



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FERNANDO ALVES DE MELO

**CARACTERIZAÇÃO DE RADICAIS LIVRES EM
BIOCOMBUSTÍVEIS, PETRÓLEO E DERIVADOS POR
RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)**

Londrina
2005

FERNANDO ALVES DE MELO

**CARACTERIZAÇÃO DE RADICAIS LIVRES EM
BIOCOMBUSTÍVEIS, PETRÓLEO E DERIVADOS POR
RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)**

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

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

Londrina
2005

FERNANDO ALVES DE MELO

**CARACTERIZAÇÃO DE RADICAIS LIVRES EM
BIOCOMBUSTÍVEIS, PETRÓLEO E DERIVADOS POR
RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Di Mauro
Universidade Estadual de Londrina

Profa. Dra. Carmen L. B. Guedes (co-orientadora)
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Walter Sano
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Wagner José Barreto
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 28 de fevereiro de 2005.

DEDICATÓRIA

A Deus, pois sem Ele nada sou;

A minha mãe Luisa que me apoiou em
todos os instantes de minha vida;

A Roberta, meu grande amor, que
apoiou-me e ajudou-me a superar
as dificuldades;

AGRADECIMENTOS

A minha família, que me apoiou incondicionalmente durante mais esta etapa de minha vida.

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

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

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

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

À PETROBRAS, pelo fornecimento de amostras de petróleo e óleo de xisto.

Ao laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas da Universidade de São Paulo, campus de Ribeirão Preto, pelo fornecimento da amostra de biodiesel.

Ao laboratório de Tratamento de Efluentes e Resíduos da Universidade Federal de Santa Maria-RS, pelo fornecimento das amostras de bioóleo

Em especial ao Élder, Marilene, Josefa, Manuela, Rômulo, Marcelo, Isabel. Amigos especiais.

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

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

MELO, Fernando Alves de. **Caracterização de radicais livres em biocombustíveis, petróleo e derivados por ressonância paramagnética eletrônica (RPE)**. 2005. 102f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2005.

RESUMO

Neste trabalho, caracterizaram-se amostras de petróleo, óleo lubrificante, óleo de xisto e bioóleos por Ressonância Paramagnética Eletrônica. O petróleo apresentou $g=2,0029$ e largura de linha $\Delta H_{pp}=5-7$ Gauss. Estes valores concordam com a elevada aromaticidade deste óleo e sua forma de linha com tendência Lorentziana, indica homogeneidade de espécies paramagnéticas neste sistema. O valor de $g=2,0041$ encontrado para óleo lubrificante virgem é característico de radical livre semiquinona, possivelmente conjugado com vários anéis aromáticos e a forma de linha com tendência Gaussiana, indica uma maior variedade de espécies paramagnéticas neste sistema. Os resíduos de óleo lubrificante apresentaram sinais de radical livre, VO^{2+} e Fe^{3+} . Óleo de xisto apresentou valor de $g=2,0037$ e $\Delta H_{pp}=9,5$ Gauss que sugere radicais livres em sistemas aromáticos contendo nitrogênio. Os bioóleos destilados de casca de arroz e caroço de pêsego apresentaram valores de $g=2,0031$ e $2,0033$ e largura de linha $\Delta H_{pp}=5,2$ e $7,0$ Gauss respectivamente indicando oxigênio e nitrogênio na vizinhança do elétron desemparelhado. A forma de linha com forte tendência Lorentziana para os bioóleos caracteriza um sistema homogêneo. Foi verificado que os óleos mais aromáticos possuem maior quantidade de *spins*.

Palavras-chave: Ressonância paramagnética eletrônica. Radicais livres (Química). Petróleo \x Radicais livres. Óleo de xisto. Óleo lubrificante.

MELO, Fernando Alves de. **Caracterização de radicais livres em biocombustíveis, petróleo e derivados por ressonância paramagnética eletrônica (RPE)**. 2005. 102f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2005.

ABSTRACT

We've characterized petroleum, lubricating oil, shale oil and bio-oils samples by Electron Paramagnetic Resonance in the present thesis. Petroleum presented $g=2.0029$ and linewidth between 5-7 Gauss. These values agree to the high amount of aromatics and the lineshape of the spectra, with Lorentzian trend, indicates homogeneity of paramagnetic species in this system. Lubricating oil of gasoline and diesel engines presented $g=2.0041$ that is characteristic of semiquinone free radical, possibly conjugated with some aromatic rings. The lineshape with Gaussian trend, indicates variety of paramagnetic species in this system. The residue of lubricating oil presented signals of free radical, VO^{2+} and Fe^{3+} . Shale oil presented $g=2.0037$ and $\Delta H_{pp}=9.5$ Gauss that suggests free radicals in aromatic systems contended nitrogen. The distilled peel of rice bio-oil presented $g=2.0031$ and $\Delta H_{pp}=5.2$ Gauss while distilled peach pit bio-oil presented $g=2.0033$ and $\Delta H_{pp}=7.0$ Gauss. These values indicate oxygen and nitrogen in these bio-oils. The lineshape with strong Lorentzian trend characterizes a homogeneous system in respect of paramagnetic species. It was verified that most aromatic oils has larger amount of spins.

Keywords: Free radicals (Chemistry). Electron paramagnetic resonance. Petroleum products \x Analysis. Shale oils.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Estrutura molecular representativa para dois diferentes asfaltenos	25
FIGURA 2 – Elétron girando em torno do núcleo em uma órbita circular	27
FIGURA 3 – Campo magnético criado pelo movimento orbital do elétron	28
FIGURA 4 – Relação vetorial entre o momento magnético e momento angular.....	29
FIGURA 5 – Orientação ao acaso do momento magnético $m\mu_L$	32
FIGURA 6 – Momentos magnéticos de <i>spin</i> alinhados com H	33
FIGURA 7 – Efeito do campo magnético sobre a energia do elétron desemparelhado	37
FIGURA 8 – Representação esquemática da condição de ressonância.....	38
FIGURA 9 – Relaxação <i>spin</i> -rede pelo processo direto.....	41
FIGURA 10 – Relaxação <i>spin</i> -rede pelo processo raman	41
FIGURA 11 – Representação da curva de absorção gaussiana e lorentziana	43
FIGURA 12 – Primeira derivada da curva de absorção de uma gaussiana e uma lorentziana	44
FIGURA 13 – Espectro de rpe da espécie paramagnética <i>radical livre</i> em petróleo da bacia de campos – RJ	45
FIGURA 14 – Representação da linha de absorção e $\delta h_{1/2}$ no espectro de RPE	46
FIGURA 15 – Representação de ΔH_{pp} e da 1ª derivada da linha de absorção no espectro de RPE.....	46
FIGURA 16 – Representação simplificada de um espectrômetro de absorção	48
FIGURA 17 – Representação simplificada de um espectrômetro de absorção de RPE	49
FIGURA 18 – Configuração básica de um espectrômetro de RPE	51
FIGURA 19 – Foto do espectrômetro de RPE utilizado para obtenção dos dados contidos neste trabalho.....	51
FIGURA 20 – Representação do T-Mágico.....	54
FIGURA 21 – Campos magnéticos e elétricos das cavidades ressonantes	56
FIGURA 22 – Esboço de uma cavidade retangular	56

FIGURA 23 – Seqüências de ajustes de sintonia e acoplamento	57
FIGURA 24 – Representação da modulação de campo na curva de absorção	59
FIGURA 25 – Efeito do aumento da amplitude de modulação.....	61
FIGURA 26 – Relação sinal-ruído para diferentes constates de tempo.....	62
FIGURA 27 – Efeito da variação da constante de tempo e do tempo de varredura em sinas de RPE	63
FIGURA 28 – Espectro de epr de petróleo da bacia de campos-RJ	72
FIGURA 29 – Espectro de radical livre em petróleo da bacia de campos-RJ (PBC1).....	73
FIGURA 30 – Representação do espectro de absorção por parte de vários spins em campos magnéticos muito próximos.....	75
FIGURA 31 – Espectro de rpe da mistura de óleo lubrificante usado em motor a diesel de a gasolina (varredura 200 GAUSS).....	81
FIGURA 32 – Espectro de rpe da cerâmica de $Pb/Mg_{1/3} Nb_{2/3}$ dopado com FE^{3+} registrado na temperatura ambiente.....	82
FIGURA 33 – Espectro de rpe do óleo lubrificante usado (varredura 1600 GAUSS).....	83
FIGURA 34 – Espectro de rpe do óleo lubrificante do óleo lubrificante usado em motor a gasolina(varredura 200 GAUSS)	84
FIGURA 35 – Espectro de rpe do óleo lubrificante usado em motor a diesel (varredura 1600 GAUSS).....	84
FIGURA 36 – Espectro de rpe do óleo de xisto	86
FIGURA 37 – Estrutura molecular do DPPH.....	87
FIGURA 38 – Espectro de rpe de radical livre em bioóleo de caroço de pêssgo....	89
FIGURA 39 – Espectro de rpe de radical livre em bioóleo de casca de arroz	90
FIGURA 40 – Representação da obtenção da intensidade (i) nos espectros de rpe de radical livre	93
FIGURA 41 – Quantidade de spins nas amostras anilizadas relativo ao MGO: CR^{3+}	95

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Parâmetros de rpe do radical livre em amostras de petróleo.....	74
TABELA 2 – Parâmetros de rpe do sinal de radical livre nas amostras de óleo lubrificante	78
TABELA 3 – Parâmetros do sinal de rpe do radical livre em óleo de xisto.....	87
TABELA 4 – Parâmetros do sinal de rpe do radical livre em bioóleo	90
TABELA 5 – Quantidade relativa de spins do sinal de rpe do radical livre	94

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

PBC – Petróleo da bacia de campos

PM3 – Mistura de petróleos utilizada na linha de refino

OX – Óleo de xisto

OLG – Óleo lubrificante para motor a gasolina

OLD – Óleo lubrificante para motor a diesel

OLQG – Óleo lubrificante queimado (resíduo) do motor a gasolina

OLQD – Óleo lubrificante queimado (resíduo) do motor a diesel

OLQGD – Mistura de óleo lubrificante queimado (resíduo) do motor a gasolina e a diesel

BDSOJA – Biodiesel de soja

BCP – Bioóleo de caroço de pêssego

BSE – Bioóleo de serragem de eucalipto

BCA – Bioóleo de casca de arroz

PETROBRAS – Petróleo brasileiro

LABETEL – Laboratório de desenvolvimento de tecnologias limpas da Universidade de São Paulo, campus de Ribeirão Preto

LATER – Laboratório de tratamento de efluentes e resíduos da Universidade Federal de Santa Maria-rs

RPE – Ressonância paramagnética eletrônica

USP – Universidade de São Paulo

AC – Corrente alternada

DC – Corrente contínua

PSD – Detector sensível à fase

CAF – Controle automático de frequência

VO²⁺ – Espécie paramagnética vanadila

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 BIODIESEL	15
1.2 BIOÓLEO	17
1.3 ÓLEO DE XISTO	18
1.4 ÓLEOS LUBRIFICANTES	19
1.5 PETRÓLEO	20
1.5.1 Origem.....	21
1.5.2 Composição Química	22
1.5.3 Tipos.....	23
1.5.4 Asfaltenos.....	24
1.6 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	26
1.6.1 A Técnica de RPE	26
1.6.2 Largura e Forma de Linha Espectral	43
1.7 ESPECTRÔMETRO DE RPE	47
1.7.1 Estrutura Básica de Espectrômetro de rpe.....	48
1.7.2 Produção e Estabilização do Campo Magnético	52
1.7.3 Gerador de Microondas.....	52
1.7.4 Guia de Onda	54
1.7.5 Cavidade Ressonante	55
1.7.6 Modulação de Campo e Sistema de Detecção	58
1.7.7 Amplitude de Modulação na Largura de Linha	60
1.7.8 Constante de Tempo e Relação Sinal-ruído.....	61
1.7.9 Sistema de Registro	64
1.8 RPE DE RADICAIS LIVRES	64
2 OBJETIVO	67
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	68
3.1 MARCADOR DE CAMPO MAGNÉTICO	70

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1 PRE DE PETRÓLEO	72
4.1.1 Fator <i>g</i>	74
4.1.2 Largura de Linha	76
4.1.3 Forma de Linha	77
4.2 EPR ÓLEO LUBRIFICANTE	78
4.2.1 Fator <i>g</i>	79
4.2.2 Largura de Linha	79
4.2.3 Forma de Linha	80
4.2.4 RPE de Óleo Lubrificante Usado (Resíduo)	80
4.3 ÓLEO DE XISTO	86
4.3.1 Fator <i>g</i>	87
4.3.2 Largura de Linha	88
4.3.3 Forma de Linha	88
4.4 RPE DE BIOÓLEO	88
4.4.1 Fator <i>g</i>	91
4.4.2 Largura de Linha	91
4.4.3 Forma de Linha	92
4.5 RPE DE BIODIESEL	92
4.6 QUANTIDADE RELATIVA DE <i>SPINS</i>	92
5 CONCLUSÕES	97
REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

O meio ambiente tem sido vítima freqüente do descuido humano por meio da ação de poluentes. Neste contexto, a poluição por petróleo e seus derivados ocupa lugar de destaque no cenário internacional. As perspectivas de aumento na produção e consumo de combustíveis fósseis para os próximos anos e o fato de que as reservas brasileiras de petróleo atenderão a atual demanda por cerca de 18 anos, estão motivando a realização de vários trabalhos científicos, na tentativa de diminuir os danos causados por produtos que agredem a natureza, e também no sentido de obter combustíveis e sub-produtos alternativos que sejam renováveis e ambientalmente corretos.

O Brasil tem todos os ingredientes para se tornar o país mais desenvolvido em tecnologia de biocombustíveis. Na verdade, o país tem atualmente o maior programa de biocombustíveis do mundo, que serve de modelo a vários outros países. O Programa Nacional do Álcool ou Pró-Álcool, como ficou conhecido na sua criação na década de 70, é um patrimônio brasileiro. Graças ao Pró-Álcool podemos andar hoje com carros queimando 100% ou 5% de álcool e já estão rodando carros que usam o sistema flexível de combustível. Os biocombustíveis são combustíveis de origem não-fóssil, como o etanol, que são produzidos a partir de biomassa (cana, lenha, resíduos agrícolas, lixo urbano, etc.).

O biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por biomassa, iniciada pelo aproveitamento de óleos vegetais *in natura*. O biodiesel é um combustível que pode ser usado nos motores diesel como substituto, quando usado de maneira pura, ou como um componente, quando misturado ao óleo diesel. Esta nova modalidade de combustível é produzida a partir de materiais de base renovável, como os óleos vegetais (soja, girassol, mamona, milho, canola, amendoim, babaçu e dendê) e álcool, de preferência o etanol, pois este pode ser obtido a partir da cana-de-açúcar. Os benefícios derivados da introdução do biodiesel abrangem questões econômicas, sociais e ambientais.

Podemos citar como vantagens do biodiesel o surgimento de um novo mercado, a agregação de valores às culturas de oleaginosas e cana-de-açúcar, o investimento em plantas e equipamentos, a redução das importações de petróleo e diesel refinado e também a melhoria na balança comercial. O biodiesel contribui ainda para a geração de empregos no setor primário, mantendo o trabalhador no campo e reduzindo o inchaço das grandes cidades. Isto favorece o ciclo da economia auto-sustentável, essencial para a autonomia do país. Este ainda contribui para redução na emissão de materiais particulados (fuligem, fumaça preta), redução da quantidade de hidrocarbonetos não-queimados, redução de emissão de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e redução de emissão de óxidos de enxofre. Além do mais, o biodiesel possui um baixo risco de explosão, o que facilita seu transporte e armazenamento. É importante ressaltar que para o biodiesel explodir é necessário uma fonte de calor acima de 1500°C.

As pesquisas no Brasil com respeito ao biodiesel mostra-se como a opção número um. Com grande extensão territorial para plantação, o combustível obtido através de óleos vegetais pode ser o diferencial. Neste contexto, o insumo número um é a soja, já que o país é um dos grandes produtores mundiais do grão.

Outra alternativa no desenvolvimento de combustíveis provenientes de fontes renováveis é o chamado bioóleo. Este é obtido a partir de resíduos agrícolas, como casca de arroz, caroço de pêsego, serragem de eucalipto, bagaço ou palha de cana, etc. Com este biocombustível é possível gerar energia e também usá-lo como insumo químico. O bioóleo difere do biodiesel em relação à sua composição química e em relação ao processo para a sua obtenção. Porém, o bioóleo pode ser transformado em biodiesel, empregando-se para isso o mesmo processo usado para obter o biodiesel, ou seja, o processo de transesterificação.

A vantagem do uso de vegetais como fonte de combustíveis é o fato de que eles capturaram o gás carbônico da atmosfera durante a fase de crescimento, o que promove o equilíbrio com as emissões durante o seu uso pela queima.

Uma outra alternativa para suprir a demanda por energia seria a utilização do óleo extraído do xisto betuminoso (rocha sedimentar rica em querogênio que é capaz de produzir os mesmos produtos e subprodutos do petróleo), já que suas

reservas no mundo todo podem ser maiores que a do próprio petróleo. Porém, seu beneficiamento gera poluição, já que possui 2% a 3% de sulfeto de ferro, produto que pode provocar a chamada "chuva ácida", causadora de danos à agricultura. Sua produção também exige a reposição de terra fértil na área degradada e a utilização de enormes reservatórios de água, onde são depositados os resíduos da rocha.

1.1 BIODIESEL

De um modo geral, biodiesel foi definido pela “*National Biodiesel Board*” dos Estados Unidos como um derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização esta associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo *Diesel*). Enquanto produto, pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características: (a) é virtualmente livre de enxofre e aromáticos; (b) tem alto número de cetano; (c) possui teor médio de oxigênio em torno de 11%; (d) possui maior viscosidade e maior ponto de fugor que o diesel convencional; (e) possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas; (f) no caso de biodiesel de óleo de fritura, se caracteriza por um grande apelo ambiental; e, finalmente, (g) tem preço de mercado relativamente alto em relação ao diesel comercial. Entretanto se o processo de recuperação e aproveitamento de subprodutos (glicerina e catalizador) for otimizado, a produção de biodiesel pode ser obtida a um custo competitivo com o preço comercial do óleo diesel (NETO *et al.*, 2000). O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais, novos ou usados, gorduras animais, resíduos industriais e esgoto sanitário. Alguns destes insumos são triglicerídeos e outros são ácidos graxos. Nem todo óleo vegetal, porém, deve ser usado para esse fim, porque algumas de suas propriedades podem ser inadequadas para a combustão. São possíveis fontes de biodiesel: semente de girassol, de mamona, de soja, de milho, de dendê, de pequi e outras oleaginosas (PRESTES, 2002).

Outra fonte de óleo vegetal é a reutilização de óleos utilizados na fritura de alimentos, após filtragem, já que perdem qualidade para consumo humano depois de um tempo de uso. Esta forma de obtenção de biodiesel tem grande apelo ambiental, já que parte do volume deste óleo ainda é descartada no esgoto doméstico. Outros destinos para este óleo incluem a produção de sabão, massa de vidraceiro e de ração animal, porém, animais que se alimentam com esta ração são impróprios para o consumo humano, pois estudos anteriores demonstraram que a ingestão de gorduras oxidadas por cobaias, dentre outras conseqüências, aumenta a peroxidação dos cromossomos (NETO *et al.*, 2000).

O re-uso já é bastante utilizado em países da Europa e nos Estados Unidos. O processo de transformação dos triglicerídeos em biodiesel chama-se transesterificação (PRESTES, 2002). Neste processo o biodiesel é obtido por meio de reação de óleos vegetais com álcoois primários que pode ser realizada tanto em meio ácido quanto básico (NETO *et al.*, 2000).

Além de combustível, o biodiesel possui outras aplicações: a de lubrificante, podendo ser usado como óleo de limpeza para peças e máquinas, servir como solvente de tintas e adesivos químicos, ou ainda, no funcionamento de aquecedores, lanternas e fornos. O seu produto secundário da produção é a glicerina, que pode ser utilizada na indústria de cosméticos na forma de sabonetes, cremes, shampoos, hidratantes e produtos de limpeza, dentre outros. Outra característica da produção do biodiesel é que, depois de extrair o óleo das plantas oleaginosas, sobra a fração protéica, uma espécie de “bagaço” (detrito sólido), este material não precisa ser descartado, podendo ser utilizado como alimento, ração animal, adubo orgânico na agricultura ou como combustível para caldeiras em vários tipos de indústrias. Outro detalhe importante deste circuito biodinâmico é que o gás carbônico produzido com a queima do biodiesel durante a sua utilização nos motores é recuperado pela fotossíntese da próxima safra das oleaginosas cultivadas, completando a reciclagem da natureza e de aproveitamento máximo dos recursos energéticos (PRESTES, 2002).

Temos ainda que o biodiesel é ambientalmente benéfico, pois seu nível de toxicidade é compatível ao sal ordinário (*Departamento de Agricultura dos Estados Unidos*). É menos poluente, pois reduz sensivelmente as emissões de partículas de

carbono (fumaça), monóxido de carbono, óxidos sulfúricos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Este reduz o aquecimento global, pois o gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, equilibrando o balanço negativo emitido na atmosfera. É economicamente competitivo e atraente, pois complementa todas as novas tecnologias do diesel com desempenho similar e sem exigência da instalação de uma infra-estrutura ou política de treinamento e ainda permite a valorização de sub-produtos de atividades agro-industriais aumentando assim a arrecadação regional de ICMS e fixando o homem no campo por meio de investimentos complementares em atividades rurais. E finalmente, valoriza a regionalização, pois pequenas e médias plantas podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria prima disponível em cada local para a produção de biodiesel (NETO *et al.*, 2000).

1.2 BIOÓLEO (ROCHA, 2002)

Um outra alternativa na obtenção de combustíveis renováveis e que não agridam o meio ambiente dá-se por meio da utilização de resíduos da agricultura. Palha de cana, casca de arroz, capim, casca de café, serragem, caroço de pêsego, enfim, resíduos agrícolas que iriam para o lixo são a matéria-prima do bioóleo, um novo combustível que pode se tornar uma alternativa ao petróleo.

O bioóleo é produzido a partir de um processo denominado pirólise. Neste processo os resíduos são queimados (degradados termicamente) a uma temperatura da ordem de 500 °C dentro de um reator. O material utilizado pode variar em função da região, dependendo do tipo de cultura que se realiza no local.

Ao contrário dos combustíveis fósseis, a biomassa é renovável e não aumenta a concentração de poluentes no ar. O gás carbônico absorvido pela planta durante seu crescimento compensa aquele que será liberado na queima do bioóleo.

O bioóleo pode substituir o óleo diesel, mas sua aplicação ideal não é em veículos, e sim como alternativa na geração de energia. Sendo assim, uma das

opções de aplicação do novo produto é substituir o óleo diesel na geração de energia em usinas termelétricas. Isto se deve à diferença de poder calorífico do bioóleo em relação ao óleo diesel, ou seja, é preciso uma quantidade de bioóleo duas vezes maior do que de óleo diesel para fazer funcionar um motor de caminhão. No entanto, em uma unidade estacionária de geração de energia, onde pode haver grandes tanques de armazenamento, isso não é um inconveniente.

Entre outras aplicações, é possível fracionar o bioóleo e usar parte de sua composição na indústria alimentícia para a defumação. Ele pode também substituir em 50% o fenol petroquímico na produção de resinas fenólicas, usadas como colas nas madeiras compensadas e na fabricação de vernizes e adesivos. O Brasil consome por ano 60 mil toneladas de fenol petroquímico a um custo de U\$750,00 a tonelada, ou seja a economia neste setor seria de U\$45.000.000,00 por ano.

Assim como o petróleo, o bioóleo tem uma constituição química complexa e alguns de seus compostos podem ser isolados, modificados e usados para diversas aplicações. Embora difíceis de ser isolados, os compostos derivados do bioóleo (como a vanilina, essência retirada da baunilha, atualmente produzida a partir do bioóleo na França) atingem alto valor de mercado e têm importantes funções. Vale a pena ressaltar que é possível obter biodiesel a partir de bioóleo.

1.3 ÓLEO DE XISTO (RUDIPEL, 2005)

Este óleo é obtido a partir da pedra de xisto, e é uma alternativa de energia para as indústrias que utilizam óleos combustíveis em seus processos de produção, substituindo produtos como Óleo Petroquímico, GLP, Lenha e Óleos Combustíveis de petróleo com total segurança.

Suas propriedades reduzem a emissão de fuligem, fumaça e gases ácidos de enxofre, minimizando, portanto, a corrosão de dutos e chaminés e sendo indicado para consumo industrial e em certos centros urbanos. Sua alta fluidez reduz ou

elimina a necessidade de pré-aquecimento diminuindo custos operacionais, sendo ideal para regiões de clima frio.

O óleo de xisto possui alto poder calorífico e baixo teor de enxofre, o que minimiza a geração de emissões poluentes por ocasião da combustão. Apresenta-se como uma alternativa para os tradicionais óleos combustíveis de petróleo, mostrando-se energeticamente equivalente, com as vantagens decorrentes da sua maior fluidez, o que facilita seu manuseio e reduz os custos operacionais. O óleo de xisto apresenta-se francamente fluído em qualquer condição ambiental, dispensando totalmente o pré-aquecimento para uso. O produto tem sido, também, largamente utilizado como substituto do Diesel Industrial, dado que se apresenta energeticamente equivalente ao Diesel.

1.4 ÓLEOS LUBRIFICANTES

Este é um subproduto gerado a partir do refino do petróleo. Sua qualidade dependerá do tipo de petróleo utilizado na linha de refino. De acordo com a predominância dos hidrocarbonetos encontrados no óleo cru, o petróleo é classificado em:

- Parafínicos: Quando existe predominância de hidrocarbonetos parafínicos. Este tipo de petróleo produz óleos lubrificantes de alto índice de viscosidade, elevada estabilidade química e alto ponto de fluidez.
- Naftênicos: Quando existe predominância de hidrocarbonetos naftênicos. O petróleo do tipo naftênico produz óleos lubrificantes de baixo teor de resíduos de carbono.
- Mistos: Quando possuem misturas de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos. Este produzirá óleos lubrificantes com propriedades intermediárias, de acordo com maior ou menor percentagem de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos.

- Aromáticos: Quando existe predominância de hidrocarbonetos aromáticos. Este tipo de petróleo não é utilizado para a fabricação de óleos lubrificantes.

Quando óleos lubrificantes são descartados, estes contêm produtos resultantes da deterioração parcial dos óleos em uso, tais como compostos oxigenados (ácidos orgânicos e cetonas), compostos aromáticos polinucleares de viscosidade elevada, resinas e lacas. Além dos produtos de degradação do básico, estão presentes no óleo usado os aditivos que foram adicionados ao básico, no processo de formulação de lubrificantes e ainda não foram consumidos, metais de desgaste dos motores e das máquinas lubrificadas (chumbo, cromo, ferro, bário e cádmio) e contaminantes diversos, como água, combustível não queimado, poeira e outras impurezas. Pode conter ainda produtos químicos, que, por vezes, são inescrupulosamente adicionados ao óleo e seus contaminantes característicos.

Os óleos usados são constituídos de moléculas inalteradas do óleo básico, produtos de degradação do óleo básico; contaminantes inorgânicos; água originária da câmara de combustão (motores), ou de contaminação acidental; hidrocarbonetos leves (combustível não queimado); partículas contendo carbono formadas devido ao coqueamento dos combustíveis e do próprio lubrificante e ainda outros contaminantes diversos (REVISTA MEIO AMBIENTE INDUSTRIAL, 2001).

1.5 PETRÓLEO

O petróleo é considerado uma fonte de energia não renovável, de origem fóssil e é a matéria prima da indústria petrolífera e petroquímica. Composto de cadeias de hidrocarbonetos, suas frações leves formam os gases e as pesadas o óleo cru. Os diversos tipos de petróleo existentes no mundo são classificados dependendo dos percentuais destas frações.

Produto de grande importância mundial, em nossa atualidade, é difícil encontrar algum produto em que sua fabricação não dependa direta ou indiretamente

dele. Este fornece os solventes, óleos combustíveis, gasolina, óleo diesel, querosene, gasolina de aviação, lubrificantes, asfalto, plástico, etc.

O petróleo é definido como uma substância oleosa menos densa que a água, constituída por uma mistura de milhares de compostos orgânicos, formados pela combinação de átomos de carbono e hidrogênio. São longas cadeias parafínicas, cicloparafinas e anéis aromáticos, muitas vezes combinados em complexos orgânicos variados. Apresenta-se sob a forma fluida ou semi-sólida (viscosa) de consistência semelhante à das graxas. Sua localização é no subsolo em profundidades variáveis entre os grãos dos quais formam as rochas sedimentares ou nas pequenas cavidades intercomunicáveis de rochas calcárias e até mesmo de basálticas (POPP, 1987).

1.5.1 Origem

Muito tempo foi gasto discutindo-se a origem do petróleo segundo uma teoria orgânica (de origem animal ou vegetal) e outra inorgânica. Sabe-se hoje que ele provém da matéria orgânica depositada com lama e areia no fundo da água.

Com o tempo, ela é processada nas camadas geradoras por intermédio de reações químicas, bacteriológicas, pressão das camadas sobrepostas e ação do calor. Tais fatores provocam a destilação da matéria orgânica para formar o petróleo.

O petróleo é gerado, devido à deposição de organismos mortos em rochas, tais como restos de vegetais, pólenes, esporos, fungos, algas e outros vegetais de habitat planctônico. Deste total de matéria orgânica, cerca de 2% a 5% são transformados em óleos produzidos sob condições físico-químicas favoráveis. Devido a grande imobilidade do petróleo e do gás, a migração destes da rocha geradora, ocorre difundindo-se pelas rochas permeáveis e acumulando-se em rochas porosas como arenitos e calcários (LEINZ e ESTANISLANDO, 1975). A parcela que migra é muito pequena, cerca de 1% a 8%, sendo que o restante permanece na rocha geradora. Deste óleo migrado para a rocha armazenadora é possível extrair no máximo 40% e o restante fica preso entre os interstícios dos grãos.

Outro aspecto importante na geração do petróleo é a temperatura, pois esta é responsável pela maturação dos hidrocarbonetos contidos no interior das rochas. A temperatura ideal para a maturação é entre 60 e 140°C (LEINZ e ESTANISLANDO, 1975). A esta temperatura a rocha que armazena o óleo é chamada de zona madura e entre os componentes dos hidrocarbonetos estão os gases leves como o etano (C_2H_6) e butano (C_4H_{10}), a gasolina, o querosene, hidrocarbonetos pesados e ainda compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio. Quando a temperatura no interior das rochas se encontrar entre 20 e 600°C é dito que a zona é imatura. Mas, se a temperatura for muito elevada, atingindo valores superiores a 1400°C, não se obterá óleo, pois haverá o craqueamento das moléculas dos hidrocarbonetos pesados, restando apenas gás metano.

1.5.2 Composição Química

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

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

- Óleos que possuem 60% de hidrocarbonetos saturados na sua forma bruta, que são chamados de óleos naftênico-parafínicos;
- Óleos com 40-50% de hidrocarbonetos insaturados, conhecidos como óleos aromáticos;

- Óleos com somente 20 - 25% de hidrocarbonetos saturados que representam os óleos pesados que sofreram degradação, isto é, óleos que perderam grande quantidade de seus alcanos.

Aromáticos e hidrocarbonetos nafteno-aromáticos é o segundo grupo mais importante dos constituintes do petróleo. Para 87% dos óleos, a quantidade destes componentes varia de 20 a 45% (em peso) da fração com ponto de ebulição acima de 210°C. Somente 10% dos óleos contém menos do que 20% de aromáticos e apenas 3% dos óleos contém mais do que 45% de aromáticos ou nafteno-aromáticos.

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

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

Na fração asfáltica o petróleo apresenta quantidade mensurável de metais na forma de compostos como as metalo-porfirinas (DICKSON e PETRAKIS, 1972).

1.5.3 Tipos

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

- Parafínico - quando a base é formada predominante por moléculas de tipo $C_n H_{2n+2}$ (alcanos), chegando até 90%;

- Asfáltico - quando predominam os hidrocarbonetos de alto peso molecular e quando craqueados, produzem grande quantidade de óleo combustível e de asfalto (substância resinosa). O resíduo é duro, e em vez de fundir-se, ele cresce, tomando a aparência de coque;
- Naftênico ou cicloparafínico - no caso de predominarem moléculas cíclicas saturadas. Além dos alcanos existem até 15 ou 20% de naftenos. O número de átomos de carbono pode ultrapassar de 30, sendo mais frequentes as moléculas de 5 a 6 carbonos. Tais moléculas caracterizam-se pelo alto ponto de ebulição;
- Aromático - é uma base não muito comum, existe 25 ou 30% de hidrocarbonetos aromáticos (ou benzênicos), onde predominam derivados dos compostos de cadeia insaturada. Embora seja uma base rara, existe em pequena quantidade em quase todos os óleos.

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

1.5.4 Asfaltenos

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

Por definição, asfalteno é a parte insolúvel do petróleo depois da adição de solvente do tipo n-alcano numa proporção em volume de 1(petróleo):40(solvente) (MITRAKIRTLEY *et al.*, 1993). Esta fração do óleo possui uma cor que varia de marrom

escuro a preto, sem ponto de fusão definido. Esta fração é rica em heteroátomos (N e S) e metais, tais como vanádio e níquel (SCOTTI e MONTANARI, 1998).

A estrutura da fração asfáltica tem sido investigada usando muitas técnicas, tais como difração de raios X, ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia no infravermelho (YEN *et al.*, 1962). A fração asfáltica de petróleo é composta por uma distribuição diferenciada de muitas moléculas de complexos aromáticos cercadas e/ou vinculadas a cadeias alifáticas e a heteroátomos. Estas moléculas diferenciam significativamente entre si nas suas características químicas, como peso molecular, aromaticidade, substituição no anel, grupos funcionais, heteroátomos e metais. A figura 1 mostra a estrutura química para asfaltenos.

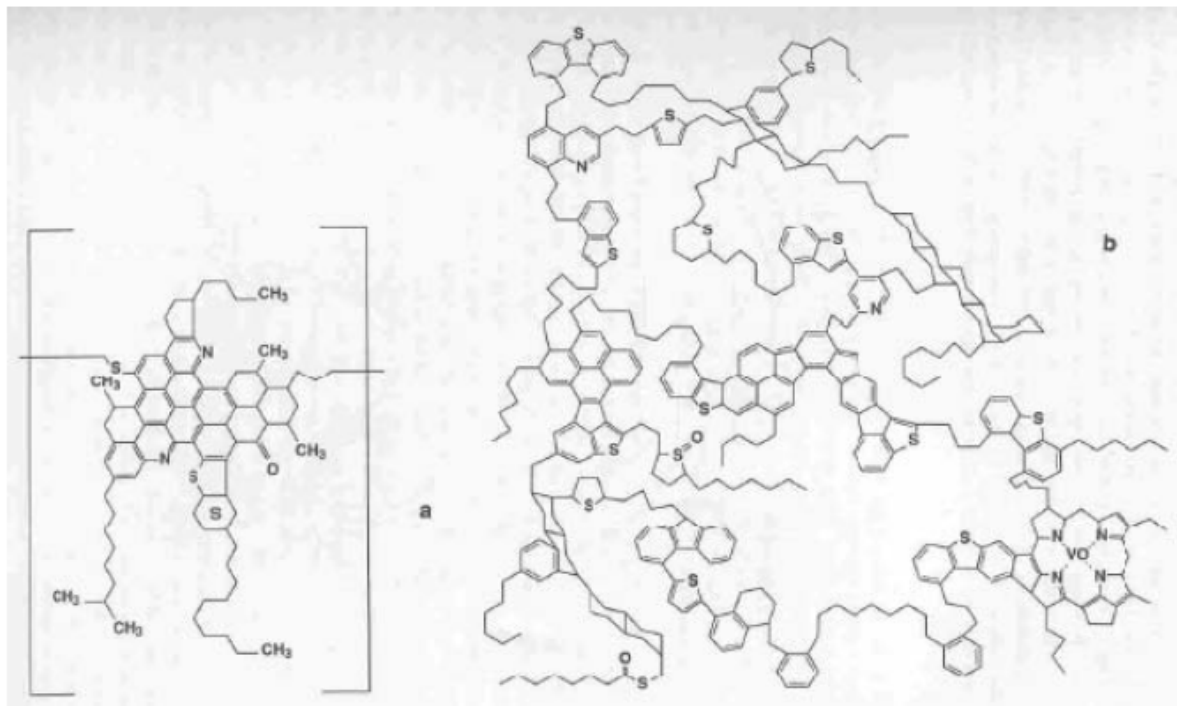


Figura 1 – Estrutura molecular representativa para dois diferentes asfaltenos (MULLINS *et al.*, 1998).

1.6 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

1.6.1 A Técnica de RPE

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ou Ressonância de *Spin* Eletrônico (RSE) é um método físico observado na ressonância de elétrons desemparelhados devido à absorção de microondas em um campo magnético externo. RPE foi descoberta por *Zavoiski* (1945) por meio de transições em sais de íons metálicos e foi desenvolvida após a 2ª Guerra Mundial. Desde que foi descoberta a espectroscopia de RPE desenvolveu-se rapidamente e vem sendo aplicada em um grande número de áreas de pesquisa. Essencialmente, ela forma um ramo da espectroscopia de alta resolução usando frequências na região de microondas (ORTON, 1968). Ela é também considerada uma ferramenta extremamente valiosa em pesquisa de cristais, líquidos, gases, semicondutores, sistemas biológicos, fósseis, etc. Por exemplo, para analisar as estruturas químicas destes sistemas complexos e esclarecer os mecanismos de ligações envolvidos (MALHOTRA *et al.*, 1985).

O fenômeno de RPE pode ser compreendido de forma mais precisa por meio da mecânica quântica, porém, um tratamento semi-clássico apresenta os princípios básicos de RPE com muito boa aproximação. Classicamente um elétron é considerado como uma esfera em rotação ao redor de um núcleo positivamente carregado. A figura 2 a seguir mostra o elétron como uma partícula portadora de carga movendo-se com velocidade \vec{v} numa trajetória circular de raio \vec{r} (órbita de Bohr).

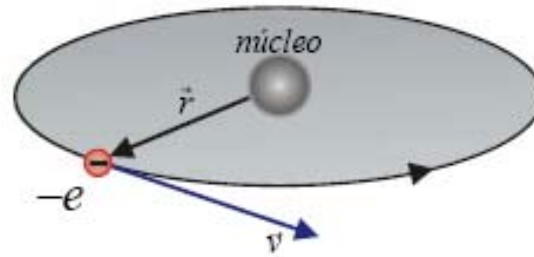


Figura 2 – Elétron girando em torno do núcleo em uma órbita circular (SARTORI, 1990).

Pode-se considerar o sistema orbital do elétron análogo a um anel de corrente de raio r , onde a corrente é a quantidade de cargas que passa por unidade de tempo em um determinado ponto da órbita, ou seja,

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

O elétron faz $\frac{v}{2\pi r}$ rotações por segundo em relação ao ponto em questão de modo então que a corrente é dada pela seguinte expressão:

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

onde a relação e/c é colocada para que a carga seja dada em unidade eletrostática (c é a velocidade da luz cujo valor no vácuo é dado por $2,998 \times 10^8$ m/s). Portanto, o elétron orbitando em torno do núcleo é equivalente a um anel de corrente de intensidade dada pela equação (2) e com sentido indicado na figura 2. Esta corrente produz um campo magnético equivalente, a grandes distâncias da órbita, a um campo produzido por um dipolo magnético localizado em seu centro e orientado perpendicularmente ao seu plano, como pode ser visto na figura 3 a seguir (EISBERG e RESNICK, 1979).

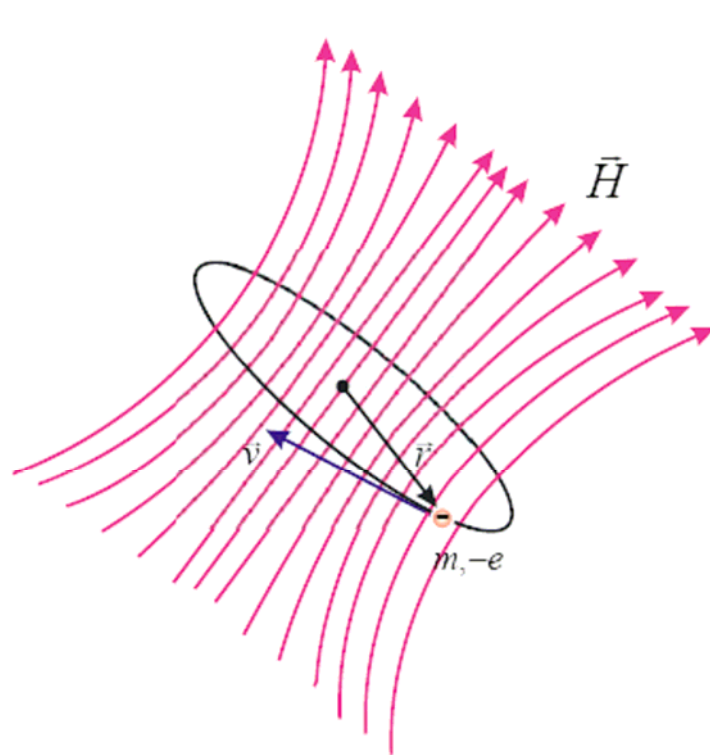


Figura 3 – Campo magnético criado pelo movimento orbital do elétron (EISBERG e RESNICK, 1979).

Para uma corrente i em uma órbita de área A o momento de dipolo magnético orbital $\vec{\mu}$ do dipolo equivalente é dado por:

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

onde

$$|\vec{A}| = \pi r^2 \quad (4)$$

logo,

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

Pode-se relacionar o momento magnético μ associado ao elétron à sua quantidade movimento angular ou momento angular $L = m_e v r$, pela seguinte expressão:

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

O sinal negativo na equação (6) indica que os vetores momento angular e momento magnético estão em sentidos opostos como é mostrado na figura 4 à seguir.

L, r, v, m, e, μ

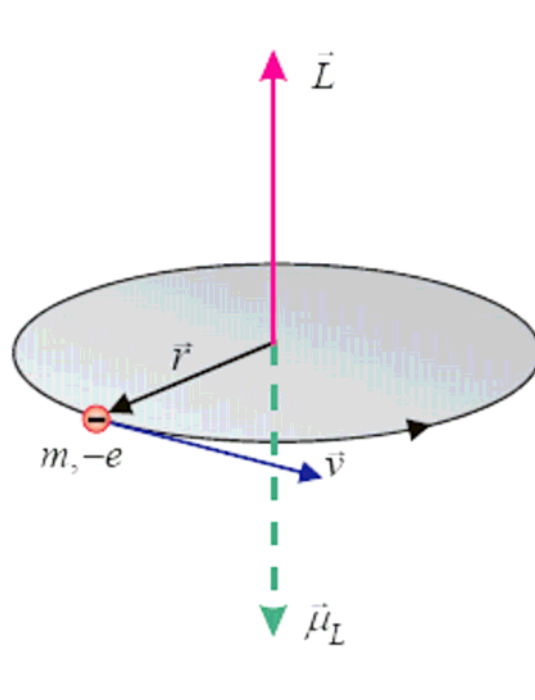


Figura 4 – Relação vetorial entre o momento magnético e momento angular (SARTORI, 1990).

Apesar da equação (6) ter sido obtida para o caso de uma órbita circular ela também é válida para o caso de outras órbitas.

O elétron também possui uma quantidade de movimento angular intrínseco (independente) do seu movimento orbital. Este movimento é denominado

spin e pode ser compreendido como se o elétron girasse continuamente em torno do seu próprio eixo. Quando se mede o momento angular de *spin* S obtemos sempre o mesmo resultado: $S = \frac{\hbar}{2}$, onde \hbar é a constante de Planck dividido por 2π .

O *spin* do elétron é um fenômeno quântico e a este, está associado um momento magnético de *spin* que é dado por:

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

e de módulo dado por:

$$|\vec{\mu}_s| = -\frac{e}{c} \frac{\hbar}{2m_e} \quad (8)$$

Desta forma as equações (6) e (7) podem ser escritas da seguinte maneira:

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

e

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

Nestas equações tem-se,

- β : é magneton de Bohr, definido por $\beta = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 9,2740110 \times 10^{-24} \text{erg/G}$;
- \hbar : é a constante de Planck dividido por 2π ;

• g : é denominado fator espectroscópico ou simplesmente *fator g*. Este é um parâmetro experimental adimensional em que o seu valor é 1 (um) quando se considera o movimento orbital do elétron e seu valor se aproxima de 2 (dois) quando está livre ($g = 2,0023$ para o elétron livre).

Uma outra maneira de se escrever as equações 9 e 10 são:

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

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

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

Para o caso em que o elétron possui momento angular \vec{L} referente ao seu movimento orbital e momento de *spin* \vec{S} , introduzimos o momento angular \vec{J} que é obtido através da soma vetorial:

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

Então por meio das equações 9, 10 e 13 temos que o momento magnético total é dado por:

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

Segundo ORTON em 1968, o fator g neste caso é dado por:

$$g_L = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \quad (15)$$

onde g_L é chamado de fator de Landé.

Considerando-se agora uma amostra contendo átomos que possuam momento magnético $\vec{\mu}_m$ (ORTON,1968), sendo que estes orientados aleatoriamente como pode ser visto na figura 5 a seguir.

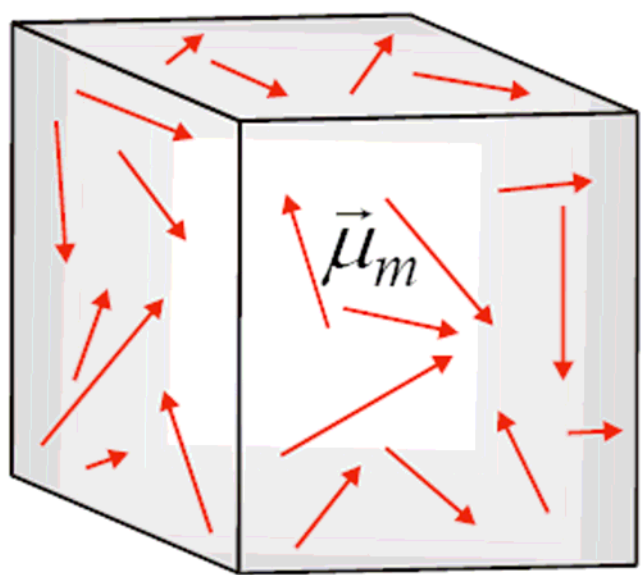


Figura 5 – Orientação ao acaso do momento magnético $\vec{\mu}_m$ (CAMPOS, 2002).

Em um certo instante aplica-se um campo magnético H em uma direção qualquer \hat{k} . O efeito disso é que os momentos magnéticos $\vec{\mu}_m$ tendem a alinhar-se com o campo externo como pode ser visto na figura 6 a seguir.

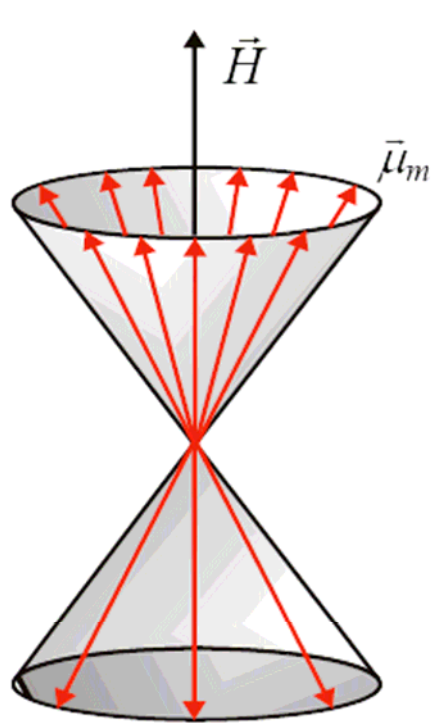


Figura 6 – Momentos magnéticos de *spin* alinhados com \vec{H} (CAMPOS, 2002)

A maioria dos momentos magnéticos $\vec{\mu}_m$ tendem a orientar-se na direção do campo magnético e alguns momentos magnéticos orientam-se na direção oposta ao do campo magnético. Estas duas situações são energeticamente diferentes de modo que os momentos magnéticos $\vec{\mu}_m$ alinhados na direção do campo magnético possuem menor energia e os momentos magnéticos $\vec{\mu}_m$ alinhados na direção contrária ao campo magnético possuem maior energia. Em um material paramagnético, os átomos contêm momentos de dipolo magnético permanentes (EPIFANOV, 1979), associados com o *spin* e com o movimento orbital dos elétrons.

Em substâncias paramagnéticas o momento de dipolo total é diferente de 0 (zero) e na presença de um campo magnético \vec{H} , a direção do momento angular \vec{L} (confira equações 13 e 14) é alterado pela interação entre os vetores $\vec{\mu}_m$ e \vec{H} e expressado em termos de um torque τ dado por:

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

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

Da equação 16 obtêm-se,

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

onde

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

é denominada freqüência de *Larmor* para o movimento de precessão descrito anteriormente, no qual é denominado de Precessão de *Larmor*.

A energia do sistema correspondente a interação entre o momento magnético $\vec{\mu}_m$ e o campo magnético \vec{H} , classicamente é dado por:

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

ou seja,

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

Tem-se que o campo magnético externo H é aplicado em apenas uma direção, por exemplo considere-se a direção dada pelo versor \hat{z} . Logo a equação 20 se reduz a:

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

Fazendo agora $H_z = H_0$, a componente do campo magnético externo \vec{H} na direção \hat{k} fica:

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

Considere como exemplo, uma espécie que possui um elétron desemparelhado (espécie paramagnética) e que o único momento magnético do sistema $\vec{\mu}_m$ é aquele que está associado com o momento de *spin* S em que seu número quântico vale $s = 1/2$. As propriedades magnéticas deste elétron desemparelhado são expressas em termos dos seguintes parâmetros:

- Momento angular de *spin*: $S = \frac{\hbar}{2}$ ($\hbar \Rightarrow$ constante de Planck h dividido por 2π);
- Número quântico de *spin*, s : $s = 1/2$ (para um elétron)
- Número quântico magnético, $m_s = +1/2$ (*spin up*) e $m_s = -1/2$ (*spin down*);
- Magneton de Bohr, β : esta é a unidade básica de um pequeno ímã para um *spin* eletrônico;
- Momento magnético, $\vec{\mu}_m \quad |\vec{\mu}_m| = -g\beta m_s$;
- Fator espectroscópico g : $g = 2,0023$ para um elétron livre.

Na ausência de campo magnético externo \vec{H} a configuração energética do sistema é dita degenerada, ou seja, os elétrons desemparelhados possuem todos a mesma configuração energética E_0 . Quando se aplica um campo magnético externo \vec{H} ao sistema, este remove a degenerescência do sistema e os *spins* se quantificam, ou seja, assumem os valores possíveis, $m_s = +1/2$ (*spin up*) e $m_s = -1/2$ (*spin down*). A

componente na direção \hat{k} do momento angular \vec{S} fica $S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$. As energias permitidas aos diferentes estados de *spin* sob um campo magnético \vec{H} são os resultados do “efeito Zeeman”. A “energia Zeeman” dada pela equação 22:

$$E = -\mu_{mz} H_0 = g\beta H_0 m_S \quad (23)$$

Através da equação 23 e partindo das considerações acima se obtém os dois estados de energia possíveis:

$$E_+ = +\frac{1}{2} g\beta H_0 \quad \text{para} \quad m_S = +\frac{1}{2}$$

e

(24)

$$E_- = -\frac{1}{2} g\beta H_0 \quad \text{para} \quad m_S = -\frac{1}{2}$$

Os dois estados de energia são diferentes e a diferença entre estes estados cresce proporcionalmente ao campo magnético como pode ser visualizado na figura 7 à seguir.

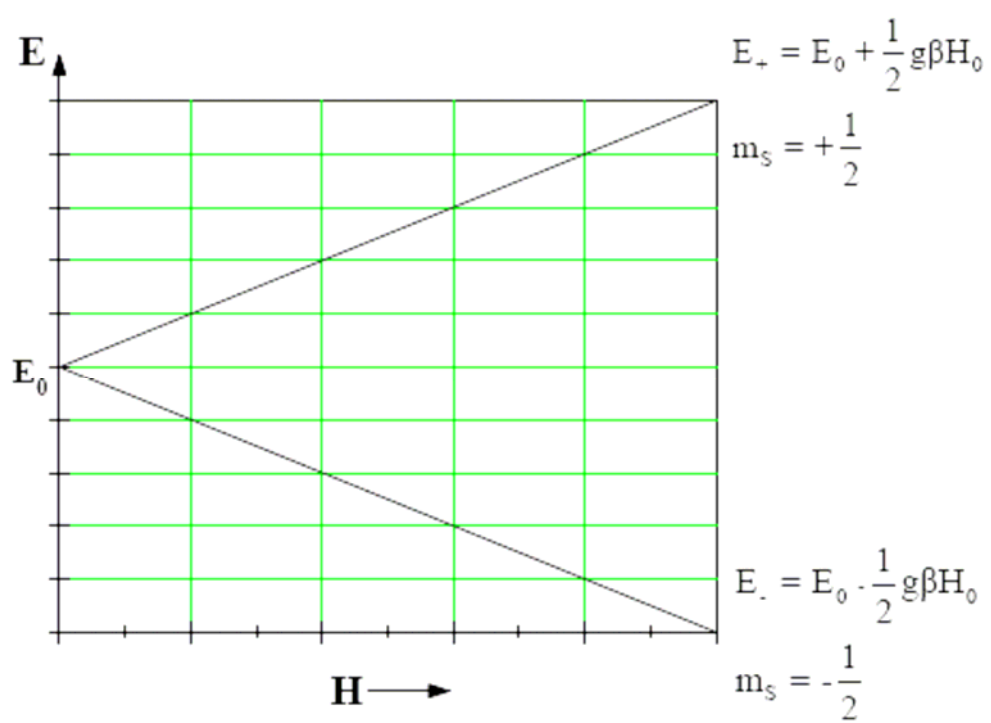


Figura 7 – Efeito do campo magnético sobre a energia do elétron desemparelhado (SARTORI, 1990).

Os dois níveis são chamados de “níveis de Zeeman” e a separação entre eles é proporcional ao campo magnético. A diferença de energia entre os dois níveis é dada por:

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

A ressonância ocorre quando o sistema magnético é excitado através de absorção de microonda incidente de acordo com a seguinte equação:

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

Como pode ser visto na equação 26, a ressonância ocorrerá quando a energia $h\nu$ fornecida ao sistema igualar-se à diferença de energia ΔE . A condição de ressonância dada pela equação 26 esta representada na figura 8 a seguir.

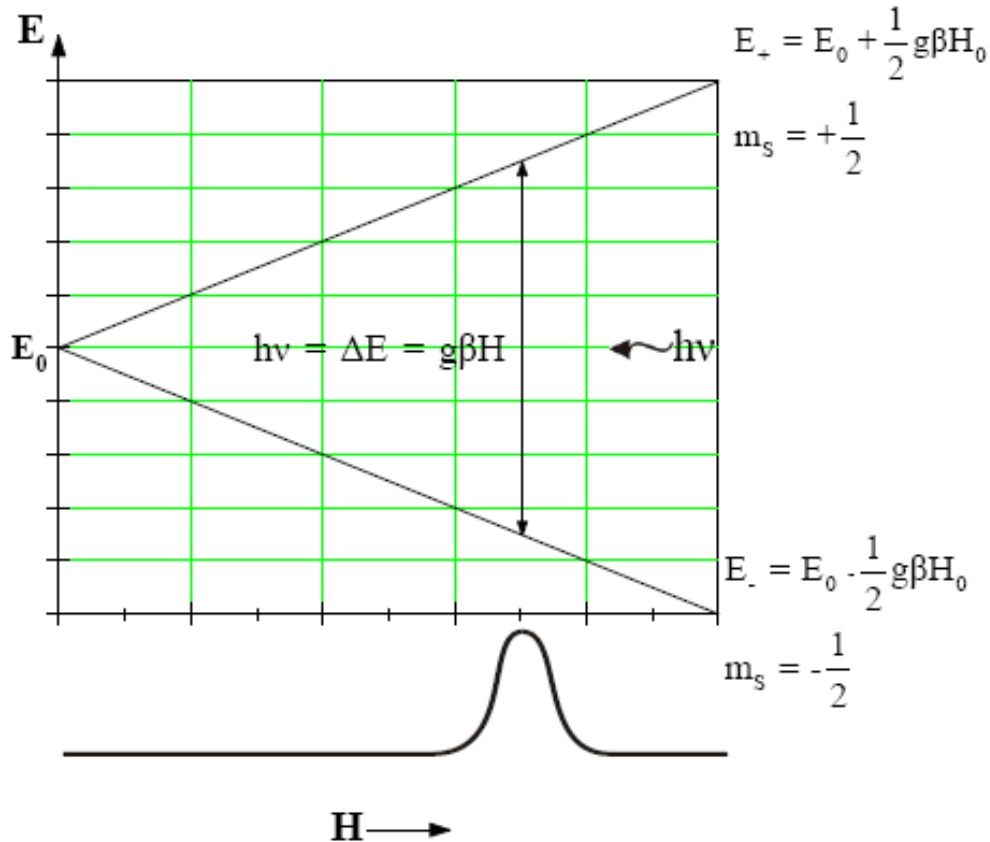


Figura 8 – Representação esquemática da condição de ressonância (ALGER, 1968).

A energia de microonda $h\nu$ induz a transição das populações de elétrons de níveis de energia mais baixos (N^-) para níveis de energia mais altos (N^+). Na maioria dos casos a distribuição dos elétrons entre dois estados de energia é dada pela expressão de *Maxwell-Boltzmann*, na qual a razão entre a populações eletrônicas dos estados de menor energia (N^-) e de maior energia (N^+), sob condições de equilíbrio térmico é dada por:

$$\frac{N^+}{N^-} = e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (27)$$

onde k é a constante de *Boltzmann* e T é a temperatura absoluta (dada em graus *Kelvin*).

A expressão 27 nos dá, por exemplo, uma razão de 0,995 à temperatura ambiente ($\sim 300^\circ\text{K}$) e uma energia de separação correspondente a uma microonda com comprimento de onda $\lambda = 8,6 \text{ mm}$. Por tanto, uma melhor sensibilidade é conseguida se utilizarmos alta frequência de ressonância, ou seja, alto $h\nu$. Também é possível conseguir uma melhor sensibilidade baixando a temperatura. Isto faz com que aumente a diferença populacional entre os estados N^+ e N^- , ocasionando uma maior absorção por parte dos elétrons nos níveis mais populosos (ASSEMHEIN, 1966).

Quando é aplicado um campo de radiação de frequência ν a um sistema de *spins*, as transições podem envolver os seguintes processos (ALGER, 1968):

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

Se o campo de radiação é aumentado de modo que N^+ seja igual a N^- , não haverá absorção efetiva de energia e o sistema de *spin* é dito saturado (ALGER, 1968). Na verdade a saturação das transições ocorre quando a radiação de microonda incidente é suficientemente intensa para promover os elétrons de uma espécie paramagnética de um nível de energia mais baixo (N^-) para um nível de energia mais alto (N^+) a uma taxa mais rápida do que os processos de relaxação possam estabelecer o equilíbrio térmico. Isto causa a redução da intensidade do sinal e da largura da linha efetiva (ASSEMHEIN, 1966).

Quando a radiação do campo é removida, o sistema de *spin* retorna a sua distribuição de equilíbrio térmico a uma taxa que é determinada pela capacidade dos *spins* dissiparem o excesso de energia. A este processo, dá-se o nome de “relaxação”, e este depende do acoplamento entre o sistema de *spin* e a sua vizinhança, ocorrendo normalmente por meio de interações *spin-rede* e *spin-spin*.

A energia fornecida a uma espécie paramagnética na presença de um campo magnético H_0 pode promover elétrons desemparelhados de um nível inferior para um nível superior desde que a equação 26 seja satisfeita. Quando todos os elétrons disponíveis do sistema são promovidos para um nível superior temos que a absorção de energia cessa. Este fenômeno não ocorre devido ao processo de relaxação, pois este permite que o fenômeno (absorção) seja observado continuamente.

Quando elétrons que estão em um nível superior retornam a um estado de menor energia, sendo este estado fundamental ou não, dizemos que o elétron relaxou. Este processo não ocorre de forma instantânea, ou seja, requer um certo tempo que é chamado de tempo de relaxação. Este mecanismo ocorre por meio de dois caminhos:

- 1) Entregando a energia para a vizinhança em um processo que é chamado de interação *spin-rede*, que possui um tempo característico T_1
- 2) Trocando energia entre os outros *spins* do sistema, ou seja, interação *spin-spin*, que também possui um tempo característico T_2 .

Na relaxação *spin-rede* a aplicação de um campo magnético oscilante a uma dada frequência produz transições entre os níveis de energia nas direções *up* e *down*. As transições *up* correspondem a um *quantum* de energia absorvido do campo de radiação. Numa transição *down*, a energia é radiada na forma de um fônon sob um campo radiante (ABRAGAM e BREANEY, 1970). Existem dois tipos de mecanismos de transferência de energia do sistema de *spin* para a vizinhança; o processo direto que esta representado na figura 9 e o processo Raman ou indireto que esta representado na figura 10.

Processo direto

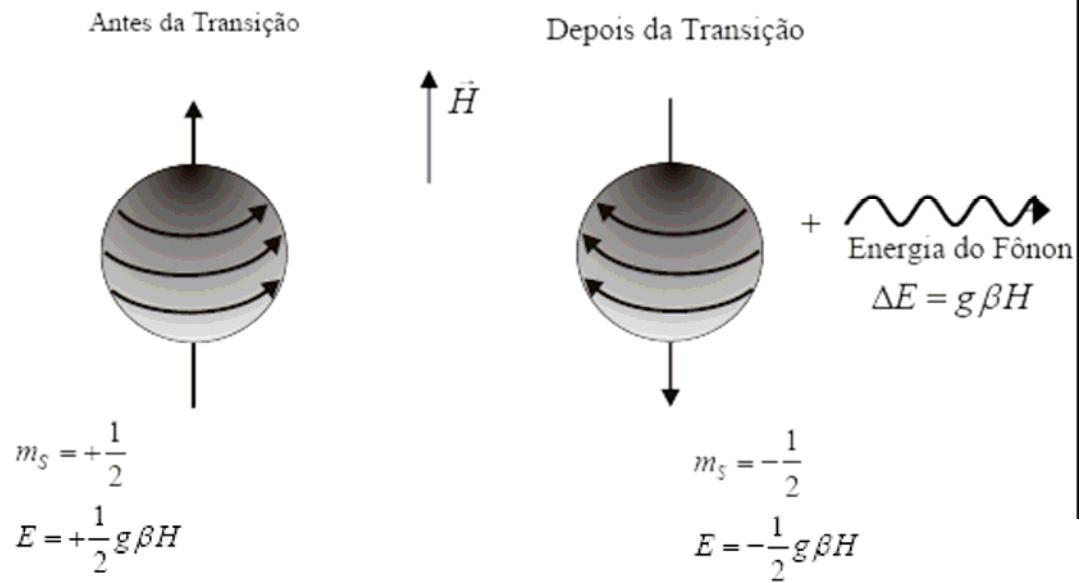


Figura 9 – Relaxação *spin*-rede pelo processo direto (ALGER, 1968).

Processo Raman

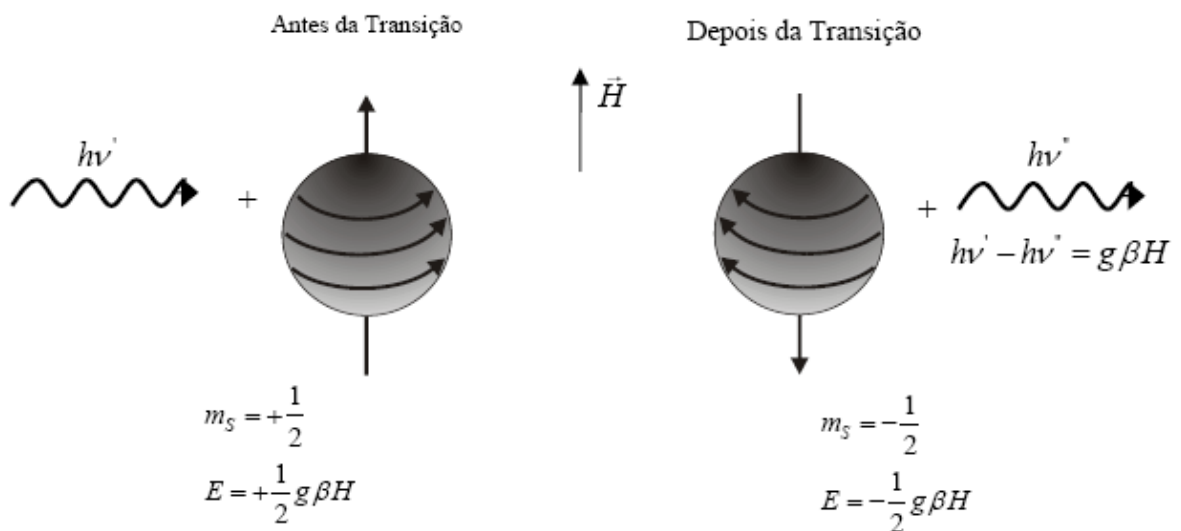


Figura 10 – Relaxação *spin*-rede pelo processo Raman (ALGER, 1968).

No processo direto para o sistema de dois níveis de energia, a relaxação ocorre através de transferência de energia de um único *spin* a um modo vibracional único da rede cristalina, onde ocorre a criação de um fônon de energia $h\nu$, que tem a mesma frequência e também a mesma energia de separação entre os dois níveis (GIORDMAINE *et al*, 1958). Quando a relaxação é dada pelo processo direto, a temperatura e o campo magnético podem ser usados para o estudo ou o controle de T_1 , sendo que este é independente da concentração de *spin*. Em sólidos, T_1 é curto, ou seja, a relaxação é rápida; e nos líquidos a relaxação é relativamente lenta. O tempo de relaxação é muito importante, pois se é muito curto, as linhas do espectro de RPE são muito largas e não são observadas, porém, se T_1 é muito longo, a potência da radiação (sinal de Rádio Frequência) pode ser tão grande que o sinal satura devido às transições induzidas pela radiação, pois ocorrem rapidamente não havendo tempo para que a relaxação seja efetiva.

O processo direto só é importante a baixas temperaturas, inferiores a 4 K. Em temperaturas muito baixas o tempo de relaxação T_1 aumenta, tornando com isso a largura da linha mais estreita, e isso ocasiona um aumento na resolução do espectro de absorção (MCMILLAN, 1975).

Para altas temperaturas o processo indireto ou Raman predomina. O processo Raman consiste na absorção de um fônon de energia $h\nu$ e na emissão em um fóton de energia $h\nu''$. Neste caso a energia é conservada e temos que o processo depende fortemente da temperatura (LOW, 1960).

Na relaxação *spin-spin* um elétron desemparelhado pode interagir com os seus vizinhos, ou seja, possivelmente esta interação ocorre com outro dipolo magnético que esta nas proximidades. Esta interação surge da influência do campo magnético de um íon paramagnético no momento de dipolo do íon vizinho e diminui rapidamente com o aumento da distância entre os átomos. Apesar destas interações não dissiparem energia e não contribuírem diretamente para que o sistema retorne ao estado de equilíbrio, o processo pode trazer um excesso de energia para uma determinada posição do *spin* e propiciar transições para a rede (ALGER, 1968).

1.6.2 Largura e Forma da Linha Espectral

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

As linhas que caracterizam a absorção na espectroscopia de RPE freqüentemente se assemelham de uma função Gaussiana ou de uma função Lorentziana, como pode ser visto nas figuras 11 e 12, ou até mesmo de uma combinação entre as duas funções dependendo do grau de contribuição de quaisquer dos seguintes efeitos:

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

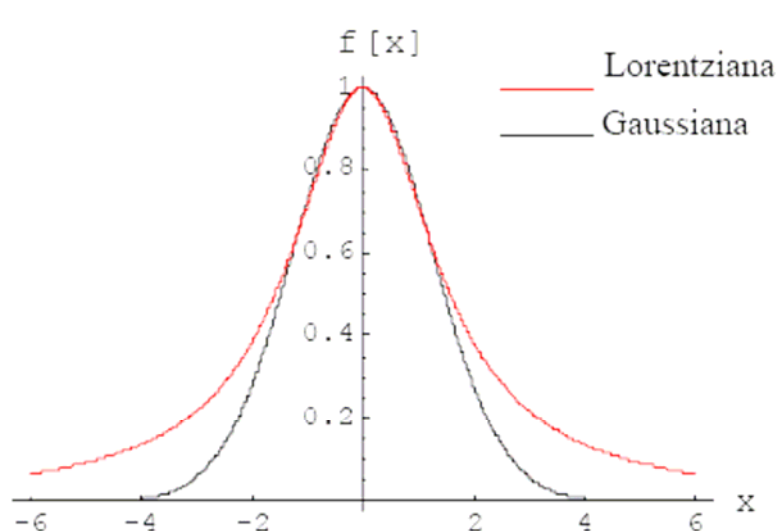


Figura 11 – Representação da curva de absorção Gaussiana e Lorentziana (ORTON, 1968).

Dependendo do sistema de detecção utilizado pelo espectrômetro de RPE, o sinal registrado é a 1ª derivada da curva de absorção, como pode ser visto na figura 12 a seguir.

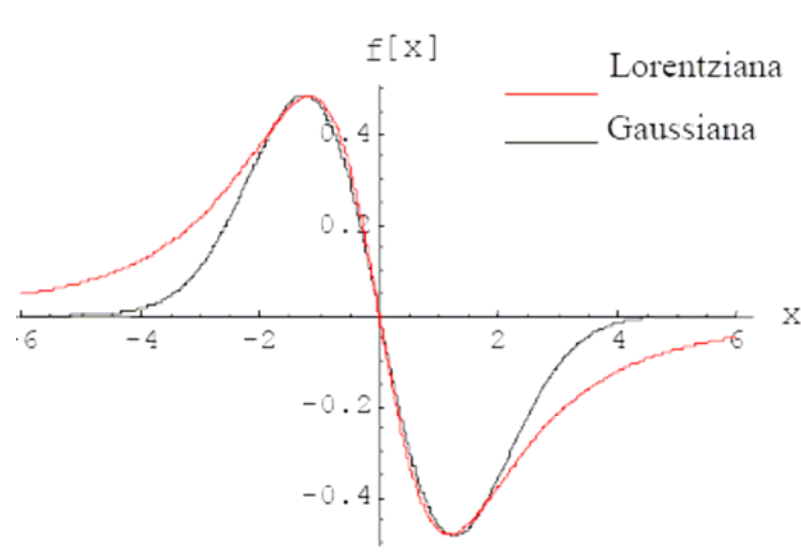


Figura 12 – Primeira derivada da curva de absorção de uma gaussiana e uma lorentziana (ALGER, 1968).

Na figura 13 a seguir pode-se ver, como exemplo, o espectro de RPE da espécie paramagnética *radical livre* em petróleo da Bacia de Campos – RJ.

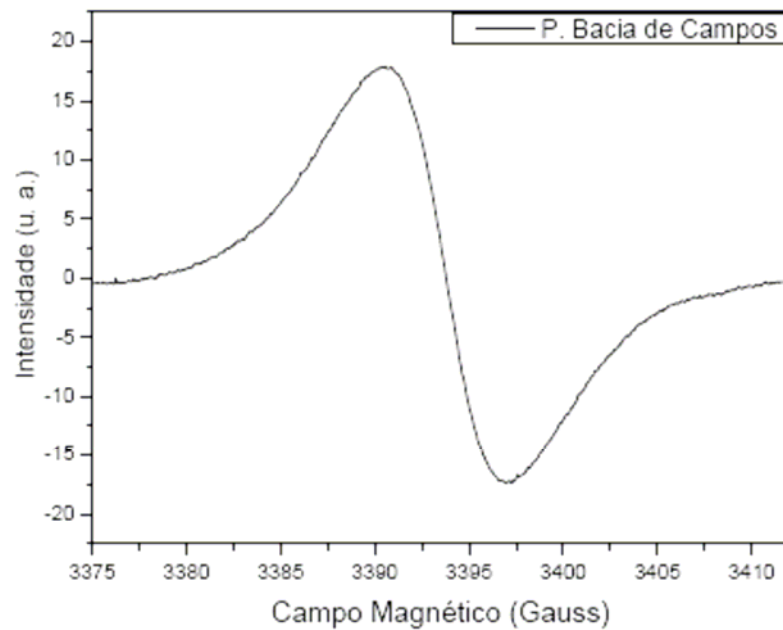


Figura 13 – Espectro de RPE da espécie paramagnética *radical livre* em petróleo da Bacia de Campos – RJ (GUEDES *et al.*, 2003).

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

$$R_s = \frac{\Delta H_{1/2}}{\Delta H_{pp}} \quad (28)$$

Para uma linha na forma Lorentziana temos o valor de $R = 1,72$ e para uma linha na forma Gaussiana temos o valor de $R = 1,18$.

A forma típica da linha de absorção (figura 14) e sua primeira derivada (figura 15), mostra o significado dos parâmetros ΔH_{pp} e $\Delta H_{1/2}$.

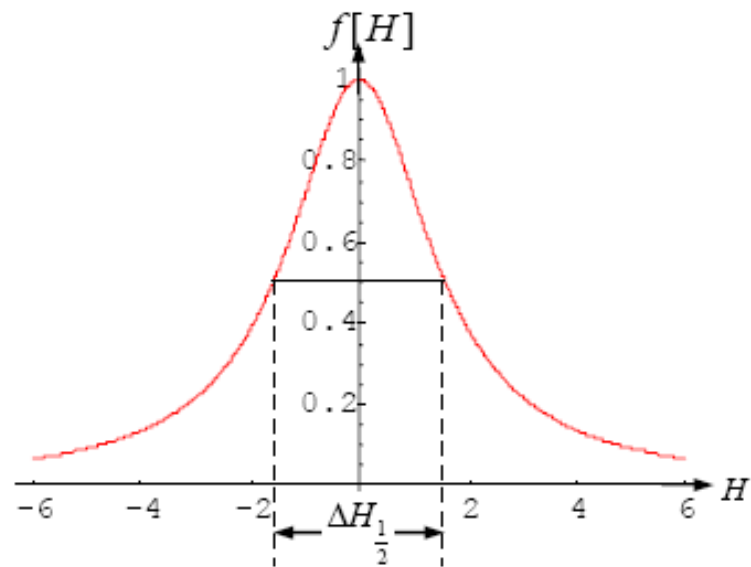


Figura 14 – Representação da linha de absorção e $\Delta H_{1/2}$ no espectro de RPE (SARTORI, 1990).

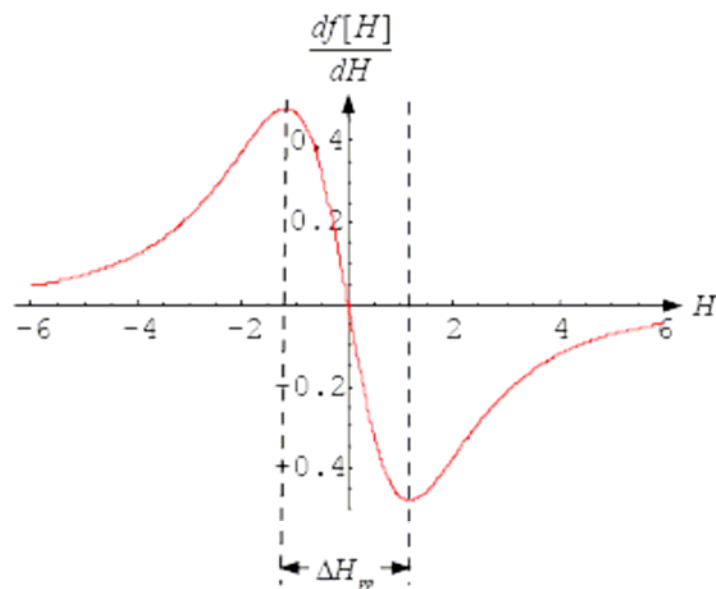


Figura 15 – Representação de ΔH_{pp} e da 1ª derivada da linha de absorção no espectro de RPE (SARTORI, 1990).

A representação toma como variável do eixo horizontal o campo magnético, sendo que a frequência do campo oscilante (campo de microondas) é mantida constante.

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

Em um sistema de *spin* não homogêneo, elétrons individuais se encontram em campos locais diferentes, de maneira que a ressonância não ocorre para todos os *spins* simultaneamente. Se o processo de interação *spin-spin* é lento comparado com a relaxação para a rede, o sistema de *spin* não alcança o equilíbrio térmico e deste modo a curva terá uma forma Gaussiana com $R = 1,18$ (ALGER, 1968).

1.7 ESPECTRÔMETRO DE RPE

O objetivo deste capítulo é apresentar de forma sucinta a composição básica de um espectrômetro de RPE, bem como descrever a função de cada um de seus estágios. Os espectrômetros de modo geral, apresentam a mesma estrutura e também o mesmo princípio de funcionamento, de modo que a abordagem a ser apresentada, mesmo sem detalhes específicos, auxiliará o leitor a obter uma melhor compreensão do equipamento. Este capítulo foi escrito com base em um espectrômetro de RPE *Varian E-109 linha Century*. A maioria dos espectrômetros em uso no Brasil utiliza a válvula Klystron como gerador de microondas.

1.7.1 Estrutura Básica de Um Espectrômetro de RPE

O fundamental para todos os espectrômetros e RPE é a capacidade que este tem para detectar pequenas mudanças da susceptibilidade magnética complexa de uma amostra. Como todas as espectroscopias por absorção os espectrômetros de RPE são constituídos fundamentalmente por uma fonte de radiação, uma célula de absorção que contém a amostra e um detector, como ilustrado na 16 à seguir.

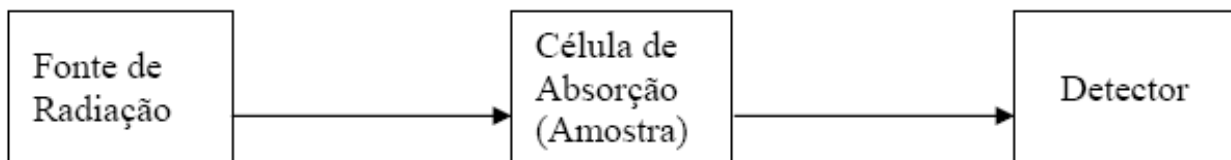


Figura 16 – Representação simplificada de um espectrômetro de absorção (ASSEMHEIN, 1966).

Na maioria dos espectrômetros de RPE em operação, a fonte de radiação é um oscilador de microondas com válvula Klystron. Esta válvula requer como fonte de alimentação uma tensão de corrente contínua de valor relativamente alto, que pode ser sintonizada eletronicamente para uma pequena faixa de radiação ou manualmente sobre faixas maiores. A transmissão da radiação de microondas é feita através de guias de onda com seções retangulares cujas dimensões são da ordem do comprimento de onda da microonda utilizada (emitida pelo Klystron). Para espectrômetros operando na banda X, faixa onde se faz a maioria dos experimentos em RPE, onde o Klystron emite microondas a uma frequência de 9,75 GHz e comprimento de onda de 0,03 m, faz-se necessário a utilização de uma guia de ondas com dimensões da ordem do comprimento de onda, ou seja, 0,03 m (SARTORI, 1990). Os experimentos de RPE podem ser ainda realizados nas bandas L, S, Q e W, cujas

freqüências emitidas pela válvula Klystron são da ordem de 1,1, 3,0, 34,0 e 94,0 GHz respectivamente.

A célula de absorção consiste em uma cavidade ressonante onde a radiação de microonda se concentra sobre a amostra em questão. A cavidade ressonante é uma caixa, que assim como a guia de ondas é fabricada com metal de alta condutividade que também deve ter dimensões comparáveis ao comprimento de onda da microonda utilizada. Esta se localiza entre as peças polares de um eletroímã. Tal dispositivo é capaz de sustentar e também amplificar as oscilações de microondas por meio de múltiplas reflexões das microondas em suas paredes, pelo qual forma-se um padrão de interferência (mantendo a mesma configuração) que incide sobre a amostra (POOLE, 1983). A quantidade de radiação que penetra a cavidade pode ser controlada por meio de pequenas aberturas variáveis denominadas íris. Estas se localizam na parede que liga o guia de ondas propriamente dito à cavidade. A cavidade ressonante pode ser considerada como sendo uma extensão do guia de ondas (SARTORI, 1990).

A detecção do sinal de RPE se dá por meio de um diodo semiconductor sensível às freqüências de microondas o qual possui uma saída para um osciloscópio, de modo que a intensidade da radiação de microonda incidente sobre o diodo é determinada pela corrente retificada (corrigida) no mesmo. Na figura 17 à seguir é mostrada uma representação esquemática de um espectrômetro de RPE (SARTORI, 1990).

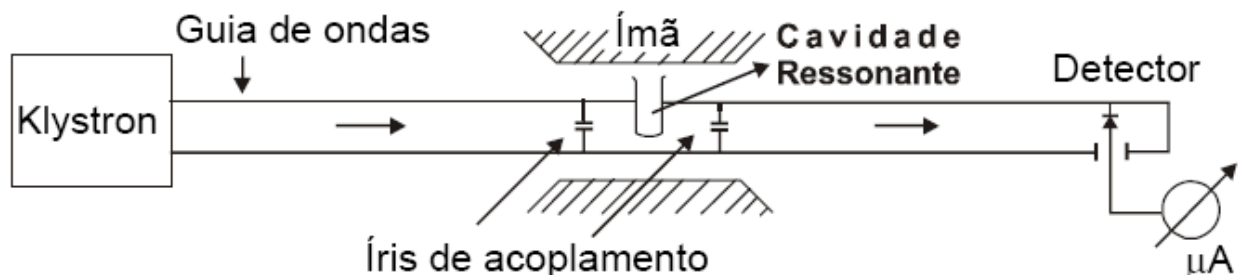


Figura 17 – Representação simplificada de um espectrômetro de absorção de RPE (SARTORI, 1990).

Para que a condição de ressonância seja atingida, deve-se variar a frequência de microondas mantendo-se o campo magnético estático ou variar o campo magnético mantendo-se a frequência de microondas estática (ASSEMHEIN, 1966). A dificuldade em se variar a frequência do oscilador de microondas em uma faixa razoavelmente larga e o fato de que este e a cavidade ressonante devem estar sintonizadas para que a condição de ressonância seja atingida, torna-se mais fácil variar o campo magnético do que a frequência de microondas (SARTORI, 1990).

Descreveu-se até aqui a configuração básica de um espectrômetro de RPE em que a radiação de microondas provenientes do Klystron é transmitida diretamente à amostra que se deseja investigar. Apesar dos fundamentos serem os mesmos, os espectrômetros de RPE utilizados na prática diferem do modelo simples apresentado na figura 17 acima em alguns aspectos. Em primeiro lugar, um sistema mais sensível é empregado por meio da modulação do campo magnético, o que permite uma melhor amplificação do sinal e detecção sensível à fase com grande vantagem na relação sinal-ruído. Em segundo lugar, é empregada uma geometria diferente para o sistema de guia de ondas, onde o sinal detectado é obtido por reflexão das microondas na cavidade (SARTORI, 1990) e não por transmissão como representado na figura 17 acima. Isto é devido ao fato de que a melhor sensibilidade teórica obtida em um sistema de medidas por transmissão, é menor do que a metade da sensibilidade em um sistema de medidas por reflexão (ASSEIMHEIN, 1966).

As figuras 18 e 19 a seguir mostram o quadro esquemático do espectrômetro de RPE utilizado neste trabalho bem como a foto do mesmo, registrada no grupo de Biofísica Molecular “Sérgio Mascarenhas”, situado no Instituto de Física da USP em São Carlos:

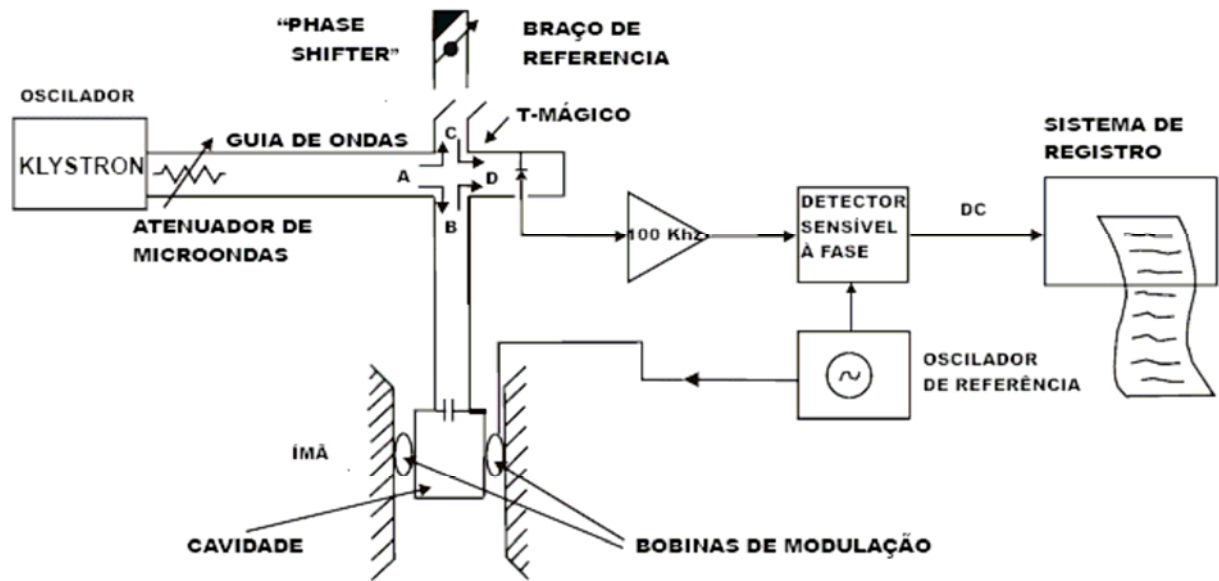


Figura 18 – Configuração básica de um espectrômetro de RPE (SARTORI, 1990).



Figura 19 – Foto do espectrômetro de RPE utilizado para obtenção dos dados contidos neste trabalho

1.7.2 Produção e Estabilização do Campo Magnético

O campo magnético é produzido por eletroímãs; estes são capazes de gerar campo magnético suficientemente homogêneo sobre a amostra. É possível varrer linearmente o campo magnético desde zero a alguns milhares de Gauss, por meio do acréscimo de corrente elétrica nas bobinas do eletroímã. Isto pode ser feito por meio de um *loop* de realimentação como sistema de controle eletrônico de corrente, no qual controla a voltagem de saída da fonte do eletroímã e assegura um fornecimento estável da unidade de controle de corrente. O campo magnético deve ser homogêneo no espaço da amostra e também constante no tempo. Esta homogeneidade é obtida através de peças polares convenientemente adaptadas para cada aplicação e também por meio de fluxo contínuo de água dentro das bobinas de corrente. Este procedimento é para que não ocorra inomogeneidade no campo magnético devido ao aquecimento nas bobinas.

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

1.7.3 Gerador de Microondas

Klystrons são empregados como geradores de potencia de microondas em um range de frequências que vai de 500 a 95000 MHz. Alguns são feitos para produzir potencia de onda contínua acima de 25 KW, e outros para fornecer potência pulsada acima de 10^4 W, porém, em espectrômetros de ressonância paramagnética eletrônica o klystron fornece menos de 1 W de saída de onda contínua. Klystrons são

mais usados em ressonância paramagnética eletrônica do que outros geradores de microondas.

A válvula osciladora Klystron consta de um cátodo aquecido por corrente contínua, um ânodo e um eletrodo refletor. O ânodo é uma cavidade adjacente a uma espécie de jaula, cujas paredes em frente ao cátodo e ao refletor são grades metálicas. Esta cavidade é formada pelo corpo principal da válvula de modo que o ânodo fica ao potencial de terra. Lateralmente, o ânodo termina em uma janela de material isolante que esta acoplada ao guia de onda. As dimensões da cavidade determinam o comprimento de onda da freqüência fundamental.

Por meio de um parafuso de sintonia, a freqüência de oscilação da válvula Klystron pode ser modificada, de modo a tornar a freqüência de oscilação e a freqüência de ressonância da cavidade em sintonia. O princípio de funcionamento e características de uma válvula Klystron pode ser encontrado com maiores detalhes em POOLE (1983).

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

Para que o sistema CAF funcione bem, há a necessidade de que o oscilador de microondas opere na mesma freqüência que a ressonância da cavidade. Isto implica que o sistema não deve operar livremente, pois, tanto o oscilador como a cavidade estão sujeitos a variações. Para se contornar este problema faz-se com que a sintonia da cavidade acompanhe os desvios do oscilador ou com que a freqüência do oscilador seja ajustada para que a cavidade permaneça sintonizada (POUND, 1974).

1.7.4 Guia de Onda

No sistema apresentado para um espectrômetro de RPE (figura 18) a potência de microondas gerada pela válvula Klystron segue por meio de guia de ondas até uma estrutura de guias de onda denominada *Híbrido-T* ou *T-Mágico*.

Neste dispositivo a potência incidente na sua entrada A é dividida entre o braço B, que segue para a cavidade, e o braço de referência C. A potência refletida destes dois braços dirige-se para o detector ao final do braço D. Quando o sistema está fora da condição de ressonância a microonda refletida pelo braço de referência é ajustada de modo que sua amplitude seja igual à microonda refletida pela cavidade, porém com fase oposta. Deste modo, as microondas provenientes do braço de referência e da cavidade interferem-se destrutivamente enviando potência zero ao diodo detector (ASSEIMHEIN, 1966). A figura 20 a seguir mostra ilustra o *T-Mágico*.

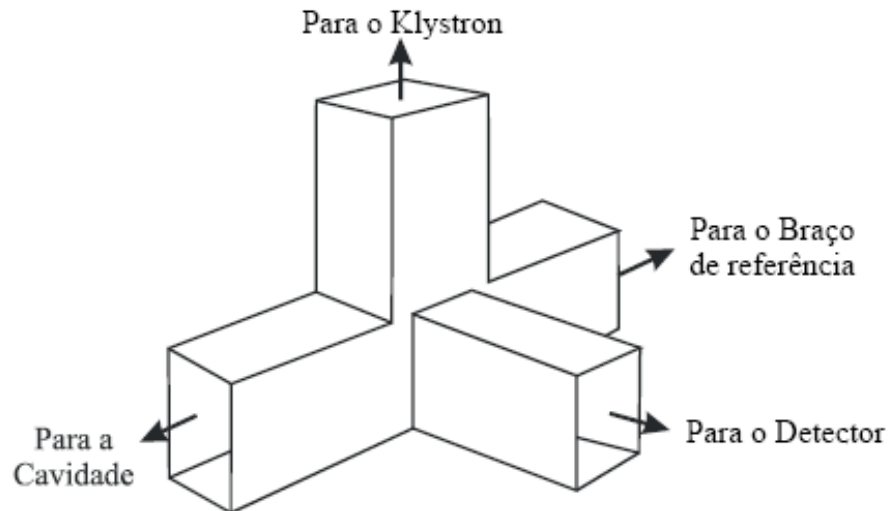


Figura 20 – Representação do *T-Mágico* (SARTORI, 1990)

Quando a amostra presente na cavidade entra em ressonância, por efeito do campo magnético estático homogêneo e do campo de microondas, aumenta a

absorção no braço B destruindo o equilíbrio e enviando potência ao braço D que é sentida no detector (PAKE, 1962).

Em um espectrômetro de RPE, o *T-Mágico* está ligado à válvula Klystron através de um isolador e um atenuador. O isolador é um dispositivo de ferrita, onde os sinais de microondas encontram baixa atenuação quando circulam no sentido klystron-cavidade e alta atenuação quando circulam em sentido contrário, assim, os sinais refletidos pela cavidade são impedidos de retornar ao Klystron, o que poderia causar instabilidade nas oscilações e danos ao mesmo. O atenuador consiste de uma peça de material dielétrico de superfície condutora que se introduz no guia de onda para absorver a fração da potência gerada pela válvula Klystron.

1.7.5 Cavidade Ressonante

As exigências fundamentais para o bom desempenho de uma cavidade ressonante é a sintonia da cavidade na mesma frequência do oscilador (Klystron) e que esta esteja situada na posição onde o campo magnético gerado pelo eletroímã seja o mais homogêneo possível. Dentro da cavidade a amostra deve estar inserida na região de máximo campo magnético da microonda (ORTON, 1968), e ainda deve-se certificar que não existam na cavidade materiais de forte absorção dielétrica na região de campo elétrico da microonda em questão, ou seja, materiais com perdas dielétricas (água por exemplo).

Os formatos mais comuns de cavidades encontradas nos espectrômetros comerciais são as retangulares e as cilíndricas como pode ser visto na figura 21 à seguir.

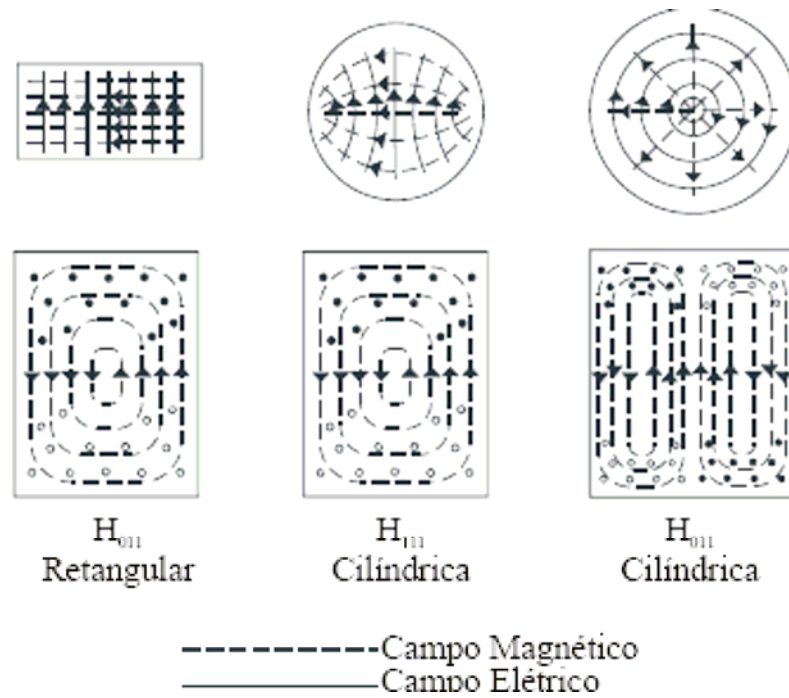


Figura 21 – Campos magnéticos e elétricos das cavidades ressonantes (SARTORI, 1990)

O esboço da configuração de linhas estacionárias de campo elétrico e magnético em uma cavidade retangular é apresentada na figura 22 a seguir (SARTORI, 1990).

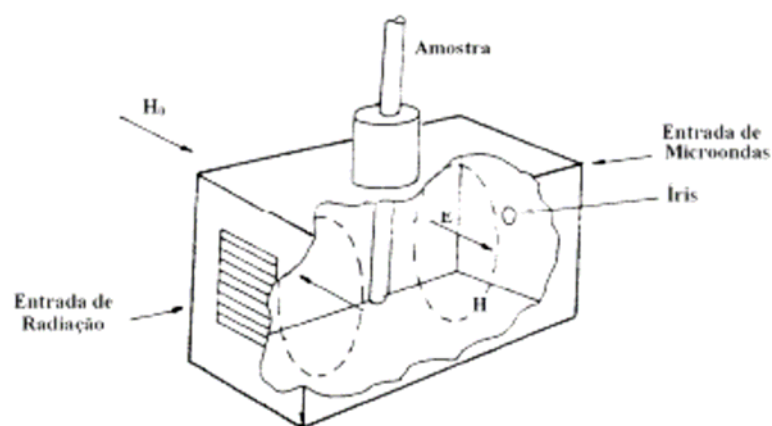


Figura 22 – Esboço de uma cavidade retangular (SARTORI, 1990)

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

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

Nos espectrômetros de RPE o oscilador pode ser submetido a duas situações: sintonia e operação. Na condição de sintonia um sinal variável é aplicado ao refletor da válvula Klystron de forma a produzir uma varredura de tensão e conseqüentemente de freqüência, de forma que o modo de operação do oscilador pode ser visto na tela de um osciloscópio. A forma da figura obtida no osciloscópio é importante para um perfeito ajuste de sintonia da cavidade ressonante com o Klystron, essa seqüência de operações para a sintonia da cavidade e ajuste de acoplamento através da observação do modo klystron no osciloscópio é mostrado na figura 23 a seguir.

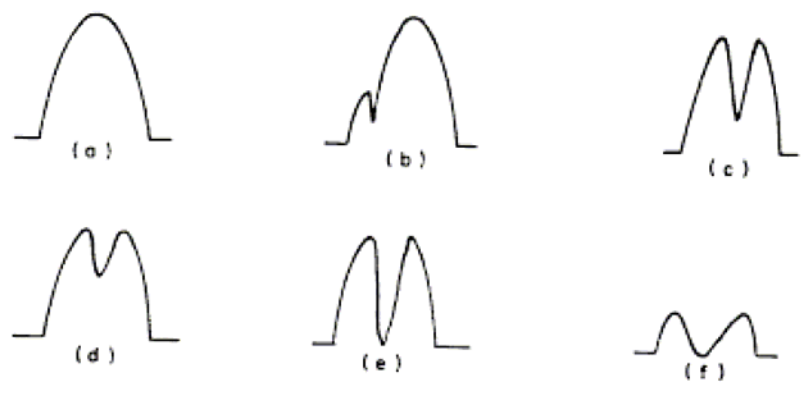


Figura 23 – Seqüências de ajustes de sintonia e acoplamento (SARTORI, 1990)

A explicação da figura 23 é dada à seguir:

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

1.7.6 Modulação de Campo e Sistema de Detecção

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

O detector usado neste sistema é um sensível à fase (*Phase - Sensitive Detector*- PSD), também chamado de detector coerente ou amplificador *lock in*. O detector sensível à fase opera através da comparação do sinal vindo do detector da ponte de microondas, tomando como referencia a frequência de 100 kHz das bobinas de modulação. O oscilador que produz a referência de 100 kHz é preparado de forma que sua saída possa sofrer um ajuste de fase de modo a tornar o sinal observado mais intenso. Como o sinal de modulação, o campo que efetivamente é aplicado à amostra dispõem de uma componente constante e uma componente alternada na frequência de modulação (100 kHz), ou seja:

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

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

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

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

O resultado disso é que a modulação resultante é transformada em modulação do sinal de microonda, sendo observada como modulação da absorção da amostra, conforme mostra a figura 24 a seguir (POOLE, 1983).

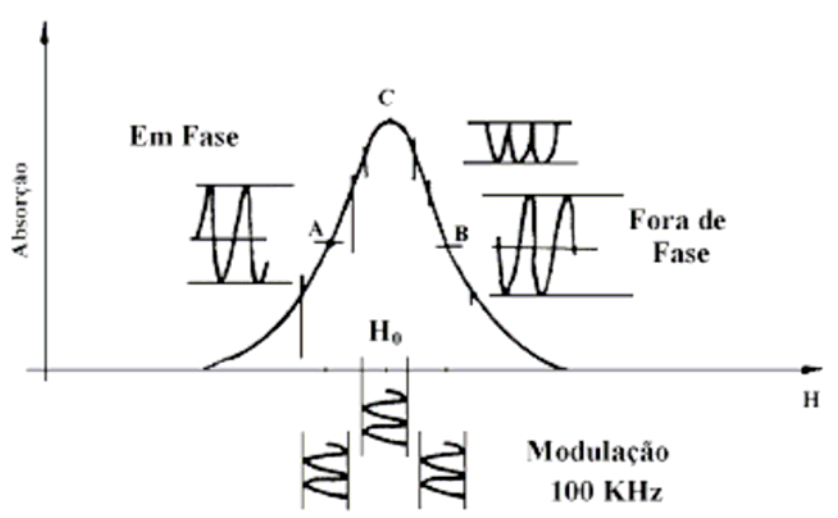


Figura 24 – Representação da modulação de campo na curva de absorção (SARTORI,1990)

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

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

1.7.7 Amplitude de Modulação na Largura de Linha

A saída do detector sensível à fase é capaz de identificar o sinal da 1ª derivada da curva de absorção, sendo esta uma característica própria deste tipo de detector.

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

Porém, se a amplitude de modulação não for menor do que à largura da linha, pode ocorrer a distorção na forma de linha observada, como por exemplo, o alargamento de linha mostrado na figura 25 a seguir (KNOWLES *et al*, 1976), porém o ajuste da amplitude de modulação deve ser feita de forma a acarretar aumentos proporcionais na amplitude do sinal detector sem ocorrer deformações na forma da linha observada. A amplitude de modulação não pode ser muito pequena para não comprometer a relação sinal-ruído.

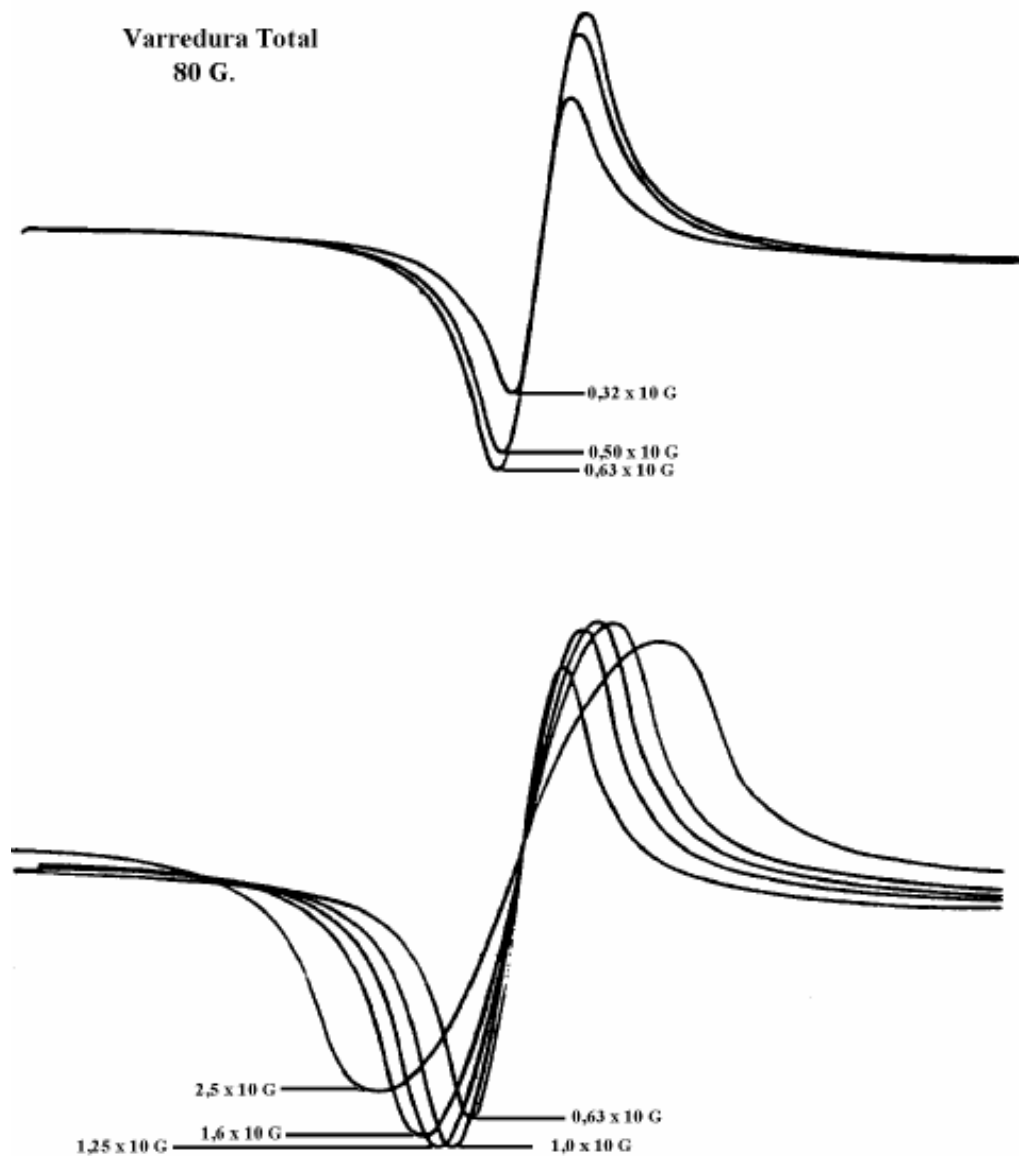


Figura 25 – Efeito do aumento da amplitude de modulação (SARTORI, 1990)

1.7.8 Constante de Tempo e Relação Sinal- Ruído

A maioria dos espectrômetros de RPE possuem detectores sensíveis à fase com filtro e com constante tempo variável. Esta constante é uma medida do tempo

de resposta do PSD (*Phase Sensitive Detector*), às variações do sinal de entrada. Isto permite que transições muito rápidas do sinal de entrada, que em geral são ruídos superpostos ao sinal, possam ser suavizadas. Este recurso pode ser utilizado para melhorar a relação sinal – ruído de um espectro de RPE, como mostra a figura 26 a seguir:

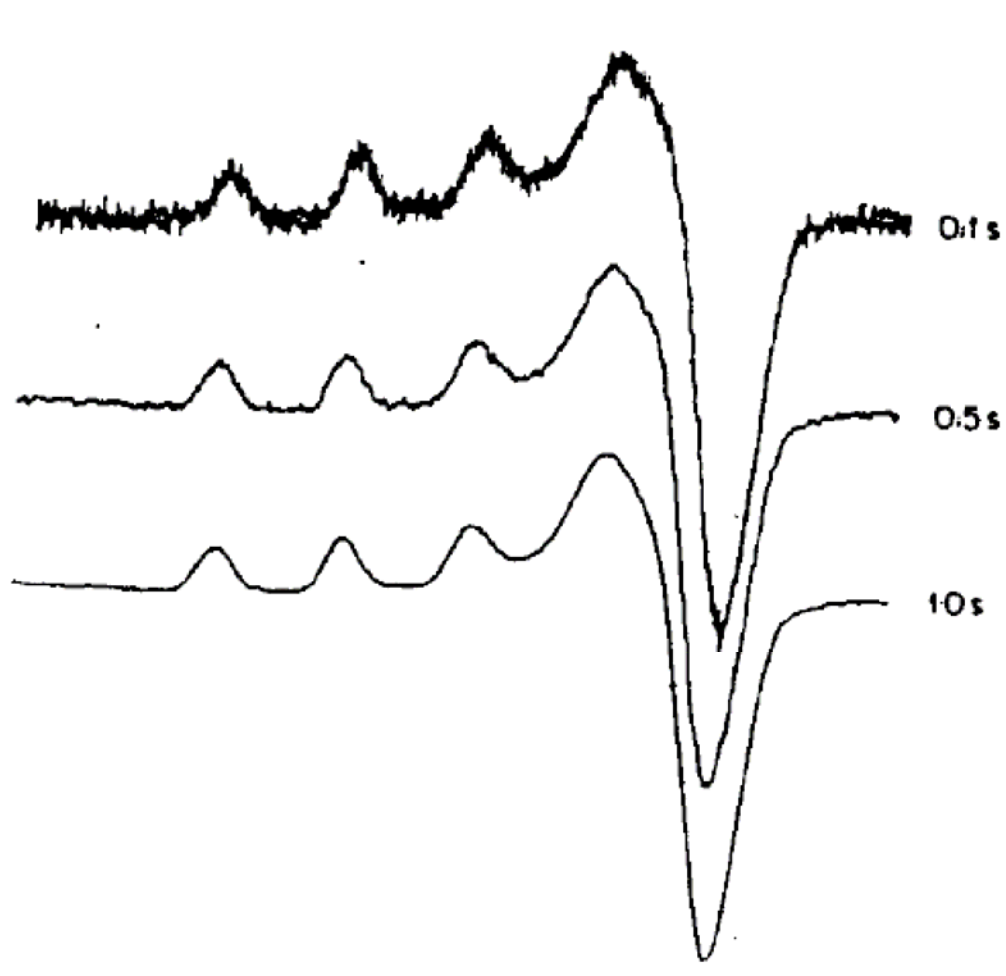


Figura 26 – Relação Sinal-Ruído para diferentes constantes de tempo (SARTORI, 1990)

A constante de tempo também deve ser convenientemente escolhida para não distorcer o sinal de RPE observado. Na figura 27 a seguir são mostradas duas situações onde se varia a constante de tempo e a varredura do campo magnético é

mantida fixa, e na outra situação a constante de tempo é fixada e varia-se o tempo de varredura do campo magnético.

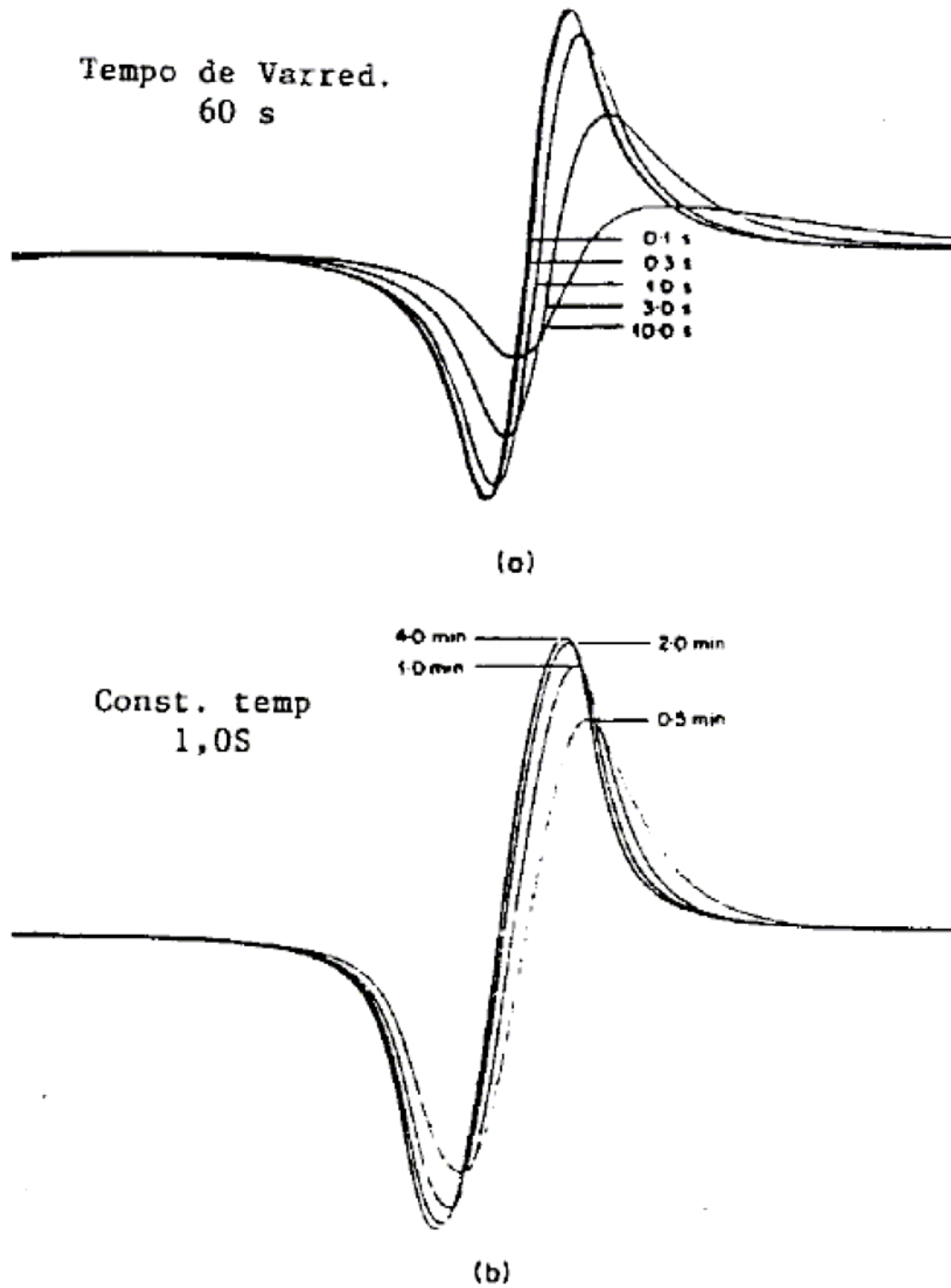


Figura 27 – Efeito da variação da constante de tempo e do tempo de varredura em sinais de RPE (SARTORI, 1990)

Podemos observar da figura anterior que os dois efeitos (constante de tempo e varredura do campo) são complementares. Ou seja, para se obter uma forma de linha não distorcida, a constante de tempo deve ser muito menor que o tempo gasto para se varrer o espectro. Logo, existe um compromisso entre estes dois parâmetros que devem ser adequadamente combinados para que a resposta seja otimizada sem distorções no espectro obtido (SARTORI, 1990).

1.7.9 Sistema de Registro

A saída DC do detetor sensível à fase é aplicada a um microcomputador que traça o espectro à medida que o campo magnético é varrido. Todos os espectrômetros possuem também um osciloscópio que auxilia na visualização do espectro e no procedimento de sintonia do Klystron e da cavidade.

Quando a chave da ponte de microondas é colocada na posição “Tune” (sintonia) um sinal de baixa frequência (em geral com forma dente-de-serra) modula o refletor do Klystron e ao mesmo tempo é aplicada ao sistema de reflexão horizontal do osciloscópio enquanto que a entrada vertical é alimentada pelo sinal retificado pelo diodo da ponte de microondas. Desta forma, na tela do osciloscópio pode ser visto o modo do Klystron e a absorção (deep) da cavidade como mostra a figura 23.

1.8 RPE DE RADICAL LIVRE

Os radicais livres são espécies químicas que apresentam um elétron desemparelhado, assim, são detectáveis pela técnica espectroscópica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). O elétron desemparelhado favorece a recepção de outras moléculas, tornando os radicais extremamente reativos (inclusive com moléculas orgânicas) e altamente instáveis, capazes de grandes alterações químicas em tempo

muito curto. Também possuem vida média de milésimos de segundo, podendo tornar-se estáveis após as reações.

No estudo por RPE de radicais livres, muitas informações podem ser obtidas em relação a sua estrutura e natureza. A estrutura hiperfina é uma característica particular do grupo químico que forma o radical livre e também do grupo químico no qual o elétron livre está orbitando (ASSEINHEIM, 1966).

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

O espectro de RPE observado em carvão e óleo cru, sempre inclui uma transição com fator espectroscópico ($g \sim 2,0$), descrito pela presença de radicais livres orgânicos (MALHOTRA e BUCKMASTER, 1985).

A ressonância de radical livre em carvão é devido a monoradicais que obedecem a lei de Curie-Weiss (RETCOFTSKY *et al.*, 1981), enquanto que em asfaltenos de petróleo, as propriedades magnéticas são mais complexas. MALHOTRA e GRAHAM em 1983 mostraram que, em asfaltenos existe a interação de troca isotrópica entre mono-radicais e heteroátomos localizados em sítios alternados dos asfaltenos. Esta interação de troca resulta em um único estado fundamental e estado excitado tripleto. Assim, a ressonância observada em asfaltenos é devido à superposição de ressonâncias devido a monoradicais e acoplamento de troca de *spins* (MALHOTRA e BUCKMASTER, 1985).

A natureza dos radicais livres presentes em asfaltenos foi sugerida por comparação utilizando-se compostos puros (YEN *et al.*, 1962). Demonstrou-se que os valores do parâmetro g (fator espectroscópico) para os radicais em asfaltenos correspondem a certos tipos de radicais neutros de carbono e nitrogênio. Radicais de enxofre possuem valores de $g \sim 2,0080$, e são maiores do que os encontrados normalmente em asfaltenos (BIELSKI e GEBICKI, 1967). No entanto, não é possível definir com precisão a natureza química de radicais em asfaltenos, mas nota-se os diferentes heteroátomos no sistema π deslocalizado. Em um sistema π deslocalizado, o elétron desemparelhado percorre átomos diferentes de modo que o aumento na quantidade de heteroátomos provoca aumento no valor de g .

A natureza molecular dos radicais livres é muito pouco conhecida, e isto deve-se a multiplicidade de sua estrutura molecular que causa o aparecimento de um único sinal de RPE não resolvido, com largura de linha ΔH entre 4-6 Gauss. Em asfaltenos de petróleo, a aromaticidade e os diferentes graus de substituição sobrepõem seus efeitos sobre a largura e a forma de linha do radical, como também a variedade de *spins* podem contribuir para o alargamento do sinal de RPE do radical por interação dipolar (SCOTTI e MONTANARI, 1998).

Para o caso mais simples, de um elétron desemparelhado estabilizado por RPE, a hamiltoniana de spin deste elétron é dado por (ASSEMHEIN, 1966):

$$h\nu = g\beta H \quad (32)$$

onde,

h – é a constante de Planck, cujo valor é $h = 6,63 \times 10^{-37}$ erg. s.

β – é o magnéton de Bohr, cujo valor é $9,274 \times 10^{-21}$ erg/gauss.

H – Campo magnético externo.

g – fator espectroscópico, que neste caso é isotrópico;

2 OBJETIVO

Caracterizar e quantificar radicais livres orgânicos em óleos de origem fóssil (petróleo, óleo de xisto e óleo lubrificante) e biocombustíveis (biodiesel e bioóleo) através de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Não houve a intenção de propor estruturas químicas na vizinhança do elétron desemparelhado para estes óleos.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram analisadas por RPE amostras de vários tipos de petróleo, óleo de xisto, óleos lubrificantes, biodiesel e bioóleos.

As amostras (PBC1, PBC2, PBC3, PBC4 e PBC5) de petróleo foram fornecidas pela PETROBRAS e têm origem em cinco poços localizados na Bacia de Campos - RJ. Também foi analisada uma amostra (PM3) contendo uma mistura de petróleo utilizado em linha de refino.

O óleo de Xisto (OX) também foi fornecido pela PETROBRAS.

Os óleos lubrificantes para motores a gasolina (OLG) e para motores a diesel (OLD) foram cedidos pela prefeitura do campus da UEL, assim como, o óleo lubrificante queimado (resíduo) do motor a gasolina (OLQG), motor a diesel (OLQD) e uma mistura dos óleos lubrificantes queimados gasolina/diesel (OLQGD) .

O biodiesel de soja (BDsoja) foi fornecido pelo LABETEL – Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas da Universidade de São Paulo, campus de Ribeirão Preto.

Os bioóleos foram cedidos pelo LATER – Laboratório de Tratamento de Efluentes e Resíduos, localizado no setor de Química Industrial e Analítica da Universidade Federal de Santa Maria-RS. São óleos provenientes de caroço de pêssigo (BCP), serragem de eucalipto (BSE) e casca de arroz (BCA), ou seja, resíduos da agricultura.

Os espectros de RPE foram obtidos em equipamento *Varian E-109 linha Century* (figura 19), operando na banda X (9,5 GHz) com cavidade retangular *E-231* à temperatura ambiente. A frequência de microondas foi determinada através de um freqüencímetro da *Hewlett-Packard* modelo *HP 5352B*. O equipamento encontra-se no Laboratório de Biofísica Molecular “Sérgio Mascarenhas” situado no Instituto de Física da USP em São Carlos-SP. A aquisição de dados foi feita por microcomputador PC, através de um *software* desenvolvido para tal finalidade.

Os experimentos de RPE correspondentes às amostras de petróleo e bioóleo foram realizados sob as seguintes condições: campo magnético central de 3400

Gauss, varredura de 160 Gauss em torno do campo central (3320 à 3480 Gauss), tempo de varredura de 2 minutos, constante de tempo de 0,064 s, potência de microondas de 2 mW, frequência de modulação de 100 KHz, amplitude de modulação de 0,5 Gauss e temperatura de 296,5 K, a sensibilidade (ganho) não foi padronizada e foi mudada de acordo com a necessidade experimental.

Os experimentos de RPE correspondentes as amostras de óleo de xisto, biodiesel e óleo lubrificante foram realizadas sob as seguintes condições: campo magnético central de 3260 Gauss, varredura de 200 Gauss em torno do campo central (3160 à 3360 Gauss), tempo de varredura de 3 minutos, constante de tempo de 0,064 s, potência de microondas de 20 mW, frequência de modulação de 100 KHz, amplitude de modulação de 1 Gauss e temperatura de 297K. Nas análises de óleo lubrificante usado (resíduo), optou-se por varredura de campo correspondente a 1600 Gauss.

A calibragem de campo magnético para as amostras de óleo lubrificante e óleo de xisto foi feita através de uma medida prévia do *strong pitch* para que através desta fosse corrigido o deslocamento de campo magnético. Esta medida prévia gerou uma incerteza de 0,5 Gauss para o campo magnético, assim, isolando g na equação 26 obtemos uma incerteza de $\pm 0,0002$ para este parâmetro segundo a lei de propagação de erros. Para as demais amostras foi utilizado como marcador de campo magnético, o óxido de magnésio dopado com cromo III (MgO:Cr^{3+}), cuja validação de $g=1,9797$ (FRANCO *et al.*, 2004) foi realizada através *strong pitch*.

O *strong pitch*, conhecido como contador de spins (POOLE, 1983), também foi utilizado na validação de MgO:Cr^{3+} como padrão na determinação do número de *spins*, ou seja, na quantidade relativa destas espécies presentes no sinal de RPE correspondentes a radical livre orgânico nas amostras analisadas. Nesta amostra, a substância que possui a espécie paramagnética radical livre é o piche.

O *strong pitch* é usualmente utilizado em um tubo cilíndrico de quartzo com dimensões de 100 mm de comprimento por 4 mm de diâmetro (MAZÚR e VALKO, 2002). Segundo POOLE (1983), o *strong pitch* possui 10^3 spins por centímetro de amostra inserida na cavidade ressonante, na concentração de $3,3 \times 10^{-4}$ %. Assim calculando proporcionalmente para uma concentração de KCl de 0,1% (concentração

da amostra usada nos experimentos) obteve-se uma concentração de $3,0 \times 10^{15}$ spins por centímetro de amostra.

3.1 MARCADOR DE CAMPO MAGNÉTICO

Com exceção das amostras de óleo de xisto e óleo lubrificante, o fator espectroscópico do sinal de radical livre nos espectros de RPE das amostras analisadas foi determinado em relação ao MgO:Cr^{3+} . O valor de g para o sinal de radical livre em MgO:Cr^{3+} foi validado através do *strong pitch* com $g=2,0028 \pm 0,0002$ (MAZÚR e VALKO, 2002).

A ressonância de uma espécie paramagnética ocorre quando:

$$h\nu = g_1\beta H_1 \quad (30).$$

onde g_1 e H_1 referem-se ao fator g e ao campo magnético onde ocorre a ressonância para o *strong pitch*.

Do mesmo modo a ressonância da espécie paramagnética em MgO:Cr^{3+} ocorre quando:

$$h\nu = g_2\beta H_2 \quad (31)$$

onde g_2 e H_2 referem-se ao fator g e ao campo magnético onde ocorre a ressonância do sinal de RPE do MgO:Cr^{3+} . Tratando-se do mesmo campo de microondas podemos combinar as duas equações de modo que,

$$g_1 H_1 = g_2 H_2 \quad (32).$$

Isolando g_1 , do MgO:Cr^{3+} temos:

$$g_1 = g_2 \frac{H_2}{H_1} \quad (33)$$

Desta maneira o valor de g_1 calculado para o sinal do MgO:Cr^{3+} foi 1,9797, confirmando o valor atribuído por FRANCO e colaboradores em 2004.

O erro na determinação deste parâmetro foi dado através da lei da propagação de erros, ou seja:

$$\delta g_1 = \left[\left(\frac{\partial g_1}{\partial g_2} \right)^2 (\delta g_2)^2 + \left(\frac{\partial g_1}{\partial H_1} \right)^2 (\delta H_1)^2 + \left(\frac{\partial g_1}{\partial H_2} \right)^2 (\delta H_2)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (34)$$

onde δg_2 é o erro atribuído ao valor de g do *strong pitch*, ou seja, $\pm 0,0002$;

$\delta H_1 = \delta H_2$ é a menor divisão de escala nos espectros de RPE, neste caso, 0,04 Gauss.

Através deste cálculo o erro na determinação do fator g para o sinal de RPE de MgO:Cr^{3+} foi $\delta g_1 = \pm 0,0002$. Assim, $g_1 = 1,9797 \pm 0,0002$. O mesmo procedimento foi seguido no cálculo dos valores de g das espécies paramagnéticas nas amostras analisadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RPE DE PETRÓLEO

Os espectros de RPE de petróleo apresentam basicamente linhas correspondentes à espécie paramagnética VO^{2+} (vanadila) e radicais livres orgânicos, como mostra a figura 28. Esta é um espectro de uma amostra de petróleo da Bacia de Campos – RJ.

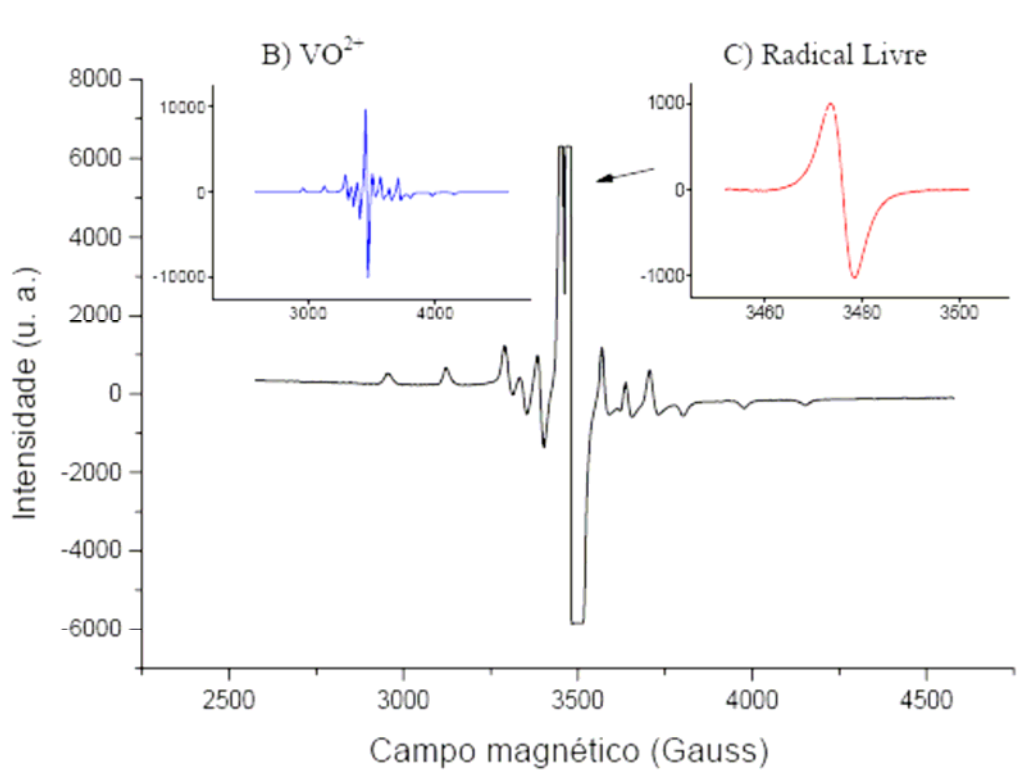


Figura 28 – Espectro de RPE de petróleo da Bacia de Campos – RJ (GUEDES *et al.*, 2003)

Nas amostras de petróleo analisadas por RPE foi avaliado somente o sinal correspondente a radical livre, no entanto, em todos os espectros foi possível visualizar a linha mais intensa da espécie paramagnética VO^{2+} .

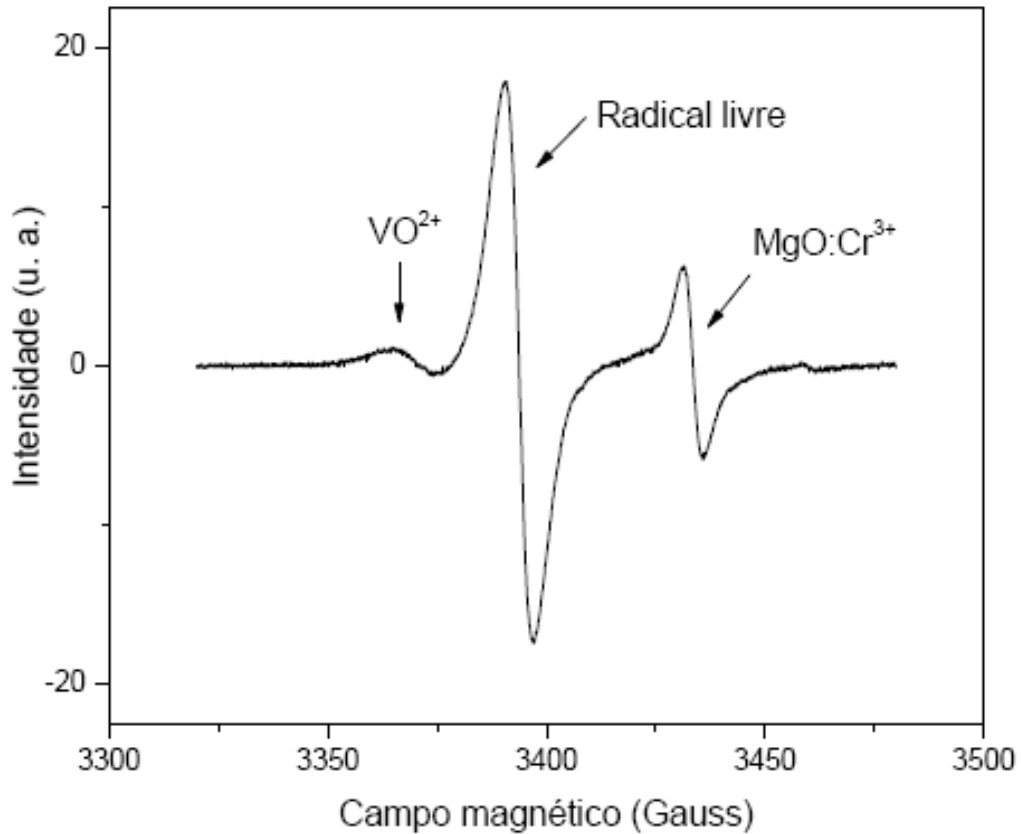


Figura 29 – Espectro de radical livre em petróleo da Bacia de Campos-RJ (PBC1)

O espectro da figura 29 mostra o sinal de radical livre da amostra PBC1. Também é possível identificar o sinal da linha mais intensa de interação hiperfina na direção perpendicular correspondente a espécie paramagnética VO^{2+} (SCOTTI e MONTANARI, 1998). As demais amostras de petróleo (PBC2, PBC3, PBC4, PBC5), inclusive a mistura de petróleo para refino (PM3) apresentaram espectros semelhantes à amostra PBC1.

Os parâmetros calculados para o sinal de radical livre nas amostras de petróleo foram: fator- g , forma de linha (R_s), largura de linha pico-a-pico (ΔH_{pp}) e a largura de linha a meia altura ($\Delta H_{1/2}$). Os valores dos parâmetros encontram-se na tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de RPE do radical livre em amostras de petróleo

<i>Petróleo</i>	$\Delta H_{1/2} (\pm 0,1 \text{ Gauss})$	$\Delta H_{pp} (\pm 0,1 \text{ Gauss})$	R_s	<i>fator-g</i> ($\pm 0,0002$)
PBC1	9,3	6,4	1,46	2,0029
PBC2	8,4	5,4	1,55	2,0029
PBC3	8,0	5,5	1,45	2,0030
PBC4	8,2	5,9	1,37	2,0030
PBC5	8,5	5,6	1,53	2,0029
PM3	8,7	6,0	1,46	2,0029

4.1.1 Fator g

O fator g é um parâmetro sensível à vizinhança química do elétron desemparelhado, e no caso de asfaltenos de petróleo, reflete uma mistura de radicais livres. A linha observada na figura 30 a seguir armazena contribuições de vários elétrons em campos magnéticos muito próximos. Assim, as interações entre os elétrons individualmente se desenvolvem para compor uma linha larga observando-se apenas uma envoltória deste pacote de *spins*.

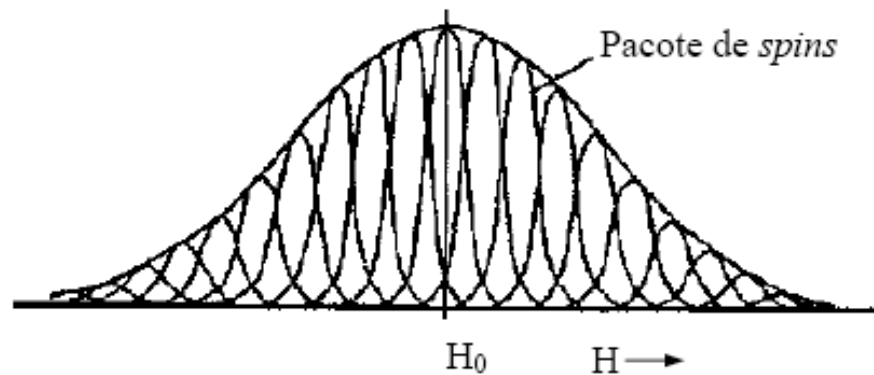


Figura 30 – Representação do espectro de absorção por parte de vários spins em campos magnéticos muito próximos (POOLE, 1983)

Os radicais livres em asfaltenos de petróleo estão associados ao sistema π não localizado e estabilizado por ressonância em centros poliaromáticos. Os valores de g para alguns óleos já estudados, como Villafortuna, Árabe Leve entre outros, variam entre 2,0028 e 2,0034, isto é, são maiores do que aqueles para íons radicais em hidrocarbonetos aromáticos, e crescem com o decréscimo da fração aromática e o conteúdo de carbono relacionado (MONTANARI *et al.*, 1998).

A natureza dos radicais presentes em asfaltenos de petróleo foi sugerida por comparação utilizando substâncias puras (YEN *et al.*, 1962). Foi demonstrado que os valores do parâmetro g para radicais em asfaltenos correspondem a certos tipos de radicais neutros de carbono e nitrogênio. Radicais contendo enxofre possuem valores de $g \sim 2,0080$.

Não é possível definir com precisão a natureza de radicais livres em asfaltenos de petróleo, mas é possível notar os diferentes heteroátomos no sistema π deslocalizado. Em um sistema deslocalizado, o elétron desemparelhado percorre átomos diferentes, assim, o aumento na quantidade de heteroátomos provoca aumento no valor de g (GUEDES *et al.*, 2001).

O valor de g do radical livre em todas as amostras de petróleo da Bacia de Campos-RJ (PBC1, PBC2, PBC3, PBC4, PBC5), inclusive a mistura de petróleo (PM3) foi de 2,0029. Este resultado deve-se ao elevado teor de compostos aromáticos presentes nestas amostras de petróleo (GUEDES *et al.*, 2003), proporcionando um

valor de g relativamente próximo do elétron livre ($g=2,0023$) (IKEYA, 1993). O valor de g também indica quais os átomos, além de carbono e hidrogênio, estão presentes na estrutura química dos radicais, fazendo com que o parâmetro g seja dependente do conteúdo de heteroátomos, de modo que seu valor aumenta com o aumento na quantidade de heteroátomos, principalmente nitrogênio e oxigênio (MONTANARI *et al.* 1998). Segundo SCOTTI e MONTANARI em 1998, o valor de $g=2,0029$ obtido para asfaltenos *Brent* e *Gela* indicam a presença de radicais livres contendo enxofre na quantidade entre 2 e 3% de peso (w/w) e radicais livres contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio na quantidade entre 4 e 6% (w/w). SCOTTI e MONTANARI em 1998 mostraram ainda que todo nitrogênio está contido dentro de anéis aromáticos e estes são pirrólicos ou piridínicos e que a maior parte de enxofre é aromático, especialmente em grupos tiofenos.

4.1.2 Largura de Linha (ΔH_{pp})

Em asfaltenos de petróleo a interação hiperfina ocorre entre o *spin* eletrônico deslocalizado sobre o orbital π aromático e o momento nuclear do hidrogênio ligado ao carbono aromático. A largura de linha do sinal do radical livre não pode ser atribuída apenas à estrutura hiperfina não resolvida do espectro de RPE. Em asfaltenos de petróleo a aromaticidade e os diferentes níveis de substituição sobrepõem seus efeitos sobre a largura de linha, como também os diferentes *spins* podem contribuir para a largura de linha por interação dipolar (SCOTTI e MONTANARI, 1998).

Os sinais de RPE do radical livre observado nos diferentes tipos de petróleo da Bacia de Campos, com exceção da amostra denominada PBC1 possuem largura de linha ΔH_{pp} entre 4 e 6 Gauss que estão coerentes com os valores de encontrados na literatura. Isto também se deve ao teor de compostos aromáticos presentes nestes óleos, que acarreta no estreitamento da linha do sinal de radical livre. Por outro lado, a alta viscosidade do óleo pode também facilitar a interação dipolar dos *spins* (GUEDES *et al.*, 2001), o que acarreta em um alargamento no sinal de RPE. É o

que provavelmente acontece com o sinal de radical livre em PBC1, cujo valor de $\Delta H_{pp} = 6,4$ Gauss.

4.1.3 Forma de Linha (R_s)

A forma de linha (R_s) do sinal de radical livre foi obtida através da razão entre a largura de linha obtida à meia altura do espectro de absorção do radical livre ($\Delta H_{1/2}$) e largura de linha pico-a-pico (ΔH_{pp}) (MONTANARI *et al.*, 1998), ou seja.

$$R_s = \frac{\Delta H_{1/2}}{\Delta H_{pp}} \quad (35)$$

A forma de linha é determinada pelo tipo de interação entre o sistema de *spin* e a sua vizinhança, diferente da largura de linha (ΔH_{pp} e $\Delta H_{1/2}$) que depende da intensidade desta interação e do tempo de relaxação do *spin* (ALGER, 1968).

Em um sistema homogêneo, onde as espécies paramagnéticas são idênticas, a energia absorvida no campo de microondas é distribuída para todos os *spins*, de modo que o equilíbrio térmico do sistema seja mantido constante durante todo o processo de ressonância. Assim, a forma de linha para este sistema é uma Lorentziana com $R_s = 1,72$ (ALGER, 1968).

Por outro lado, em um sistema não homogêneo, as espécies de radical tem diferentes tempos de relaxação e a energia de microondas é transferida somente para os *spins* que satisfazem a condição de ressonância. Assim, a forma de linha para este sistema é uma Gaussiana com $R_s = 1,18$ (MONTANARI *et al.*, 1998).

O valor de R_s obtido para cada sinal de radical livre das amostras de petróleo, indicam que estas possuem forma de linha intermediária entre uma Gaussiana

e uma Lorentziana. $R_s = 1,37$ obtido para PBC4 indica que esta possui maior tendência a um sistema heterogêneo entre as demais amostras de petróleo, enquanto que $R_s = 1,55$ obtido para PBC2 indica que esta possui maior tendência a um sistema homogêneo entre as demais amostras de petróleo (Tabela 1). Isto é porque em PBC4 o radical livre está deslocado em sistema aromático mais rico em heteroátomos que PBC2, ou seja, as espécies paramagnéticas (radicais livres) que contribuem para o sinal estão em ambiente químico diferente.

4.2 RPE DE ÓLEO LUBRIFICANTE

Foram calculados os parâmetros, fator g , largura de linha pico-a-pico (ΔH_{pp}), largura de linha a meia altura ($\Delta H_{1/2}$) e a razão R_s entre as larguras de linha pico-à-pico e à meia altura para as amostras de óleo lubrificante. Estes valores encontram-se nas tabelas 2.

Tabela 2 – Parâmetros de RPE do sinal de radical livre nas amostras de óleo lubrificante

Óleo lubrificante	ΔH_{pp} ($\pm 0,1$ Gauss)	R_s	fator-g ($\pm 0,0002$)
OLG	6,9	1,07	2,0040
OLD	7,5	1,10	2,0041
OLQGD	4,2	-	2,0031
OLQG	5,9	-	2,0033
OLQD	4,2	-	2,0029

4.2.1 Fator g

Os óleos lubrificantes para motores diesel e gasolina apresentaram sinais de radical livre com valor de $g = 2,0041$ (OLD) e $g = 2,0040$ (OLG). Indicando que o elétron desemparelhado presente nestas amostras possui a mesma vizinhança.

Segundo SENESI em 1990, o valor de $g=2,0041$ é característico de radical livre semiquinona, possivelmente conjugado com vários anéis aromáticos na estrutura dos óleos lubrificantes. BLOIS e colaboradores em 1961 relataram que o radical livre semiquinona *9,10-Anthrosemiquinone* possui valor de $g = 2,0041$. Isto significa que o oxigênio é um ligante na estrutura de hidrocarbonetos constituintes dos óleos lubrificantes.

4.2.2 Largura de Linha (ΔH_{pp})

O sinal de RPE do radical livre observado nas amostras de óleo lubrificante para motor a gasolina (OLG) e óleo lubrificante para motor a diesel (OLD) apresentaram largura de linha ΔH_{pp} de 6,9 e 7,5 Gauss respectivamente. Em comparação com a largura de linha ΔH_{pp} dos espectros de RPE das amostras de petróleo, esta linha mais larga provavelmente deve-se ao menor teor de aromáticos presentes na estrutura molecular de constituintes dos óleos lubrificantes. O óleo lubrificante para motor a diesel é mais viscoso que aquele para motor a gasolina, assim a alta viscosidade de OLD deve estar influenciando no alargamento no sinal de RPE do radical livre, devido à interação dipolar dos *spins* (GUEDES *et al*, 2001).

4.2.3 Forma de Linha (R_s)

O valor da razão R_s para o sinal de radical livre em OLG e OLD foi de 1,07 e 1,10 respectivamente. Estes valores indicam que o sinal de RPE de radical para óleos lubrificantes possuem forma de linha com forte tendência Gaussiana. Assim pode-se afirmar que este sistema é fortemente não homogêneo, nos quais as espécies de radical livre presentes possuem diferentes tempos de relaxação e a energia de microondas é transferida somente para os *spins* que satisfazem a condição de ressonância (ALGER, 1968), isto é, são espécies paramagnéticas diferentes contribuindo para o sinal de radical livre.

4.2.4 RPE de Óleo Lubrificante Usado (Resíduo)

No espectro de RPE da mistura de óleo lubrificante usado em motores a diesel e a gasolina (figura 31) foi detectado, além do sinal de RPE de radical livre com $g=2,0031$ e $\Delta H_{pp} = 4,2$ Gauss, a espécie paramagnética VO^{2+} e um sinal bastante largo com valor de $g=2,0013$ e $\Delta H_{pp} \sim 40$ Gauss.

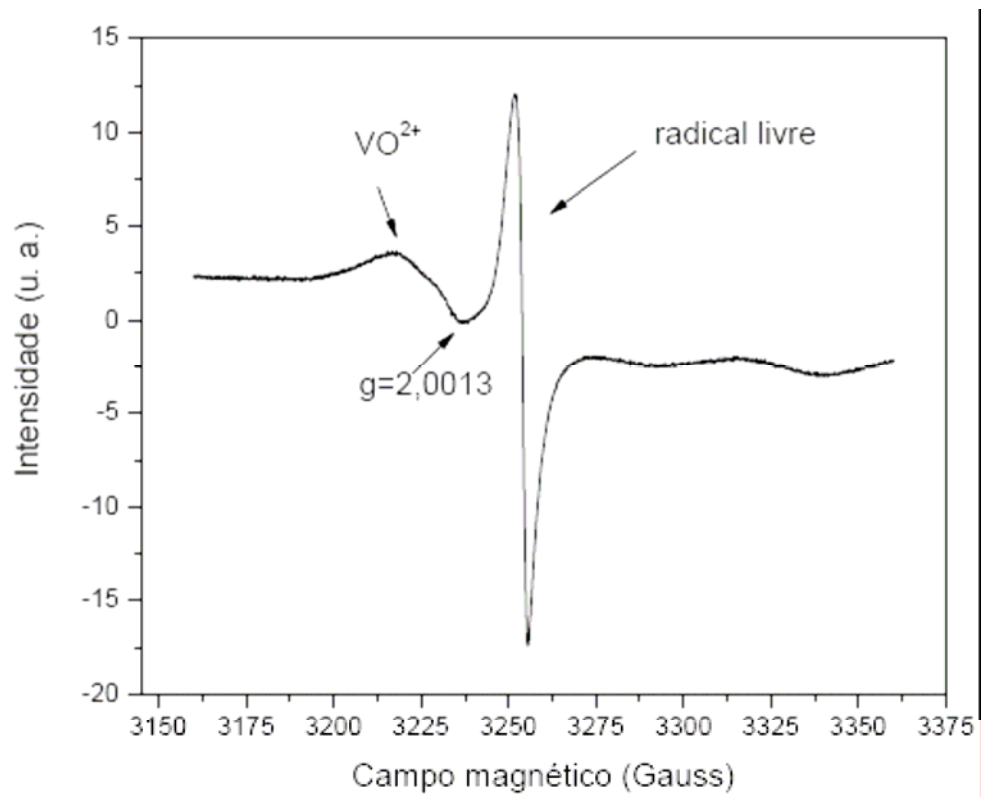


Figura 31 – Espectro de RPE da mistura de óleo lubrificante usado em motor a diesel e a gasolina (varredura 200 Gauss)

GLINCHUK e colaboradores em 1994, obtiveram o espectro de uma cerâmica ($\text{Pb}/\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) dopada com óxido de ferro III (Fe_2O_3) cuja figura pode ser vista na figura 32 a seguir.

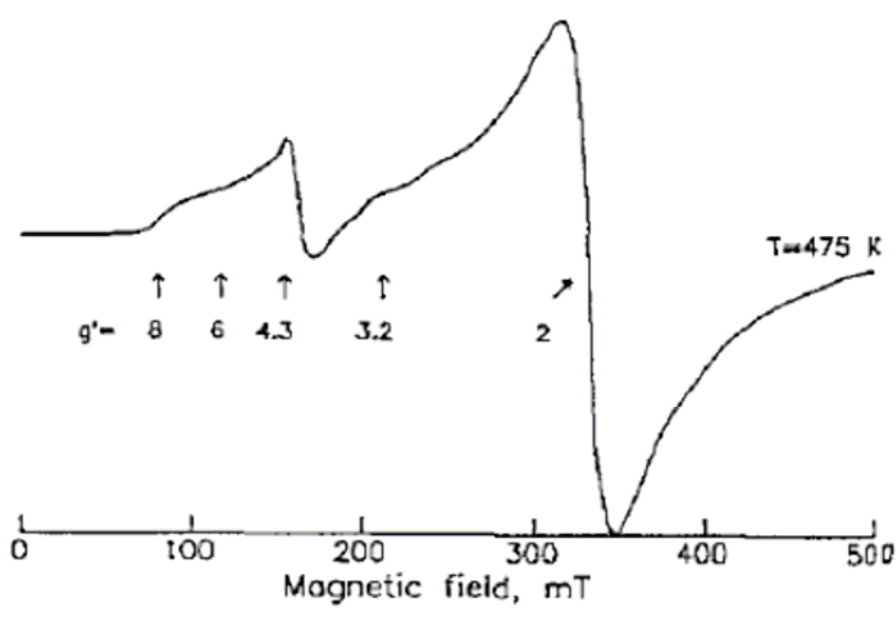


Figura 32 – Espectro de RPE da cerâmica de $\text{Pb}/\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ dopado com Fe^{3+} registrado na temperatura ambiente

Esta cerâmica possui sinal de RPE cujo valor de $g \sim 2$ que pode ser interpretado como uma transição $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ do Fe^{3+} em um campo cristalino de simetria cúbica. Em outro trabalho, BENSIMON e colaboradores em 1999, registraram um sinal largo com valor de $g \sim 2$ atribuído a espécies hidratadas de Fe^{3+} , dando origem ao Fe_2O_3 (óxido de ferro III) ou FeOOH (hidroperóxido de ferro) em argila aquecida. GUEDES e colaboradores em 2003, observaram espécies paramagnéticas com $g = 2,16$ em petróleo da Bacia de Campos-RJ contendo resíduos de areia e traços de água do mar incorporados neste óleo, correspondente a Fe^{3+} em Fe_2O_3 . Assim, o sinal com valor de $g \sim 2$ no espectro de OLQGD indica a presença de Fe^{3+} como Fe_2O_3 que é resultante do desgaste do motor nos automóveis.

Numa varredura de campo magnético de 1600 Gauss (Figura 33) foi possível observar todas as linhas de RPE das espécies paramagnéticas presentes em OLQGD.

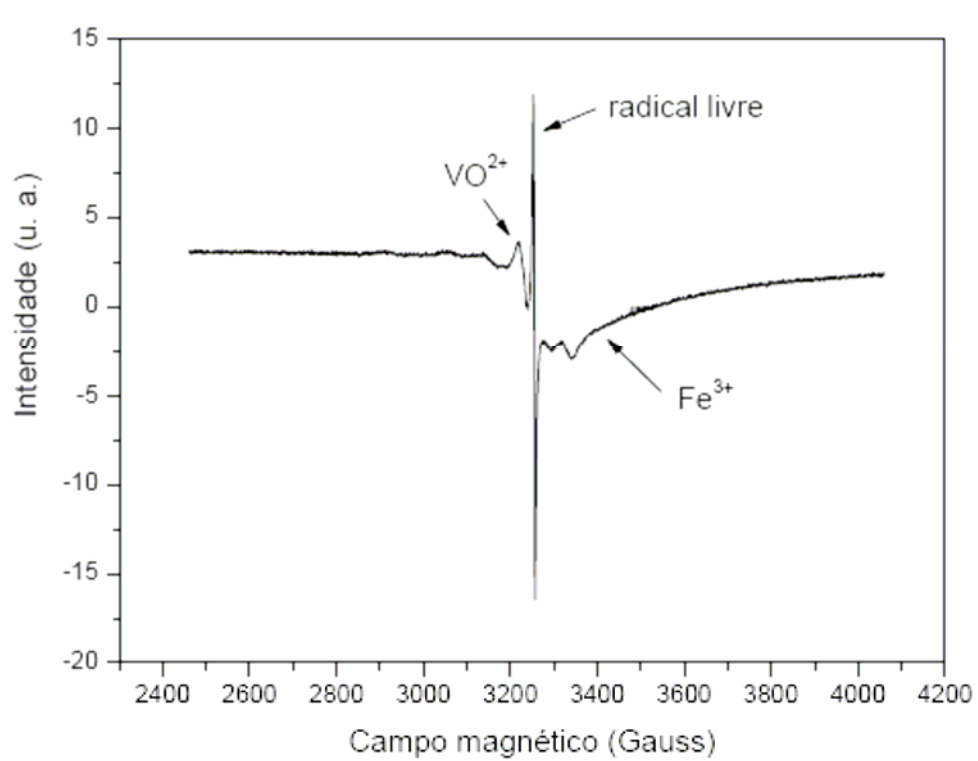


Figura 33 – Espectro de RPE do óleo lubrificante usado (varredura 1600 Gauss)

No espectro da figura 33 fica mais evidente a existência das espécies paramagnéticas com linhas sobrepostas: VO^{2+} , radical livre e de Fe^{3+} (Ferro III) como Fe_2O_3 .

Foram também registrados os espectros de RPE de OLQG (Figura 34) e OLQD (Figura 35).

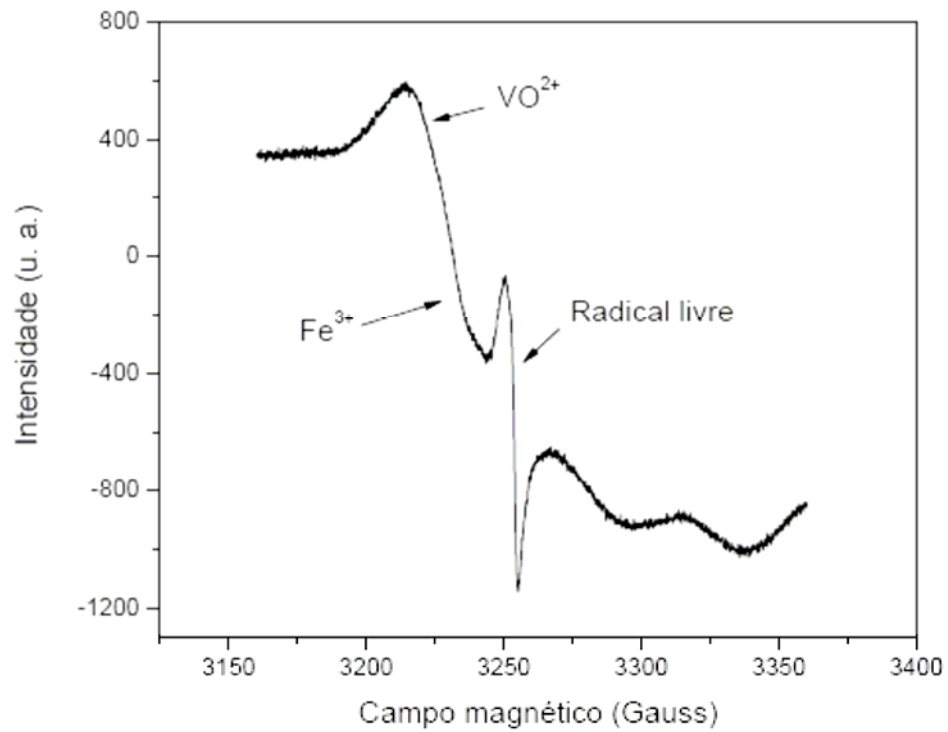


Figura 34 – Espectro de RPE do óleo lubrificante usado em motor a gasolina (varredura 200 Gauss)

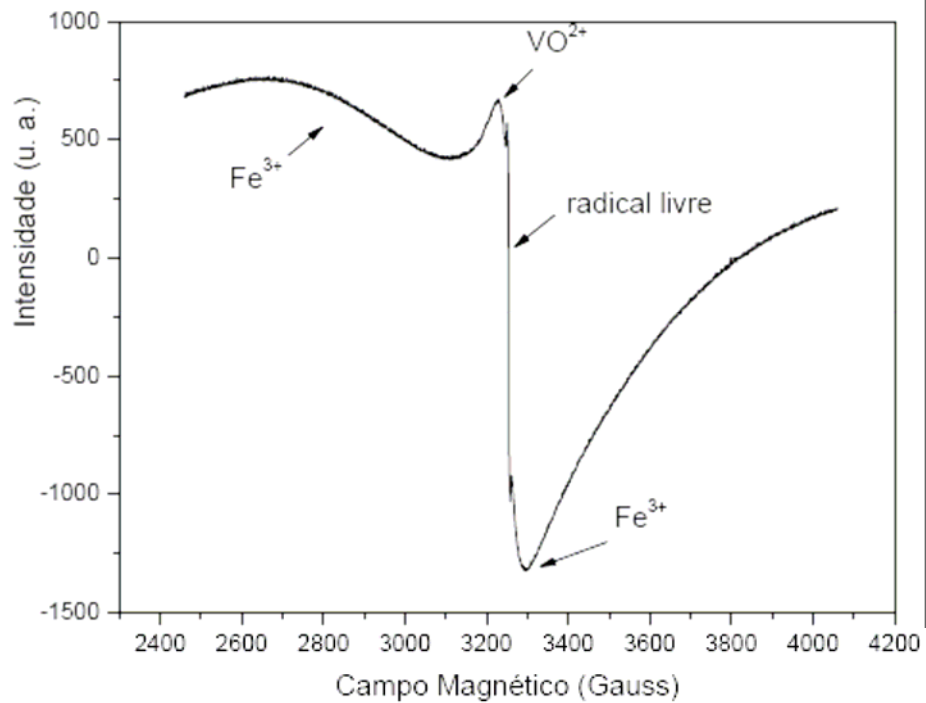


Figura 35 – Espectro de RPE do óleo lubrificante usado em motor a diesel (varredura 1600 Gauss)

No espectro de RPE da figura 34 foi possível identificar o sinal das seguintes espécies paramagnéticas: VO^{2+} , uma linha estreita característica de radical livre com valor de $g=2,0033$ e $\Delta H_{pp}=5.9$ Gauss e um sinal bastante largo referente a Fe^{3+} com $g \sim 2$ e $\Delta H_{pp} \sim 100$ Gauss. Já para o espectro figura 35, foi possível identificar o sinal das seguintes espécies paramagnéticas: VO^{2+} ocorrendo por volta de 3226 Gauss, uma linha estreita característica de radical livre com valor de $g=2,0029$ e $\Delta H_{pp}=4,2$ Gauss, e ainda um sinal ocorrendo em torno de 2885 Gauss com valor de $g=2,2$ e $\Delta H_{pp}=439$ Gauss. ESQUIVEL e colaboradores em 1999 determinaram um sinal de Fe^{3+} em formigas com valor de $g \sim 2,2$ devido a partículas de magnetita. Ainda no espectro da figura 35 existe outro sinal ocorrendo por volta de 3250 Gauss, sobreposto o sinal de radical livre, com $g \sim 2$ que é atribuído a Fe^{3+} como Fe_2O_3 . Vale ressaltar que este sinal possui mesmo perfil de linha ocorrendo entre 3000 e 4000 Gauss em comparação com o espectro da cerâmica de $\text{Pb}/\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ dopada com Fe^{3+} obtido por GLINCHUCK e colaboradores em 1994 (figura 32). Os sinais de RPE correspondentes a Fe^{3+} em OLD e OLG são também resultado do desgaste do motor.

O sinal de radical livre em OLQGD, OLQG e OLQD apresentaram valores de $g=2,0031$, $g=2,0033$ e $g=2,0029$ respectivamente. Em carvão acredita-se que o oxigênio seja o responsável pela variação no valor de g (2,0029 a 2,0037) devido à formação de quinona ou radicais *phenoxyl* (MONTANARI *et al.*, 1998). Assim, o menor valor de g obtido para o sinal de radical livre presentes nestas amostras de óleo lubrificante indicam que a espécie paramagnética radical livre encontra-se num sistema π conjugado que favorece a deslocalização do *spin*.

Com respeito à largura de linha, temos que as amostras OLG e OLD apresentaram $\Delta H_{pp}=6,9$ e $\Delta H_{pp}=7,5$ Gauss respectivamente. Isto se deve a alta viscosidade destes óleos que facilita a interação dipolar entre os *spins* (GUEDES *et al.*, 2001), contribuindo para a largura do sinal do radical livre nestes óleos. OLD sendo mais viscoso que OLG, apresentou maior largura de linha. Já para as amostras OLQGD, OLQG, OLQD apresentaram largura de linha $\Delta H_{pp}=4,2$, $\Delta H_{pp}=5.9$ e $\Delta H_{pp}=4,2$

Gauss respectivamente. Uso contínuo destes óleos em motores automotivos acarreta na perda das propriedades lubrificantes destes óleos diminuindo assim a sua viscosidade. Deste modo é de se esperar que diminua também a intensidade da interação dipolar entre os *spins* acarretando em uma menor largura de linha para estes resíduos.

4.3 RPE DE ÓLEO DE XISTO

Foram calculados os seguintes parâmetros para o sinal de RPE (figura 36) em óleo de xisto (OX): Fator g , largura de linha pico-a-pico (ΔH_{pp}) e largura de linha a meia altura ($\Delta H_{1/2}$).

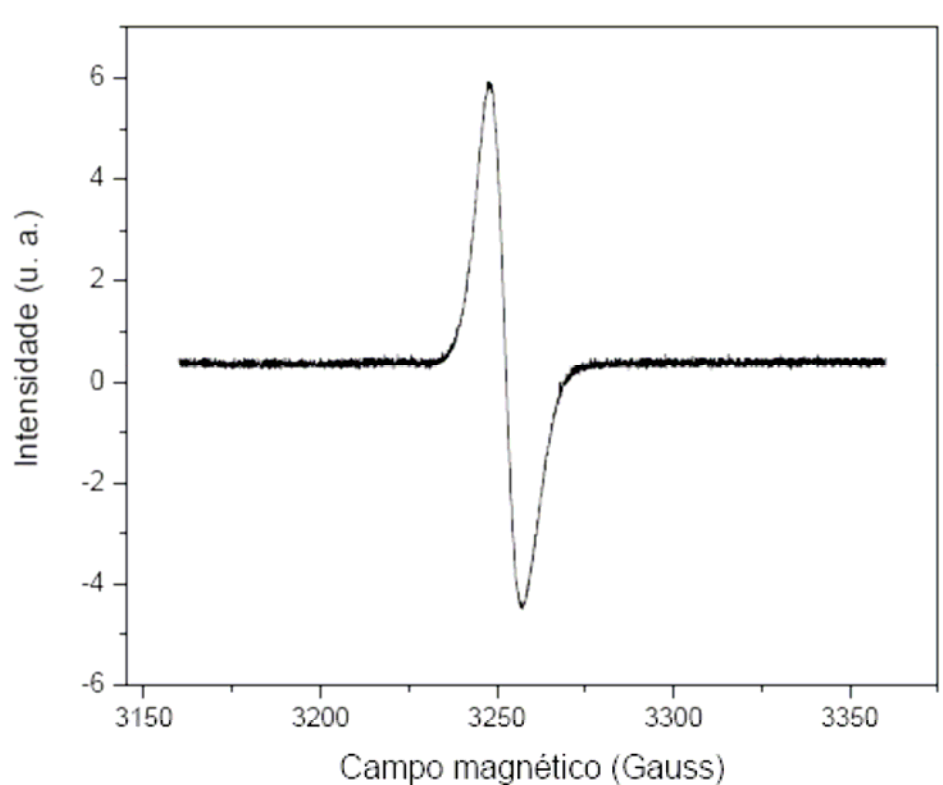


Figura 36 – Espectro de RPE do óleo de xisto

Os valores dos parâmetros extraídos do espectro da figura 36 estão listados na tabela 3 a seguir.

Tabela 3 – Parâmetros do sinal de RPE do radical livre em óleo de xisto

<i>Amostra</i>	<i>fator-g</i>	ΔH_{pp}	R_s
OX	2,0037±0,0002	9,5±0,1	1,26

4.3.1 Fator g

O sinal de radical livre no espectro de RPE do óleo de xisto possui o valor de $g=2,0037$. Segundo WERTZ em 1955, radicais livres contendo carbono e nitrogênio, como exemplo, *N-Picryl-9-aminocarbazyl* possui valor de $g = 2,0036$ e *Tris-*p*-nitrophenylmethyl* com valor de $g = 2,0037$. INGRAM em 1958 e KERNNS e CALVIN em 1961 relataram que o sinal de RPE de radical livre em *1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl* (DPPH) possui valor de $g = 2,0036$. A figura 37 mostra a estrutura química de *1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl*. Assim, o valor de g obtido do sinal de RPE de radical livre em óleo de xisto, sugere a presença nitrogênio como ligante na estrutura molecular do óleo de xisto.

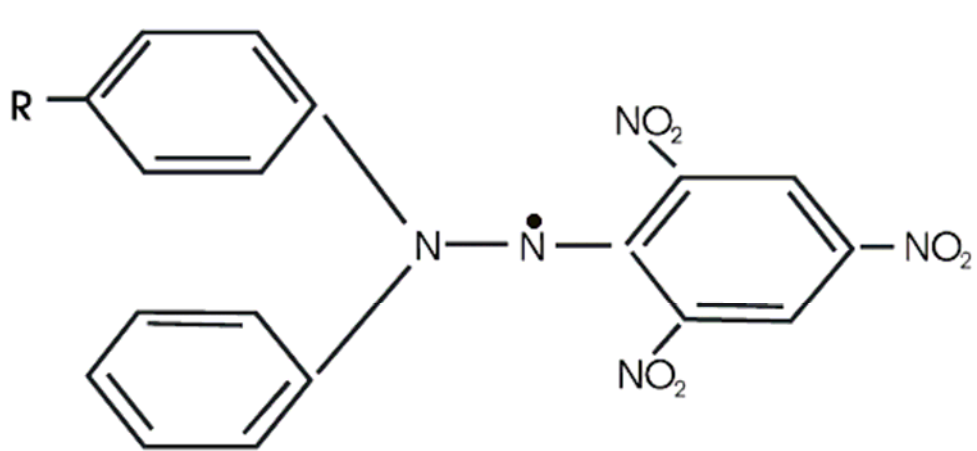


Figura 37 – Estrutura molecular do DPPH (ALGER, 1968)

4.3.2 Largura de Linha (ΔH_{pp})

A largura de linha ΔH_{pp} do sinal de RPE do radical livre em óleo de xisto foi 9,5 Gauss. Comparando com a largura de linha (ΔH_{pp}) dos sinais de RPE nas amostras de petróleo (ΔH_{pp} entre 5,4 e 6,4 Gauss) e óleo lubrificante (ΔH_{pp} entre 4,2 e 7,5) este sinal mais largo deve-se provavelmente ao baixo teor de aromáticos presentes na estrutura molecular de componentes do óleo de xisto. A alta viscosidade do óleo pode também facilitar a interação dipolar dos *spins* (GUEDES *et al.*, 2001), contribuindo para a largura do sinal de RPE do radical livre em óleo de xisto.

4.3.3 Forma de Linha (R_s)

O valor de R_s calculada para o sinal de RPE do radical livre em óleo de xisto foi 1,26. Este valor caracteriza uma forma de linha intermediária entre Lorentziana e Gaussiana, com uma maior tendência para esta última forma de linha. Assim, trata-se de um sistema não homogêneo, onde a espécie paramagnética possui diferentes tempos de relaxação e a energia de microondas é transferida somente para os *spins* que satisfazem a condição de ressonância (ALGER, 1968).

4.4 RPE DE BIOÓLEO

Foram analisadas por RPE amostras de bioóleo à partir de casca de arroz (BCA) e caroço de pêssago (BCP1), algumas destiladas e outras não-destiladas.

As amostras de bioóleo não-destilado não apresentaram sinal de espécie paramagnética. Por outro lado, as amostras de bioóleo que passaram por

processo de destilação apresentaram sinal de radical livre nos espectros de RPE (Figura 38 e 39). Muito provavelmente o calor gerado durante o processo de destilação gerou radicais livres nestas amostras.

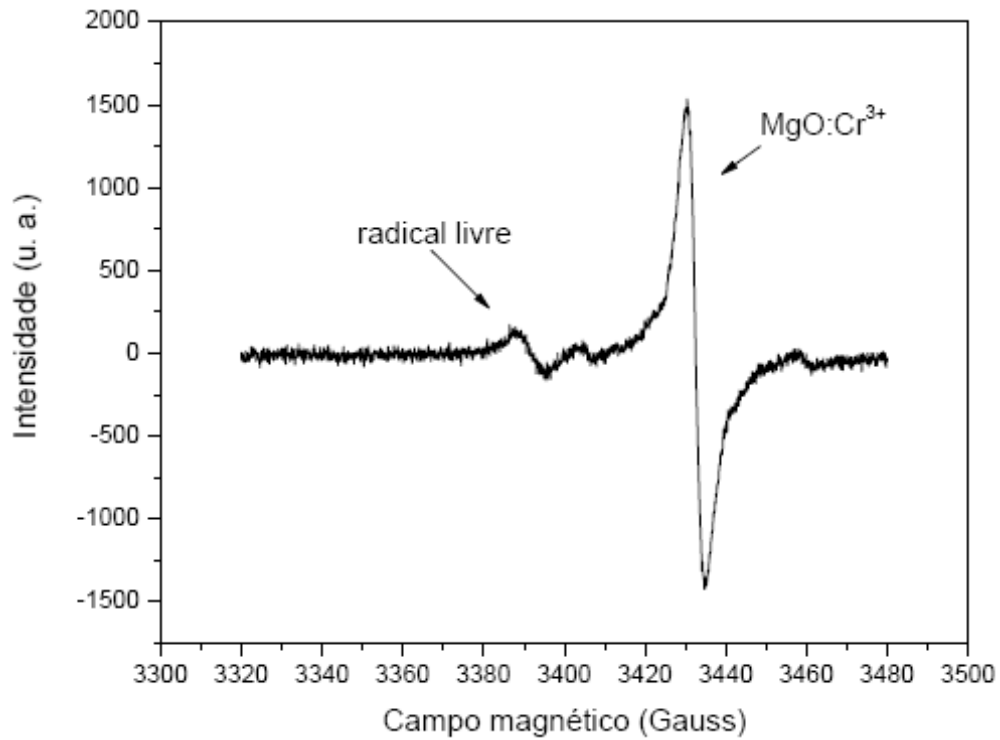


Figura 38 – Espectro de RPE de radical livre em bioóleo de caroço de pêsego

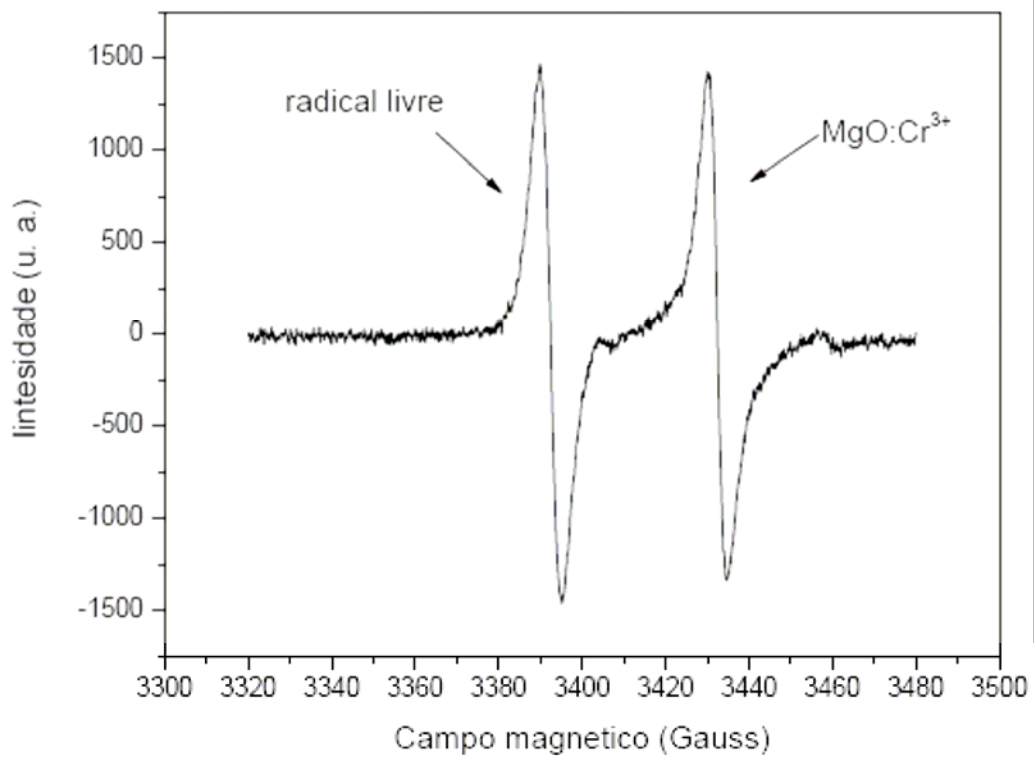


Figura 39 – Espectro de RPE de radical livre em bioóleo de casca de arroz

Foram calculados os seguintes parâmetros: fator g , largura de linha pico-a-pico (ΔH_{pp}), largura de linha a meia altura ($\Delta H_{1/2}$) e R_s para o sinal de radical livre nas amostras de bioóleo. Estes valores encontram-se na tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros do sinal de RPE do radical livre em bioóleo

<i>Bioóleo</i>	$\Delta H_{1/2} (\pm 0,1 \text{ Gauss})$	$\Delta H_{pp} (\pm 0,1 \text{ Gauss})$	R_s	<i>Fator-g</i> ($\pm 0,0002$)
BCA	8,0	5,2	1,53	2,0031
BCP3	13,3	7,0	1,90	2,0033

4.4.1 Fator g

Os valores de g obtidos para o sinal de RPE foi de 2,0031 para BCA e 2,0033 para BCP3. Possivelmente estes radicais livres foram gerados durante o processo de destilação. Estes valores de g indicam a presença de heteroátomos (oxigênio e nitrogênio) além de carbono e hidrogênio nos bioóleos de casca de arroz e de caroço de pêssago após a destilação. Em carvão, acredita-se que o oxigênio seja o átomo responsável pela variação do valor de g (2,0029 a 2,0037) devido a formação de quinona e radicais *phenoxy* (BIELSKI e GEBICKI, 1967), que localiza parcialmente o radical livre em estruturas químicas contendo oxigênio (MONTANARI *et al.*, 1998).

4.4.2 Largura de Linha (ΔH_{pp})

O sinal de RPE do radical livre observado nas amostras de bioóleo de caroço de pêssago e casca de arroz, ambos destilados, apresentaram largura de linha (ΔH_{pp}) entre 5,2 e 7,0. Estes valores de ΔH_{pp} próximos aos valores de ΔH_{pp} obtidos para as amostras de petróleo, principalmente para o bioóleo de casca de arroz sugere uma estrutura química que possa estabilizar o radical livre por RPE, como cadeias alifáticas de ligações insaturadas ou ésteres de ácidos graxos insaturados. PÜTÜN e colaboradores em 2004, por meio de cromatografia líquida de coluna relataram que bioóleo de casca de arroz é formado de asfaltenos e maltenos.

4.4.3 Forma de Linha (R_s)

O valor de R_s para o sinal de radical livre em bioóleo de casca de arroz e caroço de pêsego destilados foi de 1,53 e 1,90, respectivamente. Estes valores indicam que o sinal de RPE do radical livre possui forma de linha com forte tendência Lorentziana. Deste modo, os valores de R_s tendem para um sistema homogêneo, onde os mecanismos de relaxação são descritos pela interação entre o *spin* e sua vizinhança. Assim, a energia absorvida no campo de microondas é distribuída de forma que o sistema mantenha o equilíbrio térmico (ALGER, 1968).

4.5 RPE DE BIODIESEL

Não foram detectadas espécies paramagnéticas no biodiesel obtido a partir de óleo de soja. Provavelmente este óleo não possui estruturas químicas capazes de estabilizar o elétron desemparelhado.

4.6 QUANTIDADE RELATIVA DE SPINS

A quantidade de *spins* que contribui para a intensidade de um determinado sinal de RPE é proporcional a área do espectro de absorção da espécie paramagnética (POOLE, 1983).

Tendo em vista, que o registro do sinal de RPE corresponde a 1ª derivada do espectro de absorção, o cálculo da área de um determinado sinal ocorre pela aproximação da multiplicação da intensidade (I) do sinal de RPE do radical livre pela largura (ΔH_{pp}) elevada ao quadrado, ou seja, $I \times (\Delta H_{pp})^2$. No entanto esta

aproximação é referente a um sinal de radical livre com forma de linha Gaussiana. Para um sinal de radical livre com forma de linha Lorentziana, deve-se usar a seguinte aproximação para o cálculo de sua área: $2\pi/(3^{1/2}) \times I \times (\Delta H_{pp})^2$ (POOLE, 1983).

Como foi visto na seção 1.6.2 a largura de linha ΔH_{pp} é a distância em Gauss entre os picos de máximo e mínimo da 1ª derivada da curva de absorção (figura 15). Já para se obter a intensidade (I), é necessário tomar o valor no eixo Y do pico de máximo da 1ª derivada da curva de absorção como mostra a figura 40 a seguir.

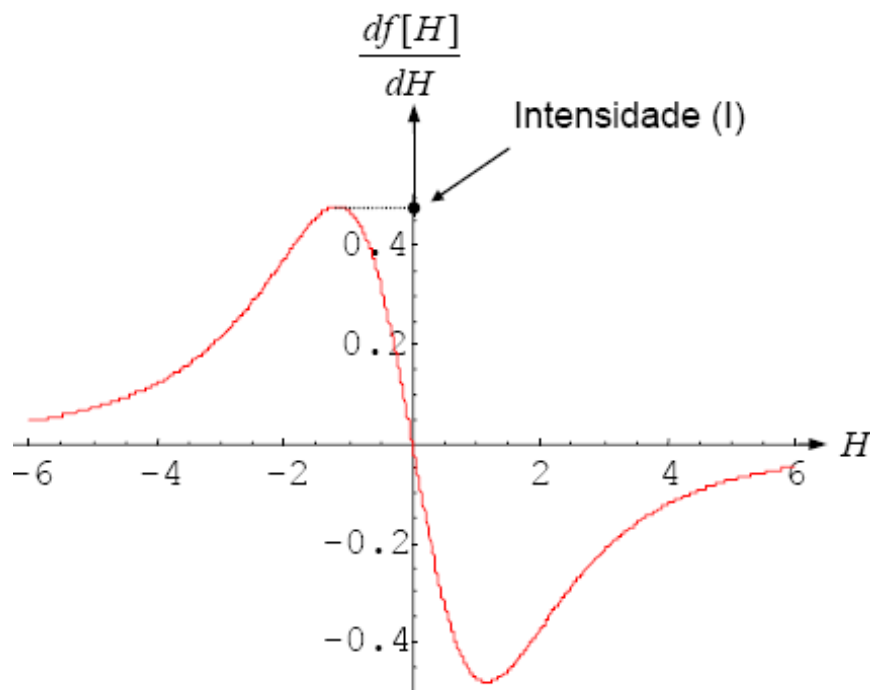


Figura 40 – Representação da obtenção da intensidade (I) nos espectros de RPE de radical livre.

A quantidade relativa de *spins* foi estimada usando como padrão uma amostra de óxido de magnésio dopado com cromo III ($\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$). A quantidade relativa de *spins* no $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ foi determinada através do *strong pitch*, fornecido pela *Varian*, que possui quantidade de *spins* conhecida (POOLE, 1983).

Os parâmetros de RPE relacionados à quantidade relativa de *spins* nas amostras de óleo analisadas estão listados na tabela 5.

Tabela 5 – Quantidade relativa de *spins* do sinal de RPE de radical livre.

Amostra	R_s	I (u. a.)	ΔH_{pp}	Quantidade relativa de spins
padrão MgO:Cr ³⁺	1,46	636,72	4,7	$1,3 \times 10^{16}$
PBC1	1,55	1787,20	6,4	$6,6 \times 10^{16}$
PBC2	1,45	1573,00	5,4	$4,2 \times 10^{16}$
PBC3	1,37	2730,16	5,5	$7,4 \times 10^{16}$
PBC4	1,53	2534,13	5,9	$8,2 \times 10^{16}$
PBC5	1,46	1632,50	5,6	$4,6 \times 10^{16}$
PM3	1,46	1383,7	6,0	$4,2 \times 10^{16}$
BCA	1,53	370,2	5,2	$6,0 \times 10^{15}$
BCP3	1,53	39,56	7,8	$1,4 \times 10^{15}$

Na figura 41 podemos visualizar a quantidade relativa de *spins* presentes no sinal de RPE das amostras analisadas por RPE. YEN e colaboradores em 1962 e 1977 correlacionaram o número de *spins* de uma amostra com sua aromaticidade, ou seja, o número de *spins* aumenta com o decréscimo da razão H/C (aumento da aromaticidade). Assim as amostras de petróleo apresentam uma aromaticidade muito elevada em ao sinal de RPE de radical livre em bioóleo de casca de arroz e caroço de pêsego após a destilação.

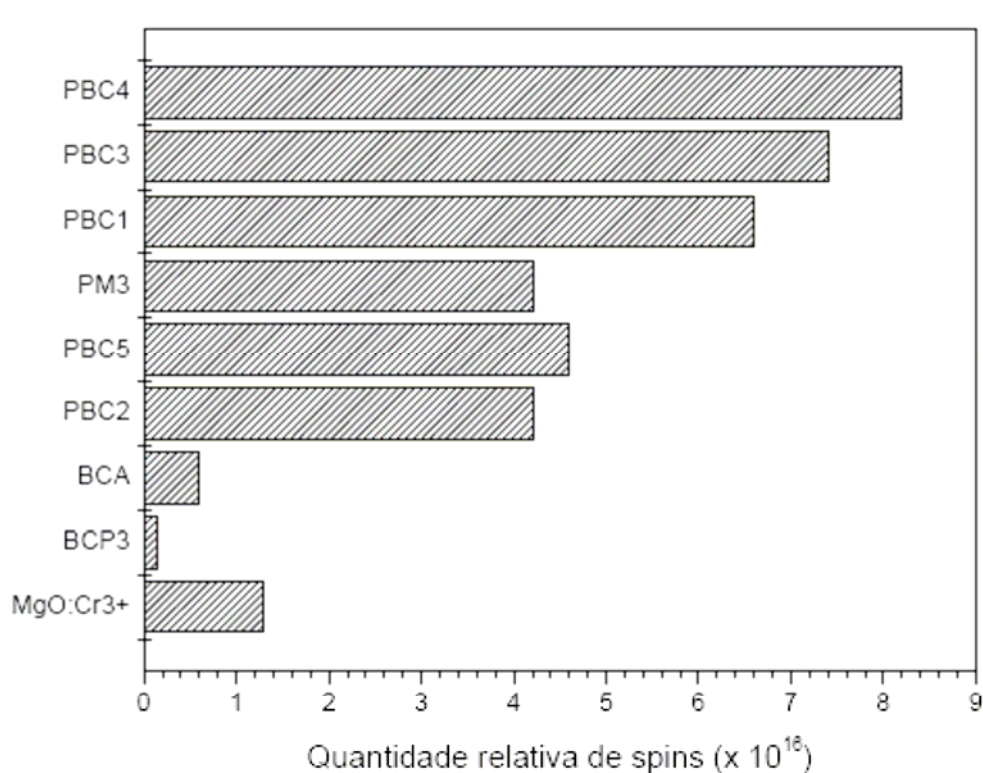


Figura 41 – Quantidade *spins* nas amostras analisadas relativo ao MgO:Cr³⁺

Na figura 41 a amostra que possui maior quantidade de *spins* é o petróleo da Bacia de Campos-RJ (PBC4). Todos os petróleos possuem a mesma ordem de grandeza na quantidade de *spins*, e estes estão coerentes com o estreito sinal de RPE do radical livre (ΔH_{pp} variando entre 4 e 6 Gauss), e também com a proximidade de seus valores de g ($\sim 2,0030$) com o valor de g para do elétron livre (2,0023).

A quantidade *spins* nos bioóleos é cerca de uma ordem de grandeza menor, em relação aos petróleos. Isto está relacionado com a menor concentração de aromáticos que são estruturas capazes de estabilizar o elétron desemparelhado, em sua composição química. PÜTÜN e colaboradores em 2004, relataram que a porcentagem de aromáticos em bioóleo proveniente da casca de arroz é menos que 10%. No entanto, este possui uma pesada fração de carbono (44,82%), hidrogênio (5,08%), nitrogênio (0,92%) e oxigênio (49,18%). Ainda PÜTÜN e colaboradores em 2004 fracionaram este bioóleo em asfaltenos e maltenos, utilizando cromatografia líquida de coluna. Assim a semelhança entre o bioóleo de casca de arroz e petróleo

quanto ao valor de $g=2,0031$ e a estreita linha com $\Delta H_{pp} = 5,2$ Gauss, deve-se ao tipo de estrutura química (asfaltenos) e também a presença de heteroátomos (principalmente oxigênio) em sua composição.

5 CONCLUSÕES

Os valores de g e ΔH_{pp} para as amostras de petróleo estão coerentes com o teor de aromaticidade presentes nestes óleos. O valor de g revela ainda a presença de oxigênio, nitrogênio e enxofre na estrutura molecular constituinte destes óleos.

O valor de g obtido do sinal de RPE de radical livre na amostra de óleo lubrificante virgem indica a presença de carbono e oxigênio na estrutura molecular constituinte destes óleos.

A mistura de óleo lubrificante usado em motores a gasolina e a diesel possui menor quantidade de oxigênio em sua estrutura química do que o óleo lubrificante virgem.

O valor de g obtido para as amostras de óleo lubrificante usado por motor a gasolina e óleo lubrificante usado por motor diesel sugere a presença de oxigênio como ligante na estrutura molecular constituinte destes óleos.

Para o óleo de xisto o valor de g obtido do sinal de RPE de radical livre sugere a presença de carbono e nitrogênio em sua estrutura química.

A alta viscosidade do óleo de xisto contribui para a largura de linha do sinal de RPE de radical livre obtido para esta amostra.

De acordo com a forma de linha, as amostras de óleo de xisto e óleo lubrificante virgem possuem mais variedades de radicais livres.

O número *spins* relativo ao $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ no sinal de RPE de radical livre detectados nas amostras de petróleo indicam maior grau de aromaticidade que os bioóleos extraídos de casca de arroz e caroço de pêsego após destilação.

REFERÊNCIAS

ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. **Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions**. Oxford, 1970.

ALGER, R.S. **Electron Paramagnetic Resonance: technique and applications**. Wiley, N.Y., 1968.

ASSEINHEIM, H.M. **Introduction to Electron Spin Resonance**. Plenum Press, N.Y., 1966.

BESIMON, Y.; DEROIDE, B.; ZANCHETTA, J. V. **Comparison between the Paramagnetic Resonance Spectra obtained in X- and W- bands on a fired clay: a preliminary study**. Journal Phys. Chem. Solids 60, 813-818, 1999.

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

BLOIS, M.S.; BROWN, H. W.; MARLING, J. E. **Symposium on Free Radicals in Biological Systems**. Academic Press, New York, N.Y., 117, 1961.

BUNCE, N. **Introduction to the interpretation of Electron Spin Resonance Spectra of Organic Radicals**. Journal of Chemical Education, 64 (11), 907-914, 1987.

CAMPOS, A. **Espectroscopia de RPE no Estudo da Fotodegradação de Asfaltenos em Petróleo Árabe e Colombiano**. 2002. Tese (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR.

DICKSON, F.E.; PETRAKIS, L. **Application of Electron Spin Resonance and Electronic Spectroscopy to the characterisation of Vanadium Species in Petroleum fractions**. Analytical Chemistry 46, 1129-1130, 1974.

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

ESQUIVEL, D. M. S.; ACOSTA-AVALOS, D.; EL-JAICK, L. J.; CUNHA, A. D. M.; MALHEIROS, M. G.; WAJNBERG, E.; LINHARES, M. P. **Evidence for Magnetic Material in the Fire Ant *Solenopsis* sp. by Electron Paramagnetic Resonance Measurements.** Naturwissenschaften 86, 30-32, 1999.

EPIFANOV, G.I. **Solid State Physics.** Moscou, 1979.

FRANCO, R. W. A.; MARTIN-NETO, L.; KATO, M. S. A.; FURLAN, G. R.; WALDER, J. M. M.; COLNAGO, L. A.. **Identification of irradiation treatment in black pepper by electron paramagnetic resonance.** International Journal of Food Science Technology 39, 395-401, 2004.

GIORDMAINE, J.A.; ALSOP, L.E.; NASH F.R.; TOWNES, C.H. **Paramagnetic relaxation at very low temperatures.** Physics Rev., 109 (2), 302-311, 1958.

GLINCHUK, M. D.; SKOROHOD, V.; BYKOV, I. P.; DIMZA, V.; CERNOSKOVA, E. **The study of polycrystalline $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ by the electron spin resonance of Fe^{3+} ions.** J. Physics Condens. Matter 63421-3428, 1994.

GRANT, E.F. **An analysis of the sensing method of automatic frequency control for microwave oscillators.** Proceedings of the Institute of Radio Engineers, 37(8), 943-951, 1949.

GUEDES, C.L.B.; Di MAURO, E.; MANGRICH, A.S.; RAMONI, M.; ANTUNES, V. 2001. **Estudo da Fotodegradação de Petróleo por meio de Ressonância Paramagnética Eletrônica.** Série Ciência - Técnica - Petróleo, Seção Química, Volume 3. Dezembro 2001. CD-ROM.

GUEDES, C.L.B.; Di MAURO, E.; ANTUNES, V.; MANGRICH, A.S. **Photochemical Weathering Study of Brazilian petroleum by EPR spectroscopy.** Marine Chemistry 84, 105-112, 2003.

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

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

KEARNS, D.R.; CALVIN, M. **Electrical and Magnetic Properties of Molecular Solids. III. Violanthrene and Some Others Donors with the Acceptors *o*-Chloranil, Iodine and Tetracyanoethylene.** J. Am. Chem.Soc., 83, 2110, 1961.

KNOWLES, P.F.; MARSH, D.; RATTLE, H.W.E. **Magnetic Resonance of Biomolecules - An introduction to the Theory and Practice of NMR and ESR in Biological Systems.** John Wiley & Sons, 1976.

LEINZ, V.A.; ESTANISLANDO, S. **Geologia Geral.** 6 ed. nacional São Paulo, 202-210, 1975.

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

MALHOTRA, V.M; BUCKMASTER, H.A. **9 and 34 GHz EPR Study of the Free Radicals in Various Asphaltenes: Statistical Correlation of the *g*-values with Heteroatom Content.** Org. Geochem. 8, 4, 235-239, 1985.

MCMILLAN, J.A. **Paramagnetismo Eletrônico.** The General Secretariat of the Organization of American States, Washington D.C., 1975.

MAZÚR, M., VALKO M. **EPR Signal Intensity in a Bruker Single TE₁₀₂ Rectangular Cavity. Position Dependence for a Standard Cylindrical Strong Pitch "Over-Full-Length Cavity" Sample.** Bruker-Biospin, SpinReport 150/151, 2002.

MITRAKIRTLEY, S.; MULLINS, O.C.; VANERP, J.; GEORGE, S.J.; CHEN, J.; CRAMER, S.P. **Determination of the Nitrogen Chemical Structures in Petroleum Asphaltenes using xanes Spectroscopy.** Journal of the American Chemical society. 115 (1), 252-258; 1993.

MONTANARI, L.; CLERICUZIO, M.; DEI PIERO, G.; SCOTTI, R. **Asphaltene Radicals and their Interaction with Molecular Oxygen: an EPR Probe of their Molecular Characteristics and Tendency to Aggregate.** Appl. Magn. Reson. 14, 81-100, 1998.

MULLINS, O. C., SHEU, E.Y., **Structure and Dynamics of Asphaltenes.** Plenum Press, NY, 1998.

NETO, P. R. C., ROSSI, L. F. S., ZAGONEL, G. F. **Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja usado em Frituras**. Química. Nova, 23 (4), 531-537, 2000.

ORTON, J.W. **Electron Paramagnetic Resonance**. London, 1968.
PAKE, G.E. **Paramagnetic Resonance – An introductory monography**. USA, W.A., BENJAMIN, Inc., 1962.

POOLE, C.P. JR. **Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques**. John Wiley & Sons, 1983.

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

POUND, R.V. **Frequency Stabilization of Microwave Oscillators**. Proc. of the IRE, 1974.

PRESTES, M.. **Biodiesel – Alternativa de Energia limpa, econômica e renovável**. Eco Repórter, 2003. Disponível em: < http://www.ecoviagem.com.br/ecoreporter/def_ecoreporter.asp?codigo=7377>. Acesso em 14 de fev. 2005.

PÜTÜN, A. E.; APAYDIN, E.; PÜTÜN, E. **Rice Straw as a Bio-oil source via Pyrolysis**. Energy 29, 2171-2180, 2004.

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

REVISTA MEIO AMBIENTE INDUSTRIAL. **Reciclagem de óleos lubrificantes**. Ano VI, ed. 31, nº 30, 124-132, Maio/Junho de 2001.

ROCHA, J. D.. **Bio-óleo pode substituir diesel na geração de energia**. Ciência Hoje on-line 09/09/2002. Disponível em:<<http://www2.uol.com.br/cienciahoje/chdia/n693.htm>>. Acesso em 14 de fev. 2005.

RUDIPEL RUDNICK PETRÓLEO LTDA. **Óleo combustível de Xisto tipo E (OTE) – Descrição do produto.** Joinville 2005. Disponível em: <http://www.rudipel.com.br/especificacao_05.htm#caracteristicas02>. Acesso em 14 de fev. 2005.

SARTORI, J.C. **Construção de um sistema para Ressonância Paramagnética Eletrônica em baixa frequência: Banda L e Banda S.** 1990. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de São Paulo de São Carlos, São Carlos.

SENESI, N. **Application of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry.** Adv. Soil Science 14, 77-130, 1990a.

SENESI, N. **Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part I. The electron spin resonance approach.** Anal. Chim. Acta 232, 51-75, 1990b.

SCOTTI, R.; MONTANARI, L. **Molecular Structure and Intermolecular Interaction of Asphaltenes by FI-IR, NMR, EPR.** Structures and Dynamics of Asphaltenes, Chap. 3. Plenum Press, New York, 79-113, 1998.

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

YEN, T.F.; ERDMAN, J.G.; SARACENO, A.J. **Investigation of the nature of free radicals in petroleum asphaltenes and related substances by Electron Spin Resonance.** Analytical Chemistry 34 (6), 694-700, 1962.

YEN, T.F.; SPRANG, S. R.: **Geochim. Cosmochim. Acta 34**, 694, 1977.

WERTS, J.E. **Nuclear and Electronic Spin Magnetic Resonance.** Chem. Rev. 55, 829, 1955.