra in fuel samples associated with the storage time was verified by Senglet et al. [13], who observed weak phenalenyl radical spectra after six months of storage.

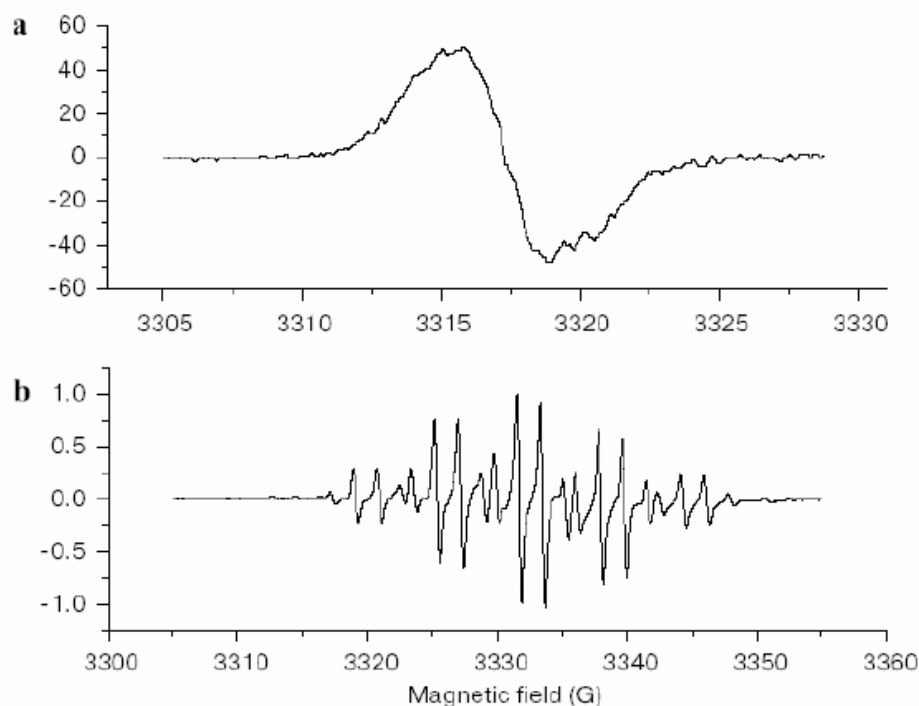


Fig. 2. **a** EPR spectrum of marine diesel (older sample) at 9.37 GHz at room temperature. Microwave power, 1 mW. **b** EPR spectrum of marine diesel (fresh sample) from ref. 6.

The free radical EPR spectrum in marine diesel revealed a progressive appearance of the typical hfs of protons with heating (Fig. 3a). The hfs lines were superposed over the single line with a peak-to-peak line width of about 9 G present in all spectra (Fig. 2a), whose intensity also increased with temperature. Up to 378 K, it was impossible to determine the interaction of a free electron with hydrogen atom protons. At 383 K, the EPR spectrum became very intensive (Fig. 3b) exhibiting resolved hfs lines. This spectrum was analyzed to determine the types of free radicals manifested in this experiment. In order to investigate only resolved hfs lines, the single unresolved line, such as observed in Fig. 2a and overlapping in all EPR spectra of marine diesel (Fig. 3b, dotted line), was subtracted from the spectrum (Fig. 3b, solid line). Since the radical rotates at a shorter correlation time than the reciprocal of the spectrum spread in frequency and considering the high mobility of free radicals in marine diesel [6], the spectrum resulting from the subtraction above can be interpreted in terms of the following isotropic spin Hamiltonian:

$$\mathcal{H} = g\beta BS + AIS + A'IS,$$

where $S = 1/2$ and $I = 1/2$.

The Bruker WINEPR SimFonia Version 1.25 software was used in the simulation to determine g , A , A' and ΔB (peak-to-peak line width) of the free radical species. Corrections were made for the second-order effects. The first attempt considered a septet-quartet EPR spectrum caused by the interaction of six equiva-

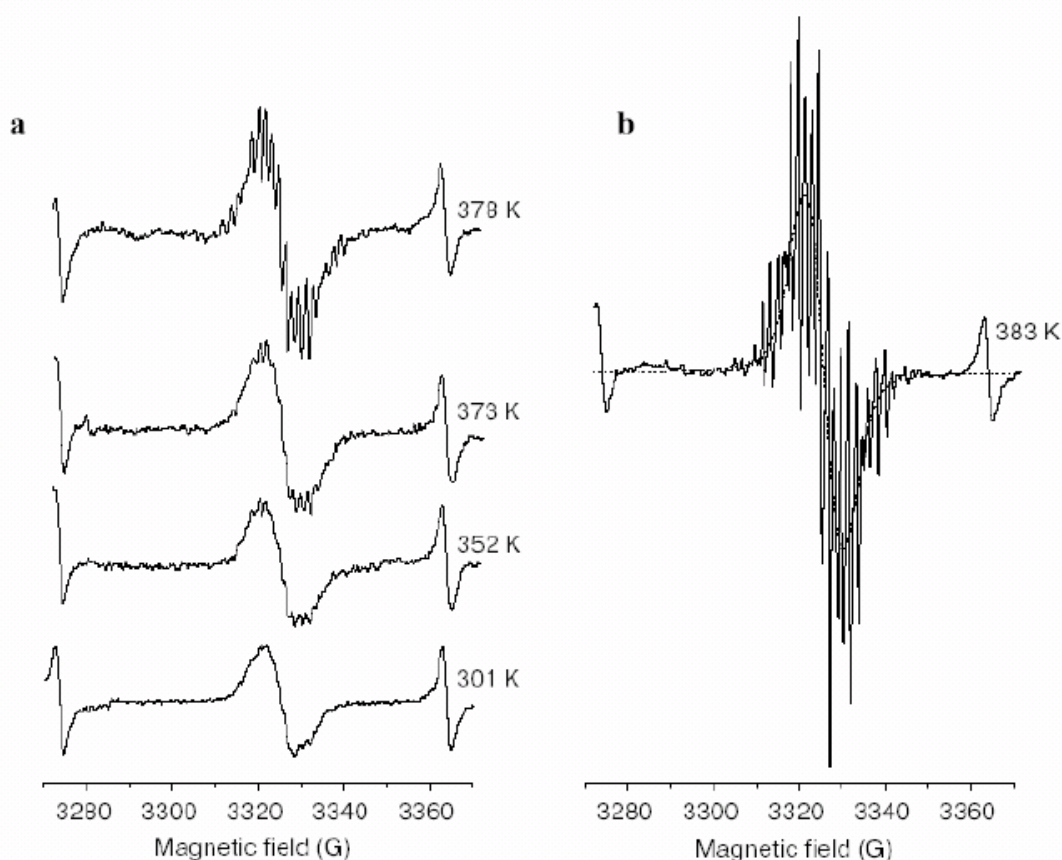


Fig. 3. a EPR spectra of marine diesel (older sample) at 9.37 GHz in the temperature range from 301 to 378 K. Microwave power, 1 mW. b Resolved hfs lines at 383 K.

lent and strongly coupled protons (septet) and the interaction of three weakly coupled protons (quartet) (Fig. 4a). The parameter values used were as follows: $g = 2.003 \pm 0.001$; $A = 6.41 \pm 0.03$ G for six equivalent protons; $A' = 1.82 \pm 0.02$ G for three equivalent protons, and $\Delta B = 0.50 \pm 0.02$ G. The uncertainty was estimated by matching the experimental spectrum to the simulated one. Therefore, with the parameters above and no superposition of the spectrum lines, 28 lines were expected with the following intensity ratio of 1:3:3:1:6:18:18:6:15:45:45:15:20:60:60:20:15:45:45:15:6:18:18:6:1:3:3:1. The simulation corresponded to the EPR spectrum of a fresh sample of marine diesel, as shown in Fig. 2b, which is attributed to the perinaphthényl radical ($C_{13}H_9$) (Fig. 5a). However, this interpretation was not sufficient to reproduce the spectrum resulting from the subtraction above (Fig. 3b), indicating the superposition with other groups of less intensive lines which could be due to phenalenyl radicals with a different number of splitting protons [14].

The investigation of the remaining lines in the EPR spectrum after subtraction of the first group of lines simulated in Fig. 4a revealed the need to add a second group of lines due to the interaction of five equivalent and strongly coupled protons (sextet) and the interaction of three weakly coupled protons (quartet) (Fig. 4b). The chemical structure corresponding to this interaction is presented in Fig. 5b. The parameter values used were as follows: $g = 2.003 \pm 0.001$; $A = 6.21 \pm 0.03$ G for

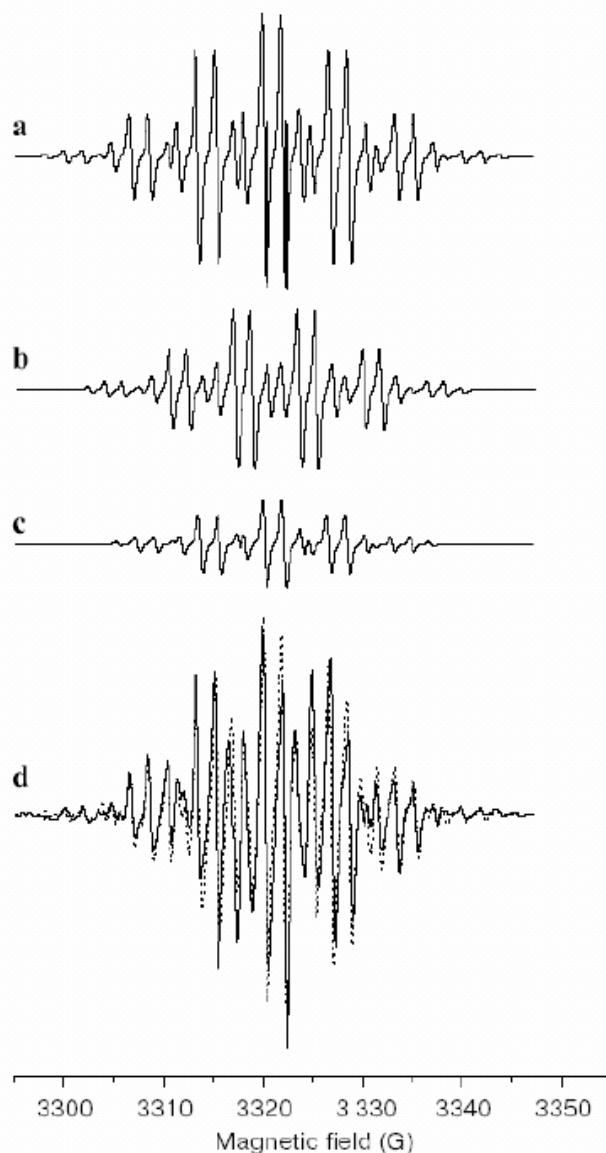


Fig. 4. **a** Simulation of the septet-quartet EPR spectrum with parameters $g = 2.003 \pm 0.001$, $A = 6.41 \pm 0.03$ G for six equivalent protons, $A' = 1.82 \pm 0.02$ G for three equivalent protons, and $\Delta B = 0.50 \pm 0.02$ G. **b** Simulation of the sextet-quartet EPR spectrum with parameters $g = 2.003 \pm 0.001$, $A = 6.21 \pm 0.03$ G for five equivalent protons, $A' = 1.64 \pm 0.02$ G for three equivalent protons, and $\Delta B = 0.50 \pm 0.02$ G. **c** Simulation of the quintet-quartet EPR spectrum with parameters $g = 2.003 \pm 0.001$, $A = 6.16 \pm 0.03$ G for four equivalent protons, $A' = 1.83 \pm 0.02$ G for three equivalent protons, and $\Delta B = 0.50 \pm 0.02$ G. **d** Superposition of the septet-quartet, sextet-quartet and quintet-quartet with weight percentages of 53.5, 30.0, and 16.5%, respectively (dotted line), and experimental spectrum (solid line) resulting from the subtraction in Fig. 3b.

five equivalent protons; $A' = 1.64 \pm 0.02$ G for three equivalent protons, and $\Delta B = 0.50 \pm 0.02$ G. The sum of these two simulated groups (Fig. 4a and b) reproduced all spectrum lines but not their intensities. The intensity problem was solved by the addition of a third group of lines due to the interaction of four equivalent and strongly coupled protons (quintet) and the interaction of three weakly coupled protons (quartet) (Fig. 4c) whose structure is presented in Fig. 5c. The parameter val-

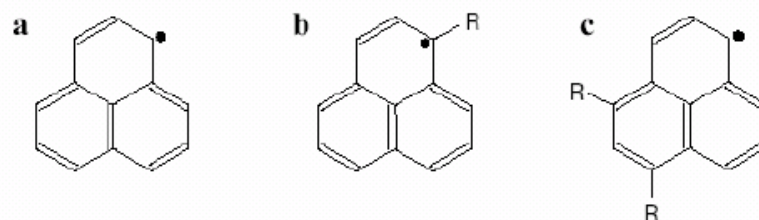


Fig. 5. Structures of the phenalenyl radical (a) and phenalenyl derivatives (b and c).

ues used were as follows: $g = 2.003 \pm 0.001$; $A = 6.16 \pm 0.03$ G for four equivalent protons; $A' = 1.83 \pm 0.02$ G for three equivalent protons, and $\Delta B = 0.50 \pm 0.02$ G. The superposition of three groups of lines generated a set of lines shown in Fig. 4d (dotted line). The theoretical model with the three groups of lines overlaps with the experimental spectrum (Fig. 4d, solid line) resulting from the subtraction represented in Fig. 3b. The weight percentages in the intensity of the lines was 53.5, 30.0, and 16.5% for the first, second and third groups, respectively.

The superposition of the first, second and third groups (Fig. 6, dotted line) with the simulation parameters $A = 6.30 \pm 0.03$ G (6H) and $A' = 1.75 \pm 0.02$ G (3H); $A = 6.12 \pm 0.03$ G (5H) and $A' = 1.66 \pm 0.02$ G (3H); $A = 6.03 \pm 0.03$ G (4H) and $A' = 1.74 \pm 0.02$ G (3H) resulted in the EPR spectrum (Fig. 6, solid line) obtained with a modulation amplitude of 0.5 G. The g -factor was 2.003 ± 0.001 and $\Delta B = 0.35 \pm 0.02$ G for all groups. The solid line in Fig. 6 is the result of a subtraction such as in Fig. 3b, where the unresolved line was excluded. This spectrum allowed a better observation of certain lines that the

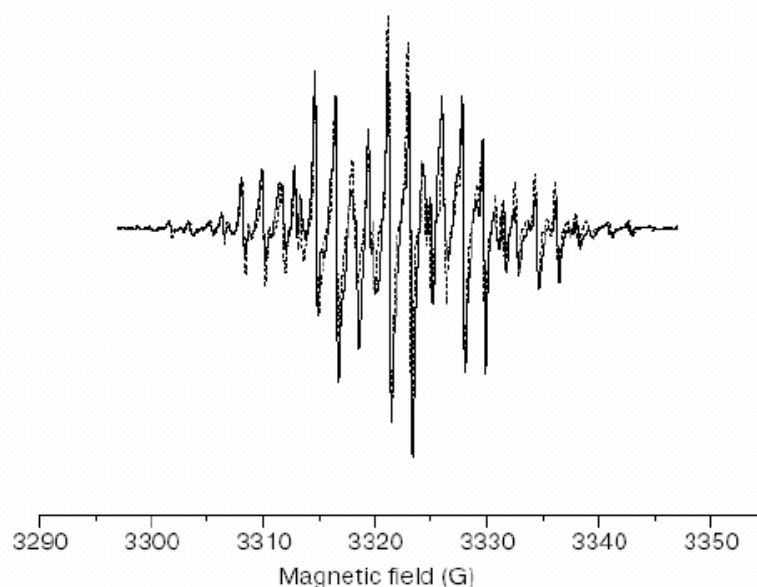


Fig. 6. EPR spectrum of marine diesel (younger sample) in X-band at room temperature (solid line) after heating. Modulation amplitude, 0.5 G; microwave power, 1 mW; microwave frequency, 9.34 GHz. Simulation of the EPR spectrum (dotted line) with parameters $A = 6.30 \pm 0.03$ G (6H) and $A' = 1.75 \pm 0.02$ G (3H); $A = 6.12 \pm 0.03$ G (5H) and $A' = 1.66 \pm 0.02$ G (3H); $A = 6.03 \pm 0.03$ G (4H) and $A' = 1.74 \pm 0.02$ G (3H) for the first, second and third groups, respectively.

EPR spectrum obtained with the modulation amplitude of 1 G (Fig. 4d, solid line) does not exhibit as resolved ones. The comparison shows that the proposed models (first, second and third groups) accurately reproduce the experimental lines (Fig. 6). The spectrum with the modulation amplitude of 0.5 G was obtained in the experiment with an intermediate sample (younger sample) that experienced a lower oxygen effect and consequently contained more paramagnetic species. This sample was submitted to the same temperature variation but in this case the spectrum (Fig. 6, solid line) was obtained at room temperature after heating. Despite the fact that this spectrum was not obtained in the same experiment described above, the spectrum with the modulation of 0.5 G served as a confirmation of the present model, since it concerned the same sample (marine diesel) under the variable-temperature experiment and provided a spectrum with resolved lines.

Three paramagnetic species, phenalenyl plus two of its derivatives, found after heating indicate that the system (older marine diesel) somehow preserved the phenalenyl structure. Let us consider these phenalenyl derivatives since this configuration was not observed in a fresh sample.

In the liquid state, usually all but the most stable free radicals rearrange or polymerize [15]. Studies [11, 16] indicate that the phenalenyl radical and its derivatives show self-association and the formation of a diamagnetic dimer (Fig. 1). More recently, quantitative EPR studies [14, 17] confirmed that the phenalenyl dimerization occurs reversibly in carbon tetrachloride, toluene and dichloromethane solutions, resulting in a complete signal loss at low temperatures due to the dimer formation. Given that the phenalenyl radical generally exists in equilibrium with its diamagnetic dimer [11] and taking into account the high mobility of this radical in marine diesel [6], dimerization even at room temperature should be considered. This mechanism could keep the phenalenyl radical in its diamagnetic dimer form. The thermal instability of the dimer form could be responsible for the appearance of a typical hfs of protons at heating.

Lewis and Singer [18] prepared the 1-methyl and 1-phenyl derivatives of phenalenyl by simple dissociation reactions and measured their EPR spectra in solution. Besides its interaction with phenalenyl protons, the substituent methyl caused splitting of 6.27 G with the three equivalent protons of the methyl group, exhibiting a spectrum containing 116 resolved lines. In contrast, for a solution of the 1-phenyl- d_5 -phenalenyl radical in benzene at 25 °C, the spectrum was simplified with the following coupling constant assignment: 5H, 6.12 ± 0.01 G; 3H, 1.781 ± 0.003 G. The spectra of the hydroxyperinaphthenyl radical described by Rabold et al. [19] presented a splitting due to a set of five equivalent protons (6.21 G) and another set of three equivalent protons (1.68 G). This configuration was reported by Wain et al. [20]. In the current simulation, this configuration is present: six main groups of lines (sextet), each group with four lines (quartet); however, because the paramagnetic species were overlapped by two other species, apart from the difficulty of obtaining a high-resolution spectrum that allowed the observation of the splitting due to the functional group protons, it is impossible to identify the functional group that substituted the hydrogen atom. The substituent radical caused a slight reduction in the magnitude of the hfs interaction at all phenalenyl ring positions, as observed by Lewis and Singer [18].

While preparing the phenalenyl radical [16], it was verified that the continued uptake of oxygen resulted in peroxide $C_{26}H_{18}O_2$ possessing no definitive melting point and breaking down into a mixture of peropyrene and perinaphthenone upon heating in vacuum. Perinaphthenone can be reduced to yield the neutral hydroxyperinaphthenyl radical [20]. The older marine diesel samples were exposed to oxygen and might have formed such a peroxide. The calculated hfs coupling constants for the second group reinforce this supposition which is in strong agreement with the values reported by Rabold et al. [19] for the hydroxyperinaphthenyl radical and the appearance of the second group of lines only after heating. Yamada and Toyoda [21] observed the formation of the 4,6-dimethylperinaphthenyl radical when acenaphthylene dissolved in an inert solvent was heated up to 440 °C, resulting in the EPR spectrum splitting due to the methyl protons. Singer and Lewis [22] suggested that the 4,6-dimethylperinaphthenyl radical also appears during the carbonization of acenaphthylene. The two methyl groups occupying two α -positions produce a spectrum similar to that of the third group (Fig. 4c). Despite the observation of this radical only at high temperatures, it appears upon heating and as an intermediate compound in the reaction. In the spectrum analyzed for marine diesel (older sample), the observation revealed that the weight percentage in intensity for the third group was the lowest (16.5%). The appearance of the third group of lines only after heating and the low weight percentage in intensity of this radical reinforce the idea of an intermediate substance.

When the system returned to room temperature, the intensity of the hfs splitting decreased with time. Upon further heating, it was impossible to reproduce the hfs splitting. This observation indicates the nonreversibility of the system. Upon cooling, the remaining hfs splitting disappeared at about 230 K, resulting in a single unresolved line. At progressive cooling to 170 K, the intensity of this line decreased but it did not collapse.

The proposed model of three overlapped paramagnetic species accurately reproduced the experimental lines. Despite the fact that it was impossible to describe the exact chemical transformations and the mechanisms involved in the appearance of paramagnetic species in marine diesel due to the complexity of this oil byproduct, the information provided by EPR spectroscopy, especially the hfs coupling, allowed us to monitor the modifications and to suggest the type of free radical species formed in this oil during heating. Thus, with organic molecule models, perinaphthenyl radicals are thermally recuperated by breaking the linkage formed in the dimer. According to the results obtained for hfs interaction and the discussion presented, hydroxyperinaphthenyl and 4,6-dimethylperinaphthenyl radicals are the most likely phenalenyl derivatives yielded upon heating the marine diesel.

Acknowledgments

We thank the Brazilian petroleum company Petrobras for the marine diesel samples and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq-Brazil) for their financial support through fellowship grants.

References

1. Guedes, C.L.B., Di Mauro, E., Mangrich, A.S., Ramoni, M., Antunes, V.: *Série Ciência-Técnica-Petróleo, Seção Química, CD-ROM 3*, 145–154 (2001) www.uel.br/grupo-pesquisa/meioambiente/fotopetro/artipubli.html
2. Guedes, C.L.B., Di Mauro, E., Antunes, V., Mangrich, A.S.: *Mar. Chem.* **84**, 105–112 (2003)
3. Di Mauro, E., Guedes, C.L.B., Nascimento, O.R.: *Appl. Magn. Reson.* **29**, 569–575 (2005)
4. Guedes, C.L.B., Di Mauro, E., Campos, A., Mazzochin, L.F., Bragagnolo, G.M., Melo, F.A., Piccinato, M.T.: *Int. J. Photoenergy* **2006**, 48462 (2006)
5. Alger, R.S.: *Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications*. Wiley, New York (1968)
6. Di Mauro, E., Guedes, C.L.B., Piccinato, M.T.: *Appl. Magn. Reson.* **32**, 303–309 (2007)
7. Hwang, J.S., Mason, R.P., Hwang, L.P., Freed, J.H.: *J. Phys. Chem.* **79**, 489–511 (1975)
8. Du, J.L., Eaton, G.R., Eaton, S.S.: *J. Magn. Reson. A* **115**, 213–221 (1995)
9. Owenius, R., Terry, G.E., Williams, M.J., Eaton, S.S., Eaton, G.R.: *J. Phys. Chem. B* **108**, 9475–9481 (2004)
10. Goldman, S.A., Bruno, G.V., Polnaszek, C.F., Freed, J.H.: *J. Chem. Phys.* **56**, 716–735 (1972)
11. Gerson, F.: *Helv. Chim. Acta* **5**, 1463–1467 (1966)
12. Hicks, R.G.: *Org. Biomol. Chem.* **5**, 1321–1338 (2007)
13. Senglet, N., Faure, D., des Courières, T., Bernasconi, C., Guilard, R.: *Fuel* **69**, 203–206 (1990)
14. Zaitsev, V., Rosokha, S.V., Head-Gordon, M., Kochi, J.K.: *J. Org. Chem.* **71**, 520–526 (2006)
15. Lewis, I.C., Singer, L.S.: *Fuel Chem.* **13**, 86–100 (1969)
16. Reid, D.H.: *Tetrahedron* **3**, 339–352 (1958)
17. Zheng, S., Lan, J., Khan, S.I., Rubin, Y.: *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5786–5791 (2003)
18. Lewis, I.C., Singer, L.S.: *J. Phys. Chem.* **73**, 215–218 (1969)
19. Rabold, G.P., Bar-Eli, K.H., Reid, E., Weiss, K.: *J. Chem. Phys.* **42**, 2438–2447 (1965)
20. Wain, A.J., Drouin, L., Compton, R.G.: *J. Electroanal. Chem.* **589**, 128–138 (2006)
21. Yamada, Y., Toyoda, S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 3571–3573 (1973)
22. Lewis, I.C., Singer, L.S.: *Carbon* **2**, 115–120 (1964)

Authors' address: Eduardo Di Mauro, Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, C.P. 6014, Londrina 86051-970, Brazil
E-mail: dimauro@uel.br