



**DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM PETRÓLEO E PRODUTOS
RELACIONADOS, POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO**

AUGUSTA MARIA PASSAGLIA e F. W. LIMA

PUBLICAÇÃO IEA N.º 327
Fevereiro — 1974

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL

**DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM PETRÓLEO E PRODUTOS
RELACIONADOS, POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO**

Augusta Maria Passaglia e F. W. Lima

**Coordenadoria de Radioquímica
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**Publicação IEA Nº 327
Fevereiro - 1974**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng^o Roberto N. Jafet – Presidente
Prof.Dr.Emilio Mattar – Vice-Presidente
Prof.Dr.José Augusto Martins
Dr.Affonso Celso Pastore
Prof.Dr.Milton Campos
Eng^o Helcío Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM PETRÓLEO E PRODUTOS RELACIONADOS, POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO(*)

Augusta Maria Passaglia e F. W. Lima

SUMÁRIO

É feita a determinação de vanádio, ao nível de partes por milhão, em petróleo, produto de destilação de petróleo e em catalisadores de sílica alumina, para "cracking". O método adotado é o de ativação com neutrões térmicos.

A determinação instrumental do vanádio em petróleo, sem processamento químico, é feita após irradiação de quinze segundos em fluxo de neutrões térmicos correspondentes a 10^{12} n/cm².s, sendo a atividade de vanádio-52 determinada por intermédio de cintilômetro de NaI(Tl) ligado a analisador de 400 canais. Para as diversas frações de destilação de petróleo foi usado detector de Ge-Li ligado a analisador de 4096 canais, sendo que o tempo de irradiação corresponde a cinco minutos.

No caso de determinação do vanádio em catalisadores de "cracking" é necessário uma separação prévia à irradiação, fazendo-se fusão do catalisador com uma mistura de carbonato de sódio e potássio. Após a irradiação o vanádio é separado por meio de extração com solventes orgânicos e complexantes. O método apresenta especificidade, boa sensibilidade, precisão e exatidão adequada para adaptação do método a determinações rotineiras.

I. INTRODUÇÃO

A determinação de quantidades correspondentes a traços de metais em petróleo e derivados, bem como em catalisadores de craqueamento apresenta grande interesse. Especial atenção é dada principalmente ao vanádio e níquel contidos no petróleo, uma vez que as proporções mútuas desses dois metais, nos óleos crus, diferem de acordo com a fonte geológica do petróleo⁽¹⁾. Tal determinação pode, portanto, dar uma valiosa informação para a identificação e estudo da gênese do petróleo. Segundo Skinner⁽²⁾ os petróleos podem mesmo ser encarados como fontes de recuperação de vanádio.

Por outro lado, alguns dos elementos metálicos contidos no petróleo, tais como ferro, níquel, cobre e vanádio depositam-se sobre os catalisadores de craqueamento que, com isso, perdem parte de sua capacidade de seletividade⁽³⁾.

Além disso, o vanádio, bem como vários outros constituintes metálicos, acompanham os hidrocarbonetos através das operações de refino⁽⁴⁾ conferindo propriedades indesejáveis aos produtos finais, sendo que o aumento da concentração de vanádio nas frações mais pesadas cria problemas na combustão dos óleos residuais. A esse respeito Beach⁽⁵⁾, bem como Jordão e Souza Santos⁽⁶⁾ chamam atenção para o caso da rápida deterioração do material refratário de fornalhas nas quais foram usados óleos combustíveis contendo vanádio. Além desse efeito deletério relativo ao revestimento refratário de fornalhas, foi verificado por Reid⁽⁷⁾ que as impurezas contidas nos óleos combustíveis residuais e que são despreendidas durante a combustão causam problemas relativos à corrosão externa da superfície receptora de calor das

(*) - De Dissertação, de A.M. Passaglia, aprovada pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Ciências.

caldeiras.

Os combustíveis usados em turbinas a gás devem também atender a certos requisitos principalmente no que diz respeito às cinzas e conteúdo de vanádio, visto que o pentóxido de vanádio e vanadatos de sódio causam corrosão nas pás das turbinas a temperaturas acima de 650°C⁽⁸⁾. Gibbons e Rosborough⁽⁹⁾ verificaram que essa corrosão pode ser séria mesmo quando a concentração de vanádio está abaixo do limite de detecção dos métodos convencionais aceitos pela ASTM.

Como o método de análise por ativação é um método bastante sensível, podem ser usadas amostras relativamente pequenas sem a necessidade de concentrar previamente o vanádio, a partir de um volume maior de petróleo ou derivados, evitando-se, assim, o problema de perda de vanádio por volatilização. Tal método tem sido utilizado^(10, 11, 12, 13, 14, 15), em alguns casos, para a determinação de vanádio em petróleo, sendo que Brownlee⁽¹⁶⁾ empregou a análise por ativação para determinar vanádio em catalisadores de craqueamento extraíndo o vanádio com cupferron em clorofórmio.

No presente trabalho são apresentados os resultados obtidos com a aplicação do método de análise por ativação para a determinação de vanádio em petróleo, derivados e catalisadores de craqueamento. A determinação do vanádio no catalisador de craqueamento foi feita segundo o método aplicado por Das e colaboradores⁽¹⁷⁾ para analisar vanádio em rochas de silicatos, visto que as matrizes correspondentes, isto é, catalisador de craqueamento e silicatos se assemelham.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

Método

A fim de determinar o vanádio no petróleo e nos derivados de petróleo foi empregada a análise por ativação instrumental, não sendo necessário submeter as amostras a nenhum tratamento de concentração ou separação química. A Análise por Ativação instrumental para óleos crus e derivados foi facilitada pela baixa secção de choque, para neutrons térmicos, da matriz de carbono e hidrogênio.

No caso dos petróleos analisados, esse fato, mais a escolha de um tempo de irradiação adequado, 15 segundos, permitiram a determinação instrumental do vanádio, utilizando-se um cristal de cintilação de NaI(Tl), sem a necessidade de emprego dos contadores de Ge-Li de alta resolução, uma vez que tal tempo de irradiação foi insuficiente para ativar, apreciavelmente, outros elementos inorgânicos presentes no petróleo e cujas atividades poderiam interferir com a do vanádio-52. Com um tempo de irradiação pequeno, ativam-se, principalmente, os elementos de meia-vida curta, no caso o vanádio. Aumentando o tempo de irradiação já se faz notar a influência do cloro-38, cujos raios gama interferem com o fotopico do vanádio-52.

O vanádio no petróleo foi determinado usando-se duas técnicas diferentes de irradiação: 1) primeiramente as amostras de petróleo foram irradiadas juntamente com padrões de massas conhecidas de vanádio e por comparação das atividades de amostra e padrão determinava-se a massa de vanádio, 2) por meio de curva de calibração para vanádio; em geral, quando um certo número de amostras contendo quantidades variáveis do elemento desejado devem ser analisadas em bases de rotina, é aconselhável construir uma curva de calibração usando uma série de padrões com massas que abranjam uma determinada faixa de interesse. Em se tratando de

análise por ativação, essa curva de calibração relaciona a atividade do radioisótopo, normalizada para um mesmo fluxo de neutrons, com a massa do elemento irradiado.

Assim, obtendo-se a atividade do vanádio-52 numa amostra qualquer, com a devida correção de fluxo, visto que neste caso padrão e amostra não são irradiados conjuntamente, a massa de vanádio podia ser lida diretamente no gráfico ou usando a equação da curva de calibração, com a condição de que o procedimento utilizado para as amostras fosse o mesmo que o utilizado para padrões, isto é, as condições de irradiação e de contagem deveriam ser as mesmas.

Na análise dos derivados, o vanádio foi determinado usando a técnica de irradiação conjunta de amostra e padrão, irradiados durante 5 minutos. Foi usado um tempo de irradiação maior porque as contagens dos derivados foram feitas em um detector de Ge-Li, de menor sensibilidade do que o de NaI(Tl) usado para contar as amostras de petróleo, tendo entretanto, o detector de Ge-Li, maior poder de resolução. O uso desse detector de alta resolução se fez necessário em vista da grande desproporção entre o vanádio presente e os interferentes, o que impedia de as contagens serem feitas usando um detector de NaI(Tl) em virtude de não haver separação de picos. Esses interferentes são o cloro-38 e o alumínio-28 presentes em alguns derivados.

O vanádio no catalisador não pode ser determinado por meio de uma análise puramente instrumental, sem destruição da amostra, uma vez que, com a ativação, verifica-se a interferência de outros elementos presentes no catalisador que mascaram o fotopico do vanádio-52. Em tal caso, para se fazer a contagem do vanádio-52, foi preciso separá-lo, principalmente do alumínio-28 ($t_{1/2} = 2,3$ minutos; 1,78 Mev) que faz parte da matriz do catalisador.

Para a separação do vanádio-52 é necessário um método rápido, uma vez que sua meia-vida é curta. O método utilizado consiste basicamente de quatro etapas:

1. pré-tratamento da amostra
2. irradiação
3. separação química
4. contagem

Com o pré-tratamento da amostra, antes da irradiação, economiza-se tempo de manipulação com a amostra irradiada, o que é vantajoso tendo em vista a meia-vida curta do vanádio-52. O pré-tratamento consiste na fusão da amostra, dissolução do fundido, precipitação dos hidróxidos (quando se dá a retenção do vanádio por um processo de coprecipitação por adsorção pelo hidróxido de alumínio principalmente) e filtração. O precipitado obtido é irradiado juntamente com um padrão de vanádio. Após a irradiação o vanádio é separado por extração por solvente usando uma solução de N-benzoil-N-fenilhidroxilamina em clorofórmio, coletando-se então uma alíquota da fase orgânica para fazer a contagem.

a.) Preparo das Amostras

As análises de petróleo e derivados são feitas com cerca de meio a um mililitro de material. Introduce-se a amostra em um tubo de polietileno, com 5 centímetros de comprimento

e 1 centímetro de diâmetro, soldado numa extremidade. A seguir solda-se a outra extremidade tendo o cuidado de mergulhar o restante do tubo em gelo para evitar eventual perda por volatilização.

No caso do catalisador de craqueamento funde-se 50 miligramas de amostra com uma mistura de cabornato de sódio e carbonato de potássio, 1:1, em cadinho de platina. Após resfriamento, dissolve-se o material fundido com ácido nítrico 3,5 M e oxida-se o vanádio ao estado pentavalente, adicionando permanganato de potássio a 5% até a solução adquirir cor rosa persistente. Junta-se hidróxido de amônio 2N até atingir um pH entre 5,5 e 6,5, filtrando-se o precipitado formado, no qual encontra-se adsorvido o vanádio, em papel Whatman nº 41. Lava-se o precipitado com água desionizada. O papel de filtro com o precipitado, é ligeiramente secado em estufa sendo em seguida dobrado e colocado em um envelope de polietileno, ficando preparado para a irradiação.

b.) Preparo dos Padrões

Prepara-se a solução padrão a partir de pentóxido de vanádio dissolvido em ácido nítrico concentrado (1 a 2 ml) completando o volume do frasco com água desionizada.

Para fins de irradiação, os padrões foram preparados de duas maneiras: primeiro, secando alíquotas de 10 e 25 microlitros de uma solução de 400 microgramas de vanádio por mililitro sobre papel de filtro (retângulos de 2 cm x 1 cm), com o auxílio de uma lâmpada de raios infra-vermelhos. A outra forma de preparar os padrões para irradiação consistia em colocar em tubos de polietileno, conforme técnica descrita para as amostras de petróleo e derivados, cerca de meio mililitro de solução padrão com concentração variando entre 0,1 e 400 microgramas de vanádio por mililitro.

c.) Monitores de Fluxo

Como fluxômetro é utilizado um fio de alumínio-ouro, com 0,8 milímetros de diâmetro e com 0,1% de ouro. Cada monitor tem cerca de quatro milímetros de comprimento e massa da ordem de 2 a 3 miligramas.

d.) Irradiação

Os tempos de irradiação são de 15 segundos para o petróleo e de 5 minutos para os derivados de petróleo e catalisador de craqueamento, sendo o fluxo de neutrons térmicos da ordem de 5×10^{12} n/cm².s.

e.) Separação Química do Vanádio no Catalisador

O catalisador, após a irradiação, é colocado em um funil de separação de 100 mililitros, contendo 25 mililitros de ácido nítrico 3,5 M e 10 mililitros da solução de extração (solução a 1,5% de N-benzoil-N- fenilhidroxilamina em clorofórmio). O funil de separação é então agitado durante mais ou menos dois minutos e, após a separação das fases, a camada orgânica é transferida para outro recipiente.

f.) Contagens

Para a contagem das amostras de petróleo e de catalisador de craqueamento é utilizado um analisador de raios gama de 400 canais acoplado a um cristal de cintilação de NaI(Tl), tipo poço, de 7,6 centímetros x 7,6 centímetros. O tempo de contagem é de 1 ou 4 minutos, dependendo da maior ou menor quantidade de vanádio.

Para a contagem das amostras de derivados é utilizado um analisador de 4096 canais acoplado a contador de estado sólido de Ge-Li de 27 ml (3 keV de resolução para o pico de 1,33 MeV do cobalto-60).

No caso de petróleos e derivados, após a irradiação, as amostras são transferidas, não quantitativamente, para tubos de contagem previamente pesados. Terminada a contagem, os tubos com o material dentro são novamente pesados, obtendo-se assim a massa do petróleo ou derivado que foi contada.

Para fazer as contagens correspondentes às análises de catalisador, colocam-se 2 mililitros da fase orgânica da extração de vanádio em pequenos tubos de vidro que, por sua vez, são colocados em tubos apropriados para contagem. Evita-se assim o contato do clorofórmio com os tubos de contagem que são atacados, danificando, por sua vez, os cristais de cintilação.

g.) Curva de Calibração para Vanádio

Para construir a curva de calibração para o vanádio foram irradiados, durante 15 segundos, dezoito padrões em solução, com massas compreendidas numa faixa que abrange o conteúdo de vanádio dos diversos tipos de petróleo examinados. As atividades correspondentes do vanádio-52 foram corrigidas para um mesmo fluxo de neutrons com o uso de monitores (ligas Al-Au) convenientes irradiados juntamente com os padrões.

h.) Cálculos

A atividade do vanádio-52 nas amostras e padrões foi determinada calculando a área sob o fotopico do vanádio-52 e subtraindo a área correspondente do trapézio situado na base do fotopico conforme indicado por Bowen e Gibbons⁽¹⁸⁾.

Para determinar a massa de vanádio são comparadas as atividades do vanádio-52, no padrão e na amostra irradiados conjuntamente, para um mesmo tempo de decaimento. A massa de vanádio, no petróleo, também é determinada usando a equação da curva de calibração, quando então a atividade do vanádio-52 é corrigida para um mesmo fluxo de neutrons, por meio dos monitores de fluxo, pois neste caso, padrões e amostras não são irradiados conjuntamente.

i.) Interferências

A determinação de vanádio pelo método de análise aqui apresentado está sujeita às seguintes causas de erro:

- formação de vanádio-52 a partir de reações nucleares interferentes
- introdução de vanádio pelos reagentes utilizados no processamento químico anterior à irradiação (no caso do catalisador)

O vanádio-52 além de ser produzido a partir do vanádio-51 por uma reação do tipo (n, γ) também pode ser formado pelas seguintes reações nucleares: $^{52}\text{Cr}(n, p) ^{52}\text{V}$, $^{53}\text{Cr}(\gamma, p) ^{52}\text{V}$ e $^{55}\text{Mn}(n, \alpha) ^{52}\text{V}$.

Para verificar se houve interferências determinamos primeiramente a quantidade de crômio e manganês no catalisador, também por análise por ativação, e depois o vanádio formado a partir dessa quantidade. Observamos que o erro introduzido pelas reações (n, p) e (γ, p) foi insignificante pois a concentração de crômio no catalisador é muito pequena. Com a reação (n, α) forma-se 0,02 ppm de vanádio a partir do manganês (adicionado, como reagente, na forma de permanganato de potássio).

Nas amostras de petróleo e derivados o erro introduzido por tais reações é desprezível. O vanádio introduzido pelos reagentes utilizados no tratamento químico do catalisador foi determinado dando o resultado de 0,60 ppm.

III. RESULTADOS

Os resultados das determinações de vanádio nos vários petróleos analisados estão na Tabela I. Constam, dessa Tabela, tanto os resultados obtidos por meio da curva de calibração como os obtidos por meio de comparação direta com os padrões irradiados contemporaneamente com as amostras.

A fim de verificar se havia diferença significativa entre os resultados obtidos, foi feita uma análise de variância⁽¹⁹⁾, testando a hipótese de serem iguais as médias obtidas pelos dois métodos. Como a hipótese foi aceita a um nível de confiança de 95% concluímos que não há diferença significativa nos resultados determinados por um ou outro método. Em vista disso, apresentamos na Tabela 1, os valores das médias das quatro determinações para cada petróleo (duas determinações pela irradiação conjunta de amostra e padrão e duas determinações feitas com o uso da reta de aferição), o desvio dos resultados, bem como o valor relativo desse desvio.

Os resultados para os derivados de petróleo constam da Tabela II. Todos derivados que constam dessa Tabela, com exceção do querosene, (Refinaria Duque de Caxias - Petrobrás) foram cedidos pela Refinaria e Exploração de Petróleo União S.A. onde o cru processado era proveniente do Kuwait. Em alguns casos a atividade medida na região do fotopico do vanádio-52 estava abaixo do Limite de Detecção calculado de acordo com o critério de Curries⁽²⁰⁾. Nesse caso está indicada na Tabela apenas a massa mínima detectável.

Na Tabela III são apresentados os resultados das análises de amostras de catalisador novo.

Os valores registrados na Tabela III incluem o vanádio introduzido por todas as fontes interferentes no processo de determinação do vanádio. O valor real do vanádio existente na matriz é igual ao valor médio da Tabela III menos o valor do vanádio introduzido pelas reações nucleares interferentes e pelos reagentes. Como o desvio padrão é da ordem de unidades (ver Tabela III), é desprezível a quantidade de vanádio produzida pela reação $^{55}\text{Mn}(n, \alpha) ^{52}\text{V}$ de 0,02 ppm e a quantidade de vanádio introduzida pelos reagentes utilizados no tratamento químico da amostra, 0,60 ppm.

Na Tabela IV apresentamos os resultados das análises feitas com amostras de catalisador em equilíbrio. Esses resultados referem-se apenas ao vanádio que se depositou sobre o

TABELA I

Determinação de Vanádio em Petróleo

Amostra *	Petróleo	Vanádio (ppm)		Média (ppm)	Desvio Padrão (ppm)	Desvio Padrão Relativo (%)
		1ª Técnica **	2ª Técnica ***			
1	Basrah	24,67 24,71	24,75 24,30	24,6	0,2	0,8
2	Basrah	16,68 16,93	16,63 16,37	16,7	0,2	1,2
3	Kuwait	26,05 26,89	26,10 26,48	26,4	0,4	1,5
4	Kuwait	25,72 25,66	25,72 25,83	25,73	0,07	0,3
5	Árabe Virgem	14,80 15,31	15,40 14,65	15,0	0,4	2,7
6	Árabe	11,18 10,48	11,07 10,93	10,9	0,3	2,8
7	El-Morgan	19,96 20,29	20,06 19,71	20,0	0,2	1,0
8	Hassi Massoud	1,01 0,94	0,95 0,96	0,96	0,03	3,1
9	Sergipe	5,80 6,12	6,19 5,77	6,0	0,2	3,3
10	Baiano	0,87 0,84	0,81 0,86	0,84	0,03	3,6

(*) – amostras com massa variando entre 314,2 mg a 643,7 mg.

(**) – irradiação conjunta de amostra e padrão.

(***) – valores obtidos por meio de equação da curva de calibração.

TABELA II

Determinação de Vanádio em Derivados de Petróleo

Amostra *	Derivado	Vanádio		Média (ppm)	Desvio Padrão (ppm)	Desvio Padrão Relativo (%)
		(µg)	(ppm)			
1	Querosene	<0,016**	<0,041	—	—	—
2	Carga Vaporizada	0,050 0,044 0,068 0,042 0,057	0,11 0,10 0,12 0,10 0,11	<0,14***	—	—
3	Carga Líquida	0,082 0,092 0,084 0,100 0,089	0,21 0,23 0,20 0,24 0,22	0,22	0,02	9,1
4	Óleo Diesel	<0,012**	<0,032	—	—	—
5	Óleo nº 4 (óleo combustível)	<0,011**	<0,030	—	—	—
6	Óleo nº 6 (óleo combustível)	45,72 17,47 39,25 58,64 57,98	72,31 75,61 72,48 73,15 74,14	74	1	1,4
7	Resíduo Aromático	0,63 1,27 1,30 0,88 0,65	1,30 1,39 1,43 1,27 1,21	1,32	0,09	6,8

(*) — amostras com massa variando entre 231,0 mg a 911,2 mg.

(**) — resultados obtidos em 3 determinações.

(***) — a verdadeira média 0,11 ppm, está abaixo da concentração mínima determinável quantitativamente, 0,14 ppm.

Nota: nas amostras 1, 4 e 5 não foram calculados os valores da média e desvio uma vez que não foi detectado vanádio nesses derivados; na amostra 2, os valores dos desvios não foram calculados porque a verdadeira média não atinge o nível de determinação quantitativa.

TABELA III

**Determinação de Vanádio em Catalisador
de Craqueamento Novo**

Amostra (*)	Vanádio	
	(μg)	(ppm)
1	5,45	109,00
2	5,50	110,00
3	5,69	113,80
4	5,45	109,00
5	5,60	112,00
6	5,51	110,20
7	5,50	110,00
8	5,45	109,00
9	5,54	110,80
Média	5,52	110
Desvio Padrão	0,08	2
Desvio Padrão Relativo (%)	1,4	1,8

(*) - 50 mg de amostra.

Nota: catalisador de sílica-alumina, tipo GI-DG, fabricado pela Houdry Process Corporation (cedido pela Refinaria e Exploração de Petróleo União S.A.).

catalisador durante o tempo em que as amostras estiveram em contato com a carga da torre de craqueamento, tendo já sido subtraída a quantidade do vanádio existente no catalisador quando novo.

TABELA IV

**Determinação de Vanádio em Catalisador
de Craqueamento em Equilíbrio**

Amostra *	Vanádio **		Média (ppm)	Desvio Padrão (ppm)	Desvio Padrão Relativo (%)
	(μg)	(ppm)			
1	2,36	47,2	47,8	0,5	1,0
	2,40	48,0			
	2,41	48,2			
2	1,41	28,2	28,3	0,4	1,4
	1,40	28,0			
	1,44	28,8			

(*) – 50 mg de amostra.

(**) – resultados obtidos após a subtração do vanádio existente no catalisador novo (5,52 μg de V).

Nota: a carga da torre de craqueamento que entrou em contato com o catalisador, é proveniente do cru do Kuwait.

A determinação do rendimento do método de determinação de vanádio em catalisador foi feito adicionando, a mesma massa de amostra, quantidades crescentes de vanádio e verificando qual a massa obtida após o tratamento químico. As massas de vanádio adicionadas e recuperadas encontram-se na Tabela V.

TABELA V

Determinação do Rendimento do Método de Análise
de Vanádio no Catalisador de Craqueamento

Amostra *	Vanádio		Médio (μg)	Porcentagem de Recuperação (%)
	Adicionado (μg)	Recuperado (μg)		
1 2	2	2,01 2,01	2,01	100,5
3 4 5	4	3,94 4,14 3,87	3,98	99,5
6 7	6	6,07 5,88	5,98 5,98	99,7 99,7
8 9	8	8,06 8,05	8,06	100,8
10 11	10	9,93 10,28	10,10	101,0
12 13	14	14,15 13,96	14,00	100,0
14 15	20	20,08 19,88	19,98	99,9
16 17	24	24,14 23,94	24,04	100,2
18 19	30	29,80 29,98	29,89	99,6
20 21	40	39,94 40,04	39,99	100,0
22 23	50	50,38 50,04	50,21	100,4
24 25	60	59,99 60,06	60,02	100,0

(*) — amostras de 50 mg.

IV. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

As determinações de vanádio nas diversas amostras de petróleo analisadas, e que constam da Tabela I, não foram comparadas com resultados obtidos por outro método de análise; entretanto, tendo em vista a técnica de análise não destrutiva aplicada, com a qual foram evitados problemas referentes à perda de vanádio por volatilização, bem como a escolha adequada do tempo de irradiação, o que permitiu obter a atividade do vanádio-52 livre de interferências, os resultados obtidos podem ser considerados como suficientemente exatos.

A exatidão do método de análise aqui estudado é comprovada pelo resultado do teste " t "⁽²¹⁾ empregado para testar a hipótese do valor da intersecção da reta de calibração do vanádio, com o eixo das ordenadas, ser igual a zero, hipótese essa que foi aceita a um nível de confiança de 95%. Um valor maior que zero para a intersecção indicaria que o método estaria sujeito a um erro constante e aditivo. Por outro lado, a análise da variância feita⁽²¹⁾, testando a hipótese de que não havia melhoria no ajuste dos pontos usando uma reta de dois parâmetros, hipótese também aceita a um nível de 95% de confiança, mostrou que o valor da ordenada na origem poderia ser considerado igual a zero. Em vista disto, concluímos que os resultados obtidos são exatos no nível de confiança testado.

Para obtermos essa informação para amostras reais fizemos diluições sucessivas de uma amostra de petróleo com isoctano até ser atingido o ponto em que o vanádio-52 não era mais detectável. Traçando o gráfico atividade em função da massa (para os pontos correspondentes a maiores massas de vanádio foram usadas amostras constituídas por misturas de petróleos), foi verificado que havia uma distribuição linear ao longo do trecho examinado (0,02 μg a 1,77 μg de vanádio) e que a ordenada na origem da reta podia ser considerada igual a zero a um nível de confiança de 95%. Em vista disso podemos concluir que não somente nas condições ideais dos padrões de vanádio mantém-se a exatidão do método, ficando comprovado que na matriz analisada esses requisitos também são mantidos.

A linearidade do método também foi comprovada por meio da aplicação do teste " t "⁽²¹⁾ e da análise da variância⁽²¹⁾ em que se verifica que existe uma regressão linear de atividade sobre massa de vanádio.

A precisão da análise, que caracteriza a reprodutibilidade do método, pode ser avaliada pelos valores dos desvios padrões apresentados na Tabela I. Observa-se que o máximo desvio apresentado foi de 3,6%, sendo portanto boa a precisão obtida com o método de determinação de vanádio em petróleo aqui apresentado, considerando, especialmente, que se trata de análise de traços.

A sensibilidade do método foi calculada de acordo com Currie⁽¹⁹⁾, sendo da ordem de 0,1 microgramas de vanádio a massa mínima determinável quantitativamente nas diversas amostras de petróleo analisadas. Essa sensibilidade é bastante boa, especialmente considerando que a análise é não destrutiva e dispensa qualquer pré-concentração de vanádio.

Para os diferentes derivados analisados, os valores representativos da sensibilidade do método encontram-se na Tabela VI.

A precisão do método de análise de vanádio em derivados de petróleo pode ser avaliada pelos desvios padrões apresentados na Tabela II onde vemos que tais desvios correspondem,

TABELA VI

Sensibilidade do Método de Análise por Ativação
para Vanádio em Derivados de Petróleo

Amostra	Derivado	Massa Mínima	
		Detectável (μg)	Determinável Quantitativamente (μg)
1	Querosene	0,016	—
2	Carga Vaporizada	0,022	0,070
3	Carga Líquida	0,022	0,070
4	Óleo Diesel	0,012	—
5	Óleo nº 4	0,011	—
6	Óleo nº 6	0,036	0,16
7	Resíduo Aromático	0,17	0,54

(*) — Os valores não registrados para massa mínima determinável quantitativamente (amostras 1, 4 e 5) correspondem a situações em que a quantidade de vanádio é menor do que a massa mínima detectável, isto é, 0,016, 0,012 e 0,011 μg , respectivamente.

como no caso dos petróleos analisados, a uma boa precisão por se tratar de análise de traços.

Quanto a dados relativos ao teor máximo permissível de vanádio em óleos combustíveis não encontramos nenhuma especificação brasileira a respeito, mas Jordão e Souza Santos⁽⁶⁾ apresentam uma Tabela onde constam as especificações para óleos combustíveis sugerida pela Associação Brasileira de Cerâmica, em que o teor máximo permissível de vanádio, em óleo combustível destilado para usos gerais de aquecimento doméstico e em indústrias, é de 50 ppm, teor esse facilmente determinável pelo método de análise por ativação.

O método de determinação de vanádio em catalisador de craqueamento, oferece condições de se obter determinações quantitativas, para as condições de análise usadas e para o trecho de massa testado, como podemos constatar pelos resultados que constam na Tabela V.

Também para o caso dos catalisadores de craqueamento, a precisão do método é

considerada satisfatória conforme mostram os valores dos desvios padrões apresentados nas Tabelas III e IV. A respeito da presença de vanádio no catalisador novo, Tabela III, encontramos a justificativa⁽²²⁾ de que para aumentar o rendimento dos produtos (aumento da atividade e seletividade do catalisador de craqueamento de sílica-alumina) o catalisador deve ser ativado com 0,001 - 0,002%, em peso, por compostos de vanádio.

Quanto à sensibilidade, o método oferece ótimas condições uma vez que o vanádio-52, no catalisador, é isolado dos interferentes e apresenta alta atividade depois de um tempo de 5 minutos de irradiação em um fluxo de neutrons da ordem de 5×10^{12} n/cm².s.

Em vista das condições de exatidão, precisão, sensibilidade e, principalmente, simplicidade de operação oferecidas pelo método de análise por ativação para determinação de vanádio em petróleo, derivados e catalisador de craqueamento, julgamos tal método como apropriado para determinação de rotina.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Refinaria e Exploração de Petróleo União S.A. e Refinaria Duque de Caxias pela doação de amostras que permitiram o estudo em pauta.

SUMMARY

Vanadium at level of parts per million, in petroleum, petroleum fractions and in silica alumina cracking catalyst, was determined by activation analysis.

Instrumental determination of vanadium in petroleum was made after 15 seconds of irradiation and the activity of vanadium-52 was measured by means of a NaI(Tl) scintillation detector coupled to a 400 channels analyser. Vanadium in petroleum fractions was also determined using instrumental reactor-neutron activation analysis. Counting was performed by means of a high resolution Ge-Li gamma-ray spectrometer coupled to a 4096 channels analyser. The irradiation time was 5 minutes.

In the case of determination of vanadium in cracking catalyst it was necessary a pre-irradiation treatment of the catalyst by fusion with a mixture sodium and potassium carbonate. Radiochemical separation of vanadium, after irradiation, was made by solvent extraction.

For all irradiation a thermal neutron flux of about 5×10^{12} n/cm².s. was used.

According to the results obtained, the analytical method of neutron activation for vanadium in petroleum and distillation products, as well as in cracking catalyst, is a method specific, sensitive, precise and adequate for routine analysis.

REFERÊNCIAS

- (1) - Brunnock, J. V., D. F. Duckworth, G. C. Stephens, J. Inst. Petrol, 54, 310(1968).
- (2) - Skinner, D. A., Ind. Eng. Chem., 44, 1159 (1952).
- (3) - Mills, G. A., Ind. Eng. Chem., 42, 182 (1950).
- (4) - Woodle, R. A., W. B. Chandler Jr., Ind. Eng. Chem., 44, 259 (1952).
- (5) - Beach, L. K., J. E. Sherwemaker, Ind. Eng. Chem., 49, 1157 (1957).
- (6) - Jordão, M. A. P., P. S. Santos, Cerâmica, XVI, 304(1970).
- (7) - Reid, W. T., Seventh World Petroleum Congress - Proceedings, 7, 151(1967).
- (8) - Nikolaeva, V. G., A. G. Malin, A. Ya. Kukhnina, J. A. Baybursky, B. I. Komarov, E. V. Kolotushkina, G. I. Levinson, A. A. Perchenko, I. B. Sangin, B. F. Korobov, P. I. Krechetova, Seventh World Petroleum Congress - Proceedings, 7, 57(1967).

- (9) - Gibbons, D., D. F. Rosborough, 2nd. Symposium on the Recent Developments in Neutron Activation Analysis, 28 June - 1 July, 1971 - Cambridge (10).
- (10) - Colombo, U. P., G. Sironi, G. B. Fasolo, R. Malvano, Anal. Chem., 36, 802 (1964).
- (11) - Brooksbank, W. A., G. W. Leddicotte, H. A. Mahlman, J. Phys. Chem., 57, 815 (1953).
- (12) - Brownlee, Jr., J. L., W. W. Meinke, AECU-4438, Progress Reports, 8, 59, November 1958 - October 1959.
- (13) - Vajta, L., G. Palmai; I. Szebenyi, G. Toth, Periodica Polytech. Chemical Engineering, 10, 269(1966).
- (14) - Vajta, L. G. Palmai, I. Szebenyi, G. Toth, Periodica Polytech. Chemical Engineering, 11, 275(1967).
- (15) - Shah, K. R., R. H. Filby, W. A. Haller - J. Radional. Chem., 6, 185(1970).
- (16) - Brownlee Jr., L. J., TID-6311, Department of Chemistry, University of Michigan - Ann Arbor, Michigan, June 1960.
- (17) - Das, H. A., N. Graaff, D. Hoede, J. Zonderhuis, Radiochem. Radional. Lett., 4, 307
- (18) - Bowen, H. J. M., D. Gibbons, Radioactivation Analysis, p. 55, Oxford University Press, London (1963)
- (19) - Torres, O. F. F. - Curso de Estatística, Vol. II, Cap. XI, p. 20 - Publicação Escola Politécnica, USP (1969).
- (20) - Currie, L. A. - Anal. Chem., 40, 586 (1968).
- (21) - Brownlee, K. A. - Statistical Theory and Methodology in Science and Engineering, Chapter II, New York, John Wiley, Second Edition (1965).
- (22) - Eigenson, A. S., R. M. Masagutov, R. A. Danilova, G. G. Debinina, G. A. Berg, Chemical Abstracts, 67, 83661Y, October 30(1967).