

INIS-mf-1014

AUGUSTA MARIA PASSAGLIA

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

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE " MESTRE EM
CIÊNCIAS "

SÃO PAULO - 1972

AUGUSTA MARIA PASSAGLIA

ESTUDO DA DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM PETRÓLEO
E PRODUTOS RELACIONADOS POR ANÁLISE POR ATIVA-
ÇÃO

Dissertação Apresentada ao Ins-
tituto de Química da Universida
de de São Paulo Como Parte dos
Requisitos Necessários para Ob
tenção do Título de "Mestre em
Ciências".

ORIENTADOR :

Prof. Dr. Fausto Walter de Lima

AGRADECIMENTOS

Desejo externar meus agradecimentos ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Diretor do Instituto de Energia Atômica, pela oportunidade concedida de estagiar junto à Divisão de Radioquímica e assim poder desenvolver o presente trabalho.

Agradeço também ao Prof. Dr. Fausto Walter de Lima, Chefe da Divisão de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica, pela orientação e auxílio recebidos durante a execução da presente dissertação.

Ao Prof. Dr. Antonio B.J.B. Todesco, da Cadeira de Físico-Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, agradeço a compreensão e o interêsse demonstrado no meu encaminhamento profissional.

Agradeço ao Sr. Joaquim Gonçalves da Silva Filho, Assistente do Centro de Pesquisas da Refinaria e Exploração de Petróleo União S.A., pelas amostras de petróleo, derivados e catalisador cedidas, bem como pela colaboração e boa vontade sempre demonstradas.

Agradeço ao colega Eng. Chang Loo Sih que, junto à Refinaria Duque de Caxias, obteve e prontamente enviou as amostras de petróleo e querosene solicitadas.

Também desejo agradecer aos colegas de trabalho, especialmente Célia Machado Silva e Laura Tognoli Atalla, pelas valiosas sugestões e esclarecimentos.

À Srta. Maria Aoki sou grata pelo paciente trabalho de datilografia.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e, em especial, ao amigo Cláudio Roberto Plüschel, ex-colega na Divisão de Radioquímica do I.E.A., pelo exemplo de integridade, dedicação ao trabalho e companheirismo sempre demonstrados.

Finalmente, minha gratidão ao Prof. Edison Peireira Bella pela amizade e constante estímulo e a meus pais por tudo que por mim fizeram.

R E S U M O

Estuda-se a aplicação do método de análise por ativação com nêutrons térmicos para a determinação de vanádio em petróleo de várias procedências, em derivados constituídos por querosene, carga vaporizada, carga líquida, óleo diesel, óleo combustível e resíduo aromático, e em catalisador de craqueamento.

Mostra-se que o método pode ser inteiramente instrumental no caso dos petróleos e dos derivados, sem nenhuma separação química.

No caso do catalisador de craqueamento não é possível a análise puramente instrumental, sendo necessária uma concentração preliminar do vanádio, antes da irradiação, o que é feito por técnica de coprecipitação com hidróxido de alumínio. Após a irradiação, o vanádio é separado por extração por solvente usando uma solução de N-benzil-N-fenilhidroxilamina em clorofórmio.

A etapa de extração do vanádio e preparação da amostra para contagem leva cerca de 10 minutos o que permite efetuar a contagem do vanádio-52 ainda com bastante atividade.

Discute-se a sensibilidade do método para cada um dos materiais mencionados acima, determinando-se, numericamente, a sensibilidade para cada um deles.

Determina-se a exatidão e a precisão e faz-se um estudo de erros que podem ser introduzidos por reações nucleares interferentes.

ÍNDICE

Pág.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO..... 1

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NO CASO DO VANÁDIO..... 15

II.1 - Considerações Teóricas..... 15

II.2 - Sensibilidade do Método..... 21

II.3 - Determinação da "Contagem de Fundo" ou "Branco" u_B 25

II.4 - Curvas de Calibração - Exatidão do Método..... 27

II.5 - Reações Nucleares Interferentes..... 30

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL..... 34

III.1 - Preparo das Amostras..... 35

III.2 - Preparo dos Padrões de Vanádio..... 37

III.3 - Monitores de Fluxo ou Fluxômetros..... 37

III.4 - Irradiação..... 38

III.5 - Separação Química do Vanádio no Catalisador de Craqueamento..... 39

III.6 - Contagens..... 40

III.7 - Cálculos..... 42

CAPÍTULO IV

RESULTADOS..... 43

CAPÍTULO V

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS INTERFERÊNCIAS.....	46
V.1 - Formação do Vanádio-52 a Partir do Crômio-52 e Crômio-53	46
V.1.1 - Determinação de Crômio.....	47
V.1.2 - Determinação do Vanádio-52 Formado pelas Reações $^{52}\text{Cr}(n,p)$ ^{52}V e $^{53}\text{Cr}(\gamma,p)^{52}\text{V}$	48
V.2 - Formação do Vanádio-52 a Partir do Manganês-55.....	49
V.2.1 - Determinação de Manganês.....	50
V.2.2 - Determinação do Vanádio-52 Formado pela Reação $^{55}\text{Mn}(n,\alpha)$ ^{52}V	51
V.3 - Determinação do Vanádio Introduzido Durante o Tratamento Químico da Amostra.....	52

CAPÍTULO VI

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SENSIBILIDADE E EXATIDÃO DO MÉTODO..	53
---	----

CAPÍTULO VII

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	56
-----------------------------	----

APÊNDICE I

DADOS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS, OBTIDOS POR REAÇÃO (n, γ) , CON- SIDERADOS NO PRESENTE TRABALHO.....	66
---	----

APÊNDICE II

NUCLÍDEOS PRODUTORES DE VANÁDIO-52.....	67
---	----

REFERÊNCIAS.....	68
------------------	----

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A determinação de quantidades correspondentes a traços de metais em petróleo e derivados, bem como em catalisadores de craqueamento e de dessulfurização tem sido, já há longo tempo, motivo de grande interesse.

Uma especial atenção é dada ao vanádio e níquel contidos nos petróleos, 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 informação valiosa para a identificação e estudo da gênese do petróleo. Segundo Skinner⁽²⁾ os petróleos podem mesmo ser encarados como fontes de recuperação de vanádio pois as quantidades desse elemento nos petróleos podem chegar a 1000 partes por milhão (ppm), de acordo
./.

com Guinn⁽³⁾.

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⁽⁴⁾. Além da perda da capacidade de seletividade, a transferência dos metais pesados, do óleo para o catalisador, faz com que o catalisador se deteriore.

Flaherty e Eldridge⁽⁵⁾ verificaram que os catalisadores de cobalto-molibdato utilizados para a dessulfurização dos óleos podem ser envenenados pelo vanádio.

Beach e Shewmaker⁽⁶⁾ verificaram que o vanádio, embora presente em baixas concentrações em certos óleos crus, contribui para a decomposição dos hidrocarbonetos, nas temperaturas de craqueamento, em carbono e hidrogênio.

De acordo com Woodle e Chandler Jr.⁽⁷⁾ o vanádio e vários outros constituintes metálicos acompanham os hidrocarbonetos através das operações de refino, apesar de serem tomadas precauções para evitar esse fato. Isso não somente causa dificuldades nas refinarias como também sua presença pode conferir propriedades indesejáveis aos produtos finais, sendo que o aumento da concentração do vanádio nas frações mais pesadas cria problemas na combustão dos

./.

óleos residuais. A êsse respeito Jordão e Souza Santos⁽⁸⁾, bem como Beach e Shewmaker⁽⁶⁾ chamam a atenção para o caso da rápida deterioração do material refratário de fornalhas nas quais foram usados óleos combustíveis contendo vanádio.

Além dêsse efeito deletério relativo ao revestimento refratário de fornalhas, foi verificado por Reid⁽⁹⁾ que as impurezas contidas nos óleos combustíveis residuais e que são desprendidas durante a combustão, causam problemas relativos à corrosão externa da superfície receptora de calor, nas caldeiras.

Os principais contaminantes dos óleos residuais e que causam problemas de corrosão são o enxôfre, os metais alcalinos e o vanádio. Dessa maneira o vanádio age duplamente para tornar mais intenso o problema da corrosão : de um lado por atuação própria e do outro por inutilizar os catalisadores de cobalto-molibdato, usados para dessulfurização, fazendo com que o enxôfre fique presente nos óleos e contribua para a corrosão. Reid⁽⁹⁾ verificou que tal efeito corrosivo faz com que ligas metálicas destinadas a serem usadas em caldeiras, projetadas para terem um tempo de vida de cerca de vinte anos, acabem tendo o seu tempo reduzido para não mais do que poucos meses em casos extremos.

Muitas substâncias provenientes de impurezas contidas no combustível fundem numa faixa de temperatura entre 4900C

a 705°C. A temperatura de fusão do pentóxido de vanádio é igual a 674°C⁽⁹⁾ sendo que alguns vanadatos de sódio fundem a temperaturas inferiores a 650°C⁽⁹⁾. Existem ainda muitas dúvidas sobre a maneira como esses vanadatos reagem com o metal e com a camada de óxido para provocar o desgaste dos tubos. Entretanto permanece o fato que pode existir uma ampla faixa da proporção de sódio para vanádio em compostos que fundem a temperaturas moderadamente baixas e, no estado de fusão, esses compostos atuam enérgicamente no que diz respeito aos fenômenos de corrosão. Isso explica, pelo menos em parte, porque o vanádio causa tantos problemas de corrosão.

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⁽¹⁰⁾. O pentóxido de vanádio também age no sentido de reduzir o ponto de fusão das cinzas provenientes do combustível. Isso resulta na aderência dos componentes das cinzas à superfície do metal dando-se então a reação com esse metal.

De acordo com Nikolaeva e colaboradores⁽¹⁰⁾, a corrosão provocada pelo pentóxido de vanádio tem lugar em virtude da oxidação contínua da liga metálica pelo oxigênio liberado pelo pentóxido de vanádio, sendo o pentóxido reduzido a compostos menos oxidados que são, então, reoxidados pelo oxigênio do gás combustível.

./.

Nikolaeva e colaboradores⁽¹⁰⁾ verificaram que o ponto inicial de fusão das cinzas, para os crus sulfurados, estava na faixa de 680°C a 720°C, enquanto que o ponto de fusão das cinzas de crus com pouco enxôfre estava numa faixa mais alta entre 750°C a 800°C. Em certos casos, quando o conteúdo de vanádio não excedia a 2 ppm, o ponto inicial de fusão era da ordem de 900°C. Portanto, com o uso de combustíveis residuais em máquinas que operam com turbinas a gás, em temperaturas superiores a 800°C, ocorre o problema da aderência das cinzas à superfície das pás. Milner e colaboradores⁽¹¹⁾, bem como Gibbons e Rosborough⁽¹²⁾, observaram os mesmos fatos mencionados por Nikolaeva, sendo que Gibbons e Rosborough verificaram que a corrosão pode ser séria mesmo quando a concentração de vanádio está abaixo do limite de detecção dos métodos convencionais aceitos pela ASTM como, por exemplo, o método espectrofotométrico. A importância do problema é de tal monta que refinarias de petróleo, na Inglaterra, estabeleceram com o grupo de Gibbons, em Harwell, um sistema em que as várias partidas de interesse da companhia são analisadas sistematicamente por análise por ativação, nos laboratórios de Harwell, em caráter rotineiro⁽¹³⁾.

Em vista dos fatos aqui apresentados, quase todos eles dizendo respeito à destruição dos revestimentos cerâmicos de fornos, à corrosão de tubos de vapor de caldeiras, corrosão de pás de turbinas e envenenamento de catalisadores, quer de craqueamento como os de dessulfurização, pode-se avaliar a importância que tem, para as

refinarias e usuários dos produtos petrolíferos, a análise do vanádio, nesses materiais.

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, a fim de obter-se as condições de determinação requeridas pelos métodos usuais de análise. A eliminação da redução de volume da amostra a ser analisada evita a eventual perda de vanádio por volatilização, o que também pode ocorrer quando a análise requer a destruição da amostra.

Nas condições em que Gibbons e Rosborough⁽¹²⁾ trabalham, em Harwell, para as determinações de vanádio em petróleo, o limite de sensibilidade, para vanádio, varia de 0,002 ppm para óleos leves a cerca de 0,02 ppm para óleos crus, sendo limitada essa sensibilidade pela concentração de outros elementos traços no óleo.

A respeito da possível volatilização do vanádio quando do processo de concentração de amostras, deve-se observar que parte do vanádio existente no óleo cru pertence a uma família de compostos com larga faixa de peso molecular. Esses compostos, de acordo com Treibs⁽¹⁴⁾, são complexos porfirínicos, sendo que Skinner⁽²⁾ verificou que esses complexos de vanádio são solúveis no óleo cru ou estão tão dispersos no óleo e que, além disso, tais complexos são estáveis

até 125°C, mas que mudam a sua forma, podendo passar a compostos voláteis, em temperaturas acima de 125°C e abaixo de 450°C. Ainda a respeito da volatilização Woodle e Chandler Jr.⁽⁷⁾ verificaram a presença de vanádio em produtos destilados de petróleo e justificaram sua presença pela volatilização do composto de vanádio existente no óleo cru, concluindo que somente os compostos com menor massa molecular contribuem para o aparecimento de vanádio nos destilados.

Horeczy e colaboradores⁽¹⁵⁾ verificaram também a presença de compostos vanádio-porfirina nas frações superiores da destilação do petróleo.

Milner e colaboradores⁽¹¹⁾, bem como Horeczy e colaboradores⁽¹⁵⁾ compararam a técnica de concentrar o vanádio nas amostras de petróleo, nos resíduos e nos destilados, por calcinação úmida com ácido sulfúrico, com a técnica de concentração por calcinação seca, relacionando as observações tiradas de tais experiências com a volatilidade dos complexos de vanádio-porfirina. Milner e colaboradores⁽¹¹⁾ mostraram que no caso de calcinação seca de destilados não se pode esperar resultados quantitativos. Tais resultados, em vanádio, são menores do que os obtidos através da técnica de calcinação úmida. As duas equipes de pesquisadores concordam em que a técnica de calcinação úmida pode ser usada para análise dos destilados de petróleo. A calcinação seca só é adequada para os crus e para as frações residuais.

As observações dos vários pesquisadores mencionados mostram que o problema da concentração de volume e o da calcinação é um problema bastante sério e que, podendo ser evitado, tal deve ser feito, o que pode ser alcançado através de um método instrumental, suficientemente sensível, como é o método de análise por ativação.

Tal método tem sido utilizado por vários pesquisadores para a determinação de vanádio nos petróleos e nos produtos derivados bem como outras substâncias relacionadas. Assim é que Colombo e colaboradores⁽¹⁶⁾ utilizaram a técnica de análise por ativação para determinar vanádio e outros elementos em petróleo, algumas frações destiladas, asfaltos e substâncias relacionadas. Escolhendo tempos de irradiação e decaimento adequados, para as amostras irradiadas, foi possível determinar as atividades, e portanto as massas, dos diferentes radionuclídeos formados. No caso do vanádio, foi necessário acompanhar o decaimento da atividade, nos espectros de raios gama, do fotopico característico do vanádio-52. Essa medida foi tomada porque, em muitos casos, verificou-se interferência do cloro-38 presente em quantidades relativamente altas.

Colombo e colaboradores⁽¹⁶⁾ compararam os resultados obtidos para óleo cru e asfaltos, através da análise por ativação, com os obtidos por meio de análise espectrográfica e espectrofotométrica. Verificaram que, em geral, encontravam resultados mais altos para as concentrações de vanádio quando o método adotado era

./.

a análise por ativação. Concluíram que tais resultados estavam mais próximos da quantidade real do metal no petróleo uma vez que nenhum tratamento térmico mais drástico da amostra foi requerido, o que poderia resultar em perda de vanádio por volatilização.

Ainda outros pesquisadores tais como Brooksbank e colaboradores⁽¹⁷⁾, Brownlee e Meinke⁽¹⁸⁾ utilizaram a análise por ativação para determinar vanádio no petróleo. Os primeiros usaram amostras pesando em torno de um grama e um tempo de irradiação de sete minutos. A concentração de vanádio foi calculada traçando a curva de decaimento do vanádio-52 que, a princípio, sofreu influência do cloro-38. Brownlee e Meinke⁽¹⁸⁾ utilizaram primeiramente um fluxo de nêutrons térmicos correspondente a 10^{11} n/cm².s para determinar vanádio no petróleo, sendo que um fluxo de 10^{12} n/cm².s dava origem a uma certa interferência devida ao sódio-24, a qual não foi verificada quando o fluxo era menor. Entretanto, aplicando um tempo de irradiação conveniente, dependendo do fluxo de nêutrons térmicos, essa interferência pôde ser corrigida, o que permitiu a determinação de quantidades de vanádio da ordem de $2,5 \times 10^{-9}$ g em aproximadamente 150 mg de óleo.

Brownlee⁽¹⁹⁾ analisou, posteriormente, petróleo e derivados, irradiando durante dez minutos, amostras com volume em torno de um mililitro contidas em tubos de polietileno. Os resultados para vanádio por meio da comparação direta com soluções padrões ,

./.

também irradiadas em tubos de polietileno, mostraram que determinações razoavelmente exatas e precisas poderiam ser feitas, não destrutivamente, na faixa de 0,1 a 1,0 ppm. Essas determinações foram completadas em menos de uma hora.

Um estudo da distribuição do vanádio nos diversos produtos destilados foi feito, pelo método de ativação, por Vajta e colaboradores⁽²⁰⁾. Primeiramente, tendo em vista a meia-vida curta do vanádio-52 ($t_{1/2} = 3,75$ minutos), contaram a amostra irradiada juntamente com o seu invólucro, com a finalidade de abreviar o tempo de decaimento e a consequente diminuição da atividade da amostra. Verificaram que, para amostras que continham vanádio numa concentração da ordem de partes por milhão, ou menos, a técnica de contar a amostra dentro do invólucro com que fôra irradiada não era apropriada, uma vez que a atividade devida às impurezas do invólucro influía na determinação do vanádio-52. A seguir, analisaram petróleo e algumas frações, sem o material de embalagem, obtendo bons resultados. Verificaram que para uma sensibilidade de 0,01 $\mu\text{g/ml}$ os desvios entre medidas paralelas sempre se mantiveram no intervalo de $\pm 10\%$.

Como quisessem esclarecer a distribuição do vanádio nas diversas frações de destilados decompueram o petróleo em "benzina" (o que destilou até 180°C), em "petróleo" (destilado de 180°C a 250°C), "gasol" (de 250°C a 350°C) e "resíduos" (acima de 350°C), utilizando um equipamento normal de Engler para a destilação.

./.

Observaram que somente uma pequena quantidade de vanádio contida no óleo cru, passava, durante a destilação, para as frações superiores.

Em outra publicação⁽²¹⁾ relataram experiências feitas no sentido de elucidar se as pequenas quantidades de vanádio encontradas nos destilados tinham sido transportadas por gotículas da fração em ebulição intensa. Para isso, compararam o rendimento e conteúdo em vanádio da benzina obtida em coluna de Vigreux (500 mm de comprimento; 30 mm de diâmetro) com os resultados obtidos por destilação no aparelho de Engler.

Verificaram que os resultados foram os mesmos concluindo então que o vanádio, presente na fração destilada até 180°C, não foi arrastado por gotículas da fração em ebulição, mas sim que houvera destilação.

Continuando com suas pesquisas, Vajta e colaboradores⁽²¹⁾ estudaram o fenômeno de sedimentação dos compostos de vanádio nos petróleos. Para realizar tal experiência guardaram, num recipiente, dez litros do óleo cru de Hahót, previamente homogeneizado por agitação e aquecimento. Após estocagem de um ano, analisaram frações colhidas nas camadas superior e inferior do petróleo e determinaram o seu conteúdo em vanádio. Para cinco determinações paralelas obtiveram, para as camadas superiores, um valor de 31,6 ppm de vanádio e para as amostras das camadas inferiores, um conteúdo de 31,8

./.

ppm o que indicou, de acôrdo com os autores mencionados, não haver sedimentação dos compostos de vanádio, nas condições experimentais descritas.

A eventual interferência, nas determinações de vanádio, causada pelo crômio e pelo manganês eventualmente existentes nas amostras, em virtude das reações $^{52}\text{Cr}(n,p) \ ^{52}\text{V}$ e $^{55}\text{Mn}(n, \alpha) \ ^{52}\text{V}$, foi estudada por Shah e colaboradores^(22,23) os quais concluíram ser desprezível tal interferência, no caso dos petróleos por êles analisados.

Estudo sôbre o efeito do vanádio sôbre os catalisadores de dessulfurização foi feito por Flaherty e Eldridge⁽⁵⁾ os quais passaram amostras de óleo residual (isto é, óleo do qual os componentes mais voláteis tinham sido prêviamente removidos) sôbre catalisadores de dessulfurização (catalisador de cobalto-molibdato) na presença de hidrogênio, sendo então removido o enxôfre do óleo. À medida que o óleo passava pelo catalisador o vanádio ía sendo retido e a proporção do enxôfre, no óleo, ía aumentando paulatinamente.

Brownlee⁽¹⁹⁾ empregou a análise por ativação para determinar vanádio em catalisadores de craqueamento (catalisador de sílica-alumina). Como o alumínio-28 interfere no fotopico do vanádio-52 foi indispensável uma separação química do elemento interferente. A grande rapidez de execução dessa separação, necessária porque

./.

o tempo de meia-vida do vanádio-52 é curto, não permitiu obter boa reprodutibilidade dos resultados, variando a percentagem de recuperação entre 18,4 e 71,4%.

Considerando a importância do problema, conforme exposto, quer sob o ponto de vista econômico, quer relativamente à qualidade dos derivados de petróleo produzidos, bem como à possibilidade de acidentes, como no caso mencionado de destruição do revestimento refratário de fornos e, ainda mais, a existência, na Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira" de São Paulo, de um reator funcionando diariamente com fluxo de nêutrons suficientemente alto para o tipo de análises consideradas, e ainda a existência de ótimo equipamento de contagem, em especial os contadores de estado sólido de germânio-lítio (Ge-Li) de alto poder de resolução e que não eram ainda empregados nos trabalhos pioneiros de Meinke e Brownlee^(18,19), decidimos investigar a possibilidade da análise por ativação de vanádio em petróleos, derivados e catalisadores de craqueamento. Eventualmente o método poderá ser aplicado rotineiramente para análise de tais materiais, no caso de haver companhias interessadas em tais de terminações.

No presente trabalho foram analisados, por método todo puramente instrumental, sem separações químicas, dez tipos de petróleo de diferentes procedências. Procuramos usar um tempo de irradiação tal que permitisse obter o fotopico do vanádio-52 livre de in

./.

terferências. A espectrofotometria de raios gama foi feita com um detector de NaI(Tl) acoplado a analisador de raios gama de 400 canais, para o caso dos petróleos.

Para a análise de derivados (carga líquida, carga vaporizada, resíduo aromático, querosene para motor de avião a jato, óleo diesel e óleos combustíveis) usamos um detector de Ge-Li, de alta resolução, associado a analisador de raios gama de 4096 canais.

A determinação de vanádio no catalisador de craqueamento foi feita aplicando o método desenvolvido por Das e colaboradores⁽²⁴⁾ para analisar vanádio em rochas de silicatos, visto que o tipo de catalisador de craqueamento analisado contém sílica e alumina em grande proporção. No caso do catalisador foi usado contador de NaI(Tl) e analisador de raios gama de 400 canais.

No caso dos catalisadores foi necessário uma separação química, com destruição da amostra, a fim de poder medir a atividade do vanádio-52, cujo fotopico é quase sempre obscurecido pelo fotopico do sódio-24, alumínio-28 e manganês-56 (ver Apêndice I). Foi aplicado um método de separação que oferece os requisitos básicos necessários a tal separação, tais sejam, rapidez, simplicidade e recuperação quantitativa.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NO CASO DO VANÁDIO

II.1 - Considerações Teóricas

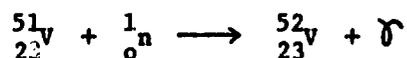
A análise por ativação apresenta-se como um método capaz de oferecer, em geral, condições de sensibilidade, especificidade, exatidão, precisão e simplicidade necessárias à análise de traços.

Tal método consiste na determinação dos constituintes de uma amostra pela utilização de certas propriedades nucleares dos radioisótopos dos elementos formados na amostra como consequência de reações nucleares convenientes.

Ao submetemos um elemento químico qualquer a um fluxo de nêutrons existe a possibilidade de os nêutrons penetrarem no núcleo dos átomos do material irradiado, resultando átomos radioativos. Assim, quando submetemos o vanádio à irradiação com nêutrons

./.

térmicos, teremos a seguinte reação :



O vanádio-52 é um isótopo radioativo que decai com a meia-vida de 3,75 minutos e emite radiações beta-menos com energia máxima de 2,47 MeV e raios gama de 1,43 MeV. O conhecimento de tais características nucleares do radioisótopo formado permite determinar a quantidade do elemento presente na amostra, conforme será visto, uma vez que o radioisótopo pode ser detectado e medido através das radiações nucleares por êle emitidas.

Para determinar a massa do elemento de interesse na amostra, utiliza-se a equação fundamental da análise por ativação :

$$m = \frac{A M}{6,02 \times 10^{23} \sigma \phi f (1 - e^{-\lambda t})} \quad (\text{II.1})$$

onde,

m - massa do elemento a ser determinado (g).

A - atividade (desintegração por segundo).

M - massa atômica do isótopo ativado.

σ - secção de choque (cm^2).

ϕ - fluxo de nêutrons ($\text{n}/\text{cm}^2.\text{s}$).

./.

- f - percentagem isotópica do isótopo considerado.
 $(1 - e^{-\lambda t})$ - fator de saturação.
 λ - constante de decaimento (s^{-1}).
t - tempo de irradiação (s).

Entretanto, a aplicação da fórmula (II.1) exige um conhecimento rigoroso do fluxo de nêutrons, de difícil determinação, o que dificultaria o trabalho do analista. Para contornar esse problema, utiliza-se a técnica da irradiação conjunta de amostra e padrão, esse último sendo constituído pelo elemento a ser determinado na amostra. Numa irradiação conjunta, o fluxo de nêutrons, tanto para o padrão como para a amostra, é o mesmo e as atividades induzidas são proporcionais as respectivas massas. Portanto, relacionando a equação (II.1) para amostra e padrão, temos :

$$\frac{M_a}{M_p} = \frac{A_a}{A_p} \quad (II.2)$$

onde,

- M_a - massa do vanádio na amostra.
 M_p - massa do vanádio no padrão.
 A_a - atividade do vanádio na amostra.
 A_p - atividade do vanádio no padrão.

Quando não é possível irradiar amostra e padrão conjuntamente, o que em geral acontece ao se trabalhar com radioisótopos de meia-vida curta como é o caso do vanádio, é necessário fazer uma correção no fluxo de nêutrons do reator, pois o fluxo que atinge padrão e amostra, irradiados não contemporaneamente, não é o mesmo. Nesse caso o problema é resolvido com o uso de monitores de fluxo, ou fluxômetros, que são irradiados juntamente com cada amostra e cada padrão analisados. A fórmula (II.2), com a correção de fluxo, toma a seguinte forma :

$$\frac{M_a}{M_p} = \frac{A_a/\alpha_a}{A_p/\alpha_p} \quad (\text{II.3})$$

onde,

α_a - atividade específica do monitor de fluxo irradiado juntamente com a amostra.

α_p - atividade específica do monitor de fluxo irradiado juntamente com o padrão.

Uma vez que a pureza e a identidade do radionuclídeo em estudo possam ser confirmadas pela determinação da meia-vida e energias das radiações emitidas, a especificidade da análise por ativação mostra-se excelente.

./.

As fórmulas (II.2) e (II.3) aplicam-se a elementos puros. Quando se tratar de uma amostra complexa, na qual estão presentes o elemento a ser analisado e os demais elementos constituintes da amostra, e se a determinação da atividade A_a é feita por intermédio de espectrometria de raios gama, é preciso que não haja superposição dos espectros de raios gama dos radioisótopos formados o que impediria a determinação da atividade do radioisótopo do elemento a ser analisado.

A análise por ativação para o vanádio é altamente favorecida pelas propriedades que êle apresenta. O vanádio-52 é o único isótopo radioativo formado por uma reação do tipo (n, γ) , com nêutrons térmicos, a partir dos isótopos estáveis do vanádio. Os isótopos estáveis do vanádio são apenas dois, o vanádio-50 e o vanádio-51, sendo que o vanádio-51, que é o isótopo estável que se transforma no isótopo radioativo vanádio-52, encontra-se presente na natureza com uma percentagem de quase 100% (99,76%), o que favorece a formação do vanádio-52.

Por outro lado, como a meia-vida do vanádio-52 é de 3,75 minutos, basta um tempo curto de irradiação da amostra, uma vez que para atingir a atividade de saturação, o tempo de irradiação necessário é de, aproximadamente, quatro vezes o tempo de meia-vida do radioisótopo de interesse. Assim, tempos de irradiação da ordem de segundos já proporcionam altas atividades, mesmo para

./.

quantidades de vanádio em torno de partes por milhão. Tais atividades consideráveis são possíveis de obter tendo em vista a alta secção de choque apresentada pelo vanádio, a saber, 4,5 barns.

Outro fator favorável à análise por ativação do vanádio é o esquema de desintegração apresentado pelo vanádio-52 que consiste somente de uma partícula beta e de um raio gama, dando, portanto, um espectro de raios gama muito simples.

Para determinar o vanádio no petróleo e derivados não foi necessário submeter as amostras a nenhum tratamento de concentração ou separação química. A análise por ativação instrumental para os óleos crus foi facilitada tendo em vista a baixa secção de choque, para nêutrons térmicos, da matriz de carbono e hidrogênio. No caso dos petróleos analisados, esse fato, mais a escolha de um tempo de irradiação adequado, quinze segundos, permitiram a determinação instrumental do vanádio, uma vez que tal tempo de irradiação foi insuficiente para ativar, apreciavelmente, outros elementos inorgânicos eventualmente 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, principalmente, do cloro-38 cujos raios gama interferem com o fotopico do

vanádio-52.

Escolhendo convenientemente os tempos de irradiação e de decaimento da atividade da amostra, antes da contagem, é possível determinar-se a atividade do vanádio-52, mesmo para as amostras de petróleo e derivados com pequena quantidade de vanádio, sem que haja interferência de nenhum outro elemento, conforme podemos ver pelos espectros dos petróleos e derivados, apresentados nas Figuras II.1 a II.5.

II.2 - Sensibilidade do Método

A sensibilidade do método de análise por ativação para vanádio nos diversos petróleos, derivados e catalisadores de craqueamento, foi calculada segundo o critério adotado por Currie⁽²⁵⁾.

Conforme pode ser observado nos trabalhos encontrados na literatura, o conceito de sensibilidade não é bem definido e sua interpretação varia muito de autor para autor. Em vista disto, Currie⁽²⁵⁾ procurou defini-lo em termos matemáticos. Tal pesquisador considera como necessária a introdução dos seguintes conceitos: Limite de Decisão (L_C), Limite de Detecção (L_D) e Limite de Determinação (L_Q), conceitos esses que serão apresentados a seguir.

./.

FIGURA 11.1(*)

ESPECTRO DE RAIOS GAMA DO PETRÓLEO BASRAH-1

(tempo de irradiação - 15 s ; tempo de contagem - 1 min)

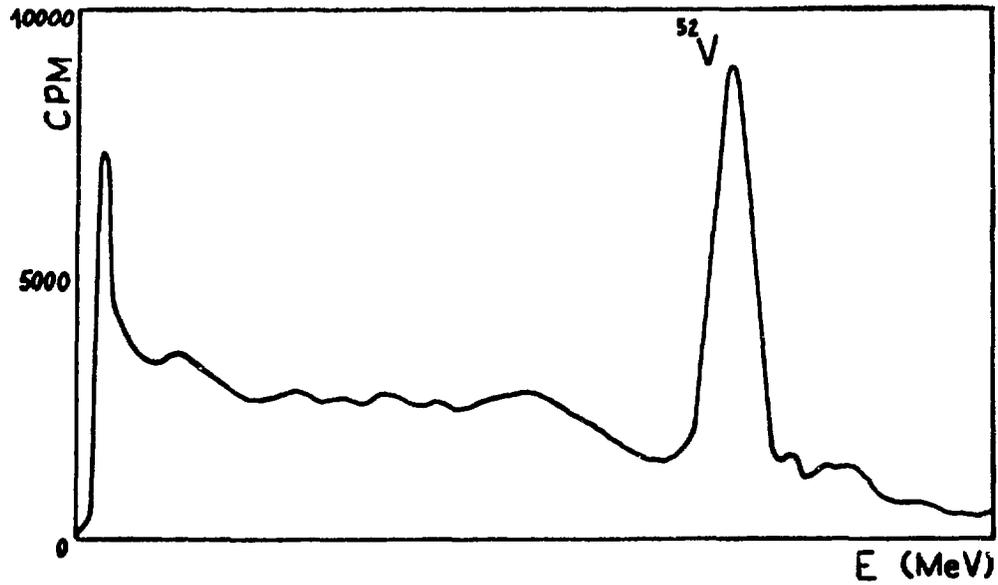
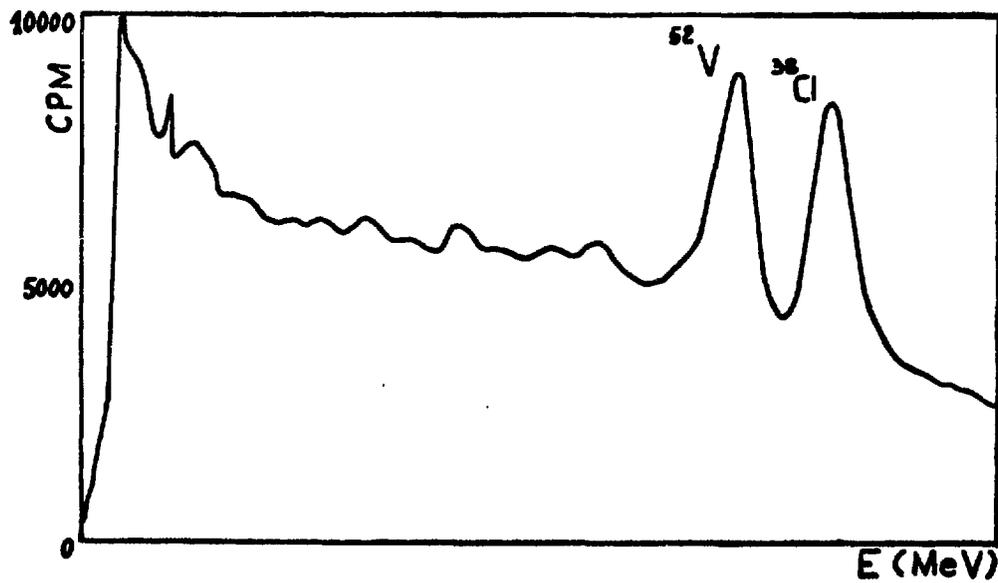


FIGURA 11.2(*)

ESPECTRO DE RAIOS GAMA DO PETRÓLEO BAIANO

(tempo de irradiação - 15 s ; tempo de contagem - 4 min)



(*) - Contador de NaI(Tl).

ESPECTRO DE RAIOS GAMA DA CARGA LÍQUIDA

(tempo de irradiação - 5 min ; tempo de contagem - 5 min)

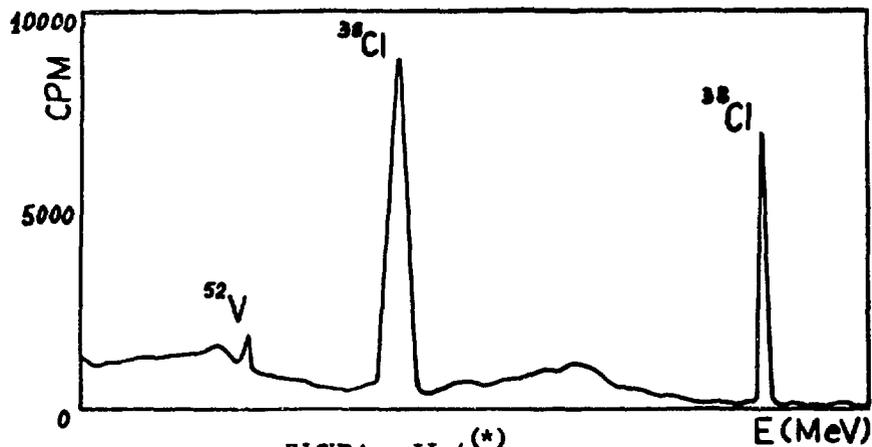


FIGURA 11.4(*)

ESPECTRO DE RAIOS GAMA DO RESÍDUO AROMÁTICO

(tempo de irradiação - 5 min ; tempo de contagem - 5 min)

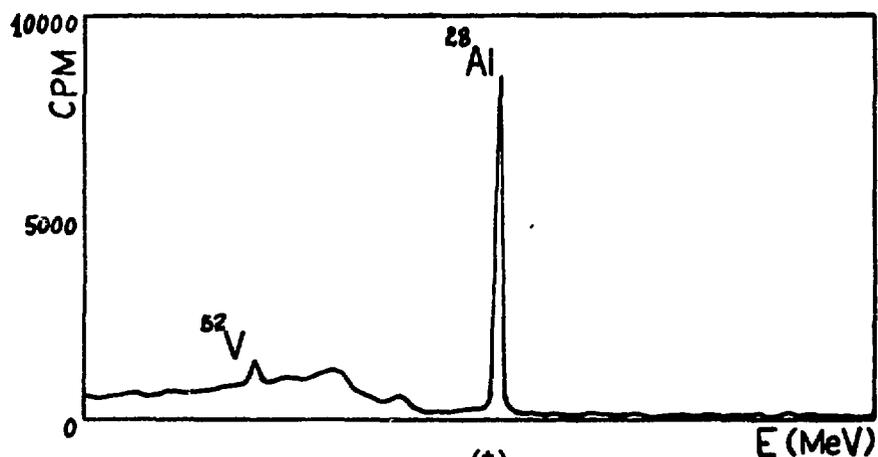
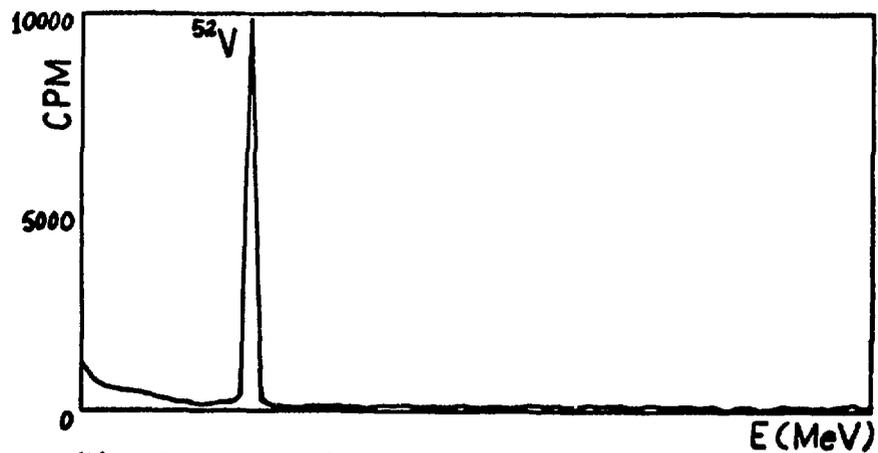


FIGURA 11.5(*)

ESPECTRO DE RAIOS GAMA DO ÓLEO COMBUSTÍVEL Nº 6

(tempo de irradiação - 5 min ; tempo de contagem - 5 min)



(*) - Contador de Cs-Li.

II.2.1 - Limite de Decisão ("Decision Limit") em que se pode decidir se um sinal observado (resposta do aparelho de medida) indica ou não detecção do que se procura. O "Limite de Decisão" é aplicado a análises isoladas, "a posteriori". Tal nível crítico é calculado, para as medidas de radioatividade, segundo relação⁽²⁵⁾ :

$$L_C = 2,33 \sqrt{u_B} \quad (II.4)$$

onde,

u_B - "background", ou "contagem de fundo", ou "branco".

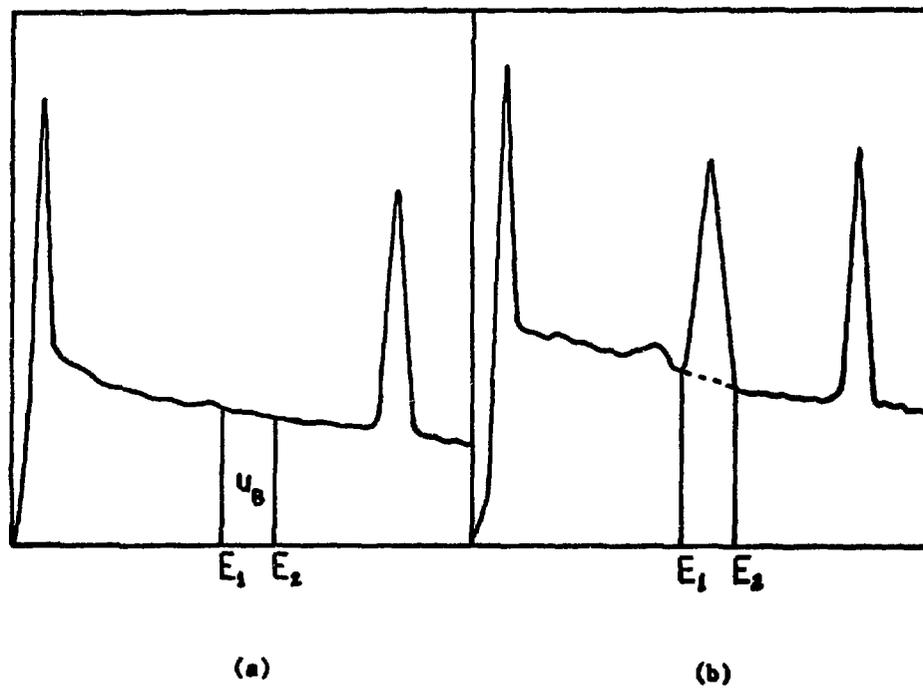
O "branco" ou "contagem de fundo", u_B , é definido por Currie⁽²⁵⁾ como o sinal obtido no aparelho quando se examina uma amostra idêntica, em princípio, à amostra de interesse, exceto em que o elemento a ser analisado está ausente na amostra que constitui o "branco". O "branco", portanto, leva em conta as interferências causadas pelas atividades dos demais elementos presentes na amostra. A Figura II.6 indica o que foi dito.

Um sinal observado deve exceder L_C para levar à decisão de "detectado".

II.2.2 - Limite de Detecção ("Detection Limit") estabelece o nível segundo o qual se pode confiar que um determinado método analítico con
./.

FIGURA II.6

CONCEITO DE "CONTAGEM DE FUNDO" OU "BRANCO" u_B



(a) - Espectro da amostra sem vanádio.

(b) - Espectro da amostra com vanádio.

u_B - Atividade devida ao "branco"

(ver, no Item II.3, como é feito o cálculo de u_B).

duzirá à detecção. O "Limite de Detecção" se aplica na elaboração de um método analítico, "a priori".

Esse limite é expresso pela relação⁽²⁵⁾ :

$$L_D = 2,71 + 4,65 \sqrt{u_B} \quad (II.5)$$

Na elaboração desses dois limites qualitativos de detecção, L_C e L_D , foram levados em consideração os dois tipos de erros a que uma decisão desse gênero está sujeita, ou seja, erro de primeira espécie (α), quando se decide que um elemento está presente quando na realidade não está, e erro de segunda espécie (β), quando se afirma que um elemento não está presente quando na realidade ele está. Para o cálculo de L_C e L_D os erros de primeira e segunda espécie foram considerados, por Currie⁽²⁵⁾, ambos iguais a 0,05 ($\alpha = \beta = 0,05$).

II.2.3 - Limite de Determinação ("Determination Limit") que indica o nível no qual a precisão da medida será satisfatória para determinações quantitativas.

Admitindo um desvio padrão, relativamente às contagens, igual a 10%, a fórmula para calcular o "Limite de Determina

./.

ção" é a seguinte⁽²⁵⁾ :

$$L_Q = 50 \left\{ 1 + \left[1 + u_B / 12,5 \right]^{1/2} \right\} \quad (II.6)$$

Em geral, as grandezas de interesse, no caso a massa mínima detectável (Limite de Detecção) e a massa mínima determinável quantitativamente (Limite de Determinação), não são medidas diretamente no aparelho mas estão relacionadas com o sinal observado (contagens) por meio de um fator de calibração que relaciona a resposta do aparelho com a massa presente. Assim, a massa mínima detectável m_D e a massa mínima determinável quantitativamente m_Q , relacionam-se com L_D e L_Q por

$$L_D = K m_D \quad (II.7)$$

$$L_Q = K m_Q \quad (II.8)$$

O valor de K, que é um fator de calibração, pode ser obtido, como o faz Currie⁽²⁵⁾, por cálculo teórico em que entram a eficiência do equipamento de contagem, taxa de saturação na produção do radioisótopo durante a irradiação, etc. ou, praticamente, conforme será apresentado no exemplo seguinte :

seja A a atividade correspondente à massa m de vanádio; ao valor L_D corresponde a massa m_D , isto é,

./.

$$\frac{A}{L_D} = \frac{m}{m_D} \quad \therefore L_D = (A/m) m_D = K m_D \quad (\text{II.9})$$

Analogamente se faz o cálculo considerando L_Q e m_Q .

Os valores numéricos da sensibilidade, para as várias amostras estudadas, serão apresentados posteriormente no Capítulo VI.

II.3 - Determinação da "Contagem de Fundo" ou "Branco" u_B

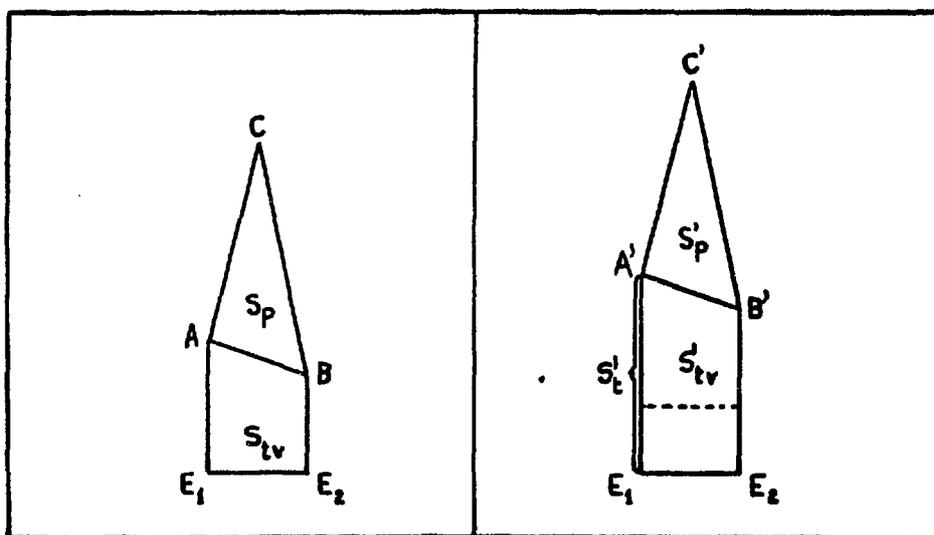
Como não é possível, sob um ponto de vista prático, dispor de uma amostra "branco", isto é, amostra idêntica à que está sendo analisada com exceção de não estar presente o vanádio, é necessário que a área (ou atividade), u_B , da Figura II.6, seja calculada na própria amostra real. Em tal amostra estão presentes o vanádio e os demais elementos que interferem na determinação da atividade no pico do vanádio-52 (energias de E_1 a E_2).

Primeiramente obtém-se o espectro de um padrão de vanádio-52 (ver Figura II.7a) e calcula-se a relação f entre a área S_{tv} do trapézio definido por E_1 , E_2 , B e A e a área S_p definida por B, A e C. Tem-se

./.

FIGURA II.7

DETERMINAÇÃO DA "CONTAGEM DE FUNDO" OU "BRANCO" u_B



(a)

(b)

- (a) - Pico do vanádio-52 em padrão de vanádio.
- (b) - Pico do vanádio-52 em uma amostra complexa (vanádio mais interferências).

$$f = S_{tv}/S_p \quad (II.10)$$

sendo que a relação f é uma constante, isto é,

$$f = S_{tv}/S_p = S'_{tv}/S'_p = S''_{tv}/S''_p = \dots = \text{const.} \quad (II.11)$$

Em seguida obtém-se o espectro da amostra real e que contém vanádio (Figura II.7b). O "branco" u_B será dado por

$$u_B = S'_t - S'_{tv} \quad (II.12)$$

em que S'_t é a área do trapézio no pico do vanádio-52 no caso da amostra real (com interferências) e S'_{tv} é a contribuição à área do trapézio, na amostra real, dada somente pelo vanádio-52. Portanto, substituindo S'_{tv} , em (II.12), pelo valor tirado de (II.11) tem-se :

$$u_B = S'_t - fS'_p \quad (II.13)$$

sendo que o valor da constante f fôra previamente determinado pelas relações (II.11) obtidas por meio de padrões de vanádio-52 puro.

./.

II.4 - Curvas de Calibração - Exatidão do Método (*)

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 abrangem uma determinada faixa de interesse. Em se tratando de análise por ativação, essa curva de calibração relaciona a atividade do radioisótopo com a massa do elemento irradiado.

Para construir a curva de calibração para o vanádio foram irradiados dezoito padrões com massas compreendidas numa faixa que abrange o conteúdo de vanádio dos dez tipos de petróleo examinados. As atividades correspondentes do vanádio-52 foram corrigidas para um mesmo fluxo de nêutrons com o uso de monitores ou fluxômetros convenientes (ligas de alumínio-ouro), irradiados juntamente com os padrões. Essa correção tornou-se necessária uma vez que padrões e amostras foram irradiados separadamente, sendo, portanto, diferente o fluxo de nêutrons em cada caso.

(*) - A noção de exatidão e precisão adotada neste trabalho está de acordo com o definido em "Guide for Measures of Precision and Accuracy" - Anal. Chem., 40, 2271 (1968).

A curva de calibração

$$A_c = a + bm \quad (\text{II.14})$$

relaciona as atividades A_c normalizadas para um mesmo fluxo ($A_c = A/\alpha$, em que A é a atividade de padrões de vanádio e α a atividade específica dos fluxômetros), com as massas m (microgramas), de vanádio. Os coeficientes a e b foram determinados pelo método dos mínimos quadrados⁽²⁶⁾ com os dados constantes da Tabela II.1 dando

$$A_c = 6,23 + 32,86 m \quad (\text{II.15})$$

Para verificar se a ordenada na origem ($a = 6,23$), da reta (II.15), pode ser tomada como igual a zero, dentro de um certo nível de confiança, foram feitos os estudos do teste "t" de "Student" e da análise de variância, de acordo com Brownlee⁽²⁶⁾. Verificamos em consequência desse estudo, que, dentro do nível de 95%, a pode ser considerado como igual a zero, isto é,

$$A_c = b'm \quad (\text{II.16})$$

Fazendo a determinação do novo coeficiente angular b' , pelo método dos mínimos quadrados, com os dados da Tabela II.1, obtivemos

./.

CAP. II

TABELA II.1

DADOS PARA O TRAÇADO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

A_c (*)	(**) m
5722	171,71
4990	152,41
4277	131,78
3769	115,82
2702	82,34
2248	66,45
1433	42,42
936	29,19
473	14,38
268	7,09
142	4,21
111	3,03
64	1,72
32	0,87
14	0,39
5	0,16
3	0,08
1	0,05

(*) A_c - atividade dos padrões de vanádio normalizadas para um mesmo fluxo de nêutrons.

(**) m - massa (microgramas) dos padrões de vanádio.

$$A_c = 32,91 m \quad (II.17)$$

cuja representação gráfica está na Figura II.8.

A informação de que a ordenada na origem, a , é igual a zero, mostra que o método é exato, pelo menos para o caso dos padrões, pois não há erro sistemático, o que significaria que a cada valor A_c/b seria necessário somar ou subtrair o valor a/b (erro sistemático), visto que

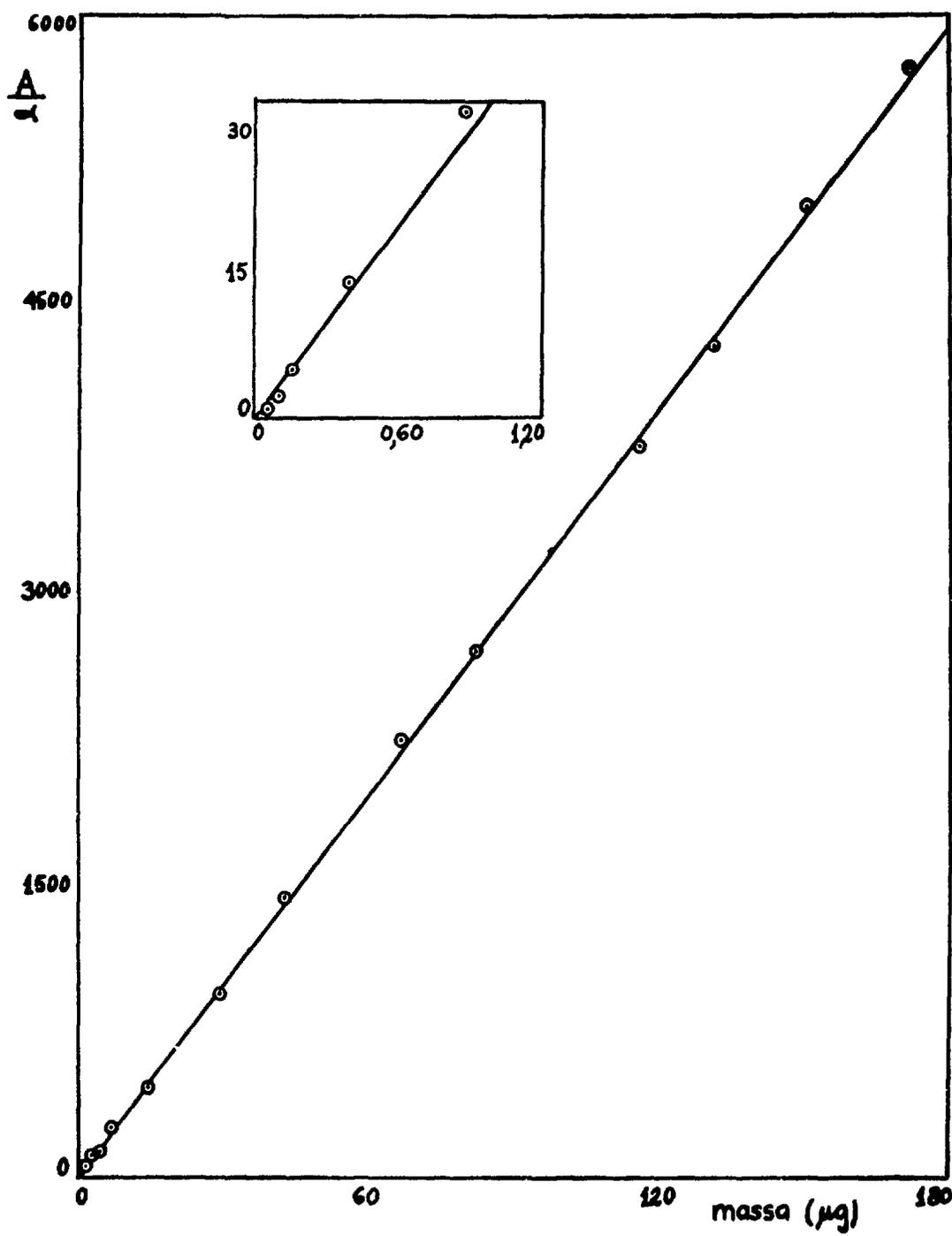
$$m = A_c/b - a/b$$

Para o estudo da exatidão no caso real das amostras de petróleo, não dispúnhamos de petróleo com quantidades mínimas de vanádio, o que nos permitiria construir curvas relacionando a atividade corrigida (A_c) em função de massa de vanádio e assim verificar se também nesse caso a ordenada na origem seria igual a zero. Por essa razão fizemos diluições sucessivas de uma amostra de petróleo com isoctano, a fim de obtermos, em condições que se aproximavam o mais possível da situação real, quantidades cada vez menores de vanádio, até ser atingido o ponto em que o vanádio-52 não seria mais detectável. Para os pontos do gráfico A_c em função da massa de vanádio, correspondentes a maiores concentrações de vanádio, foram usadas amostras de petróleo com proporções variadas desse elemento, ou mistura de tais amostras. Foi verificado que os pontos experimentais dis

./.

FIGURA II.8

CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA VANÁDIO



punham-se linearmente ao longo do trecho examinado (0,02 μ g a 1,77 μ g de vanádio) e que, testando a reta obtida, foi verificado ser nulo o valor da ordenada na origem com nível de confiança de 95%. Em vista disso podemos concluir que não somente nas condições ideais dos padrões de vanádio mantém-se a exatidão (e a linearidade) do método, ficando comprovado que na matriz analisada (matriz orgânica com pouca capacidade de absorção de nêutrons) esses requisitos também são mantidos.

No caso do catalisador de craqueamento o estudo da exatidão foi feito adicionando-se quantidades conhecidas de vanádio a um catalisador novo no qual fora, previamente, determinado o vanádio, e verificando qual a quantidade recuperada após o tratamento químico a que foi submetida a amostra. Os resultados dessas determinações serão apresentados no Capítulo VI.

Outras considerações sobre a linearidade do método, bem como sobre a precisão, serão apresentadas no Capítulo VII referente à Discussão e Conclusões.

II.5 - Reações Nucleares Interferentes

Como ao irradiarmos um determinado elemento de interesse, presente em uma certa matriz, estamos também irradiando o

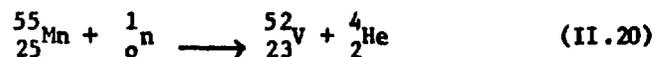
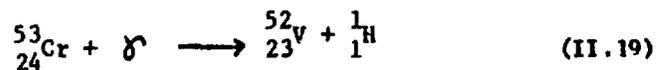
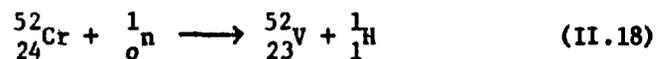
./.

material constituinte dessa matriz, bem como as demais impurezas ne la contidas, é possível a formação do mesmo radioisótopo a ser anali sado, como consequência de reações interferentes.

A reação nuclear (n, γ) que permite a análise do vanádio, por meio da irradiação com nêutrons térmicos, é, conforme já visto



Entretanto, 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⁽²⁷⁾ :



Entretanto, as secções de choque para reações do tipo (n, p) , (γ, p) e (n, α) são geralmente muito baixas comparadas às secções de choque para reações do tipo (n, γ) . Assim, para que es sas reações causem interferências consideráveis, é preciso que o ele ./.

mento interferente esteja presente em quantidades relativamente altas no material irradiado, o que em geral ocorre se a reação interferente é causada pelos elementos químicos que constituem a matriz. Esse é o caso das determinações de vanádio nos catalisadores de craqueamento visto que o crômio faz parte da matriz podendo haver, portanto, interferência causada pelas reações (II.18) e (II.19), isto é, $^{52}\text{Cr} (n,p)$ ^{52}V e $^{53}\text{Cr} (\gamma,p)$ ^{52}V respectivamente.

Kemp e Smales⁽²⁷⁾ investigaram a formação de vanádio-52 a partir do crômio e do manganês quando analisaram vanádio em rochas e meteoritos, por análise por ativação. A percentagem de crômio presente na amostra analisada (50 mg) estava abaixo de 1% e o máximo erro introduzido como resultado de reações do tipo (n,p) e (γ,p) não era maior do que 0,05 ppm.

Para o manganês, mesmo na presença de mais do que 10% de óxido de manganês, o máximo erro introduzido pela reação (n, α) foi da ordem de 0,05 ppm.

Os valores numéricos de tais interferências se rão apresentados no Capítulo V.

II.6 - Interferências Causadas pelos Reagentes

Quando há necessidade de tratamento químico

./.

das amostras, antes da irradiação, há a possibilidade de os reagentes introduzirem interferências, conforme se verá.

Na análise do catalisador de craqueamento, é introduzido manganês na amostra, na forma de permanganato de potássio, a fim de oxidar o vanádio ao estado pentavalente. O manganês adicional pode interferir na determinação de vanádio pela reação $^{55}\text{Mn} (n, \alpha)$ ^{52}V , relação (II.20).

Finalmente, o próprio vanádio pode ser introduzido pelos reagentes, quando há tratamento químico da amostra. Essa quantidade de vanádio pode ser determinada por meio de provas em branco, isto é, repetindo-se as operações químicas, somente com os reagentes utilizados na análise e sem o vanádio a ser determinado nas análises propriamente ditas.

Os cálculos correspondentes às interferências mencionadas serão apresentados no Capítulo V.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

No caso dos petróleos e derivados as análises foram inteiramente instrumentais, sem destruição das amostras e sem submetê-las a nenhum processo de concentração com o intuito de aumentar a proporção de vanádio em um dado volume de petróleo ou derivado.

Obviamente há grande vantagem, principalmente quanto ao fator tempo, em dispensar tratamentos químicos de separação. Também existe vantagem no fato de não ser necessário concentrar as amostras por aquecimento, com conseqüente diminuição de volume, em virtude da grande sensibilidade do método, evitando-se com isso eventuais perdas do elemento a ser analisado que podem ocorrer nos processos de concentração.

No caso dos catalisadores de craqueamento não foi possível uma análise exclusivamente instrumental, havendo necessi

./.

dade de coletar o vanádio, antes da irradiação, em precipitado de hidróxido de alumínio. Após a irradiação, o vanádio é separado por extração com N-benzil-N-fenilhidroxilamina em clorofórmio. Tal separação é muito rápida, o que é importante nos trabalhos com radioisótopos de meias-vidas curtas, podendo ser incluída nos métodos radioquímicos denominados "fast Radiochemistry" (ver referência 28) uma vez que permite separar o vanádio da amostra já irradiada em menos de dez minutos.

Passaremos em seguida a descrever as diversas fases experimentais para os três tipos de amostras analisadas, isto é, petróleo, derivados e catalisador de craqueamento.

Todas as drogas químicas utilizadas e mencionadas eram de grau analítico.

III.1 - Preparo das Amostras

No caso dos petróleos e derivados, cerca de meio a um mililitro de material foi introduzido em tubos de polietileno com dimensões correspondentes a cinco centímetros de comprimento e um centímetro de diâmetro. Uma das extremidades do tubo foi soldada antes de se introduzir a amostra, com ferro para solda de 200 watts. Após a amostra ter sido colocada no tubo, a outra extremidade

./.

soldada da mesma maneira, tendo-se o cuidado de mergulhar o restante do tubo em gelo, para evitar eventual perda por volatilização. Os petróleos que se apresentavam sólidos à temperatura ambiente, foram levemente aquecidos em banho-maria, a fim de poder ser feita a transferência da amostra para o tubo de polietileno.

No caso do catalisador de craqueamento, a amostra (50 miligramas de catalisador em pó) foi fundida com mistura de carbonato de sódio e carbonato de potássio, 1:1, em cadinho de platina. Após resfriamento, o material fundido foi dissolvido com ácido nítrico de concentração correspondente a 3,5 molar e o vanádio foi oxidado ao estado pentavalente, com algumas gotas de permanganato de potássio a 5%, adicionado até a solução adquirir cor rosa persistente. Adicionava-se hidróxido de amônio 2 N até ser atingido um pH entre 5,5 e 6,5, sendo o precipitado formado filtrado em papel Whatman n.41 e depois lavado. O papel de filtro, com o precipitado, foi ligeiramente secado em estufa, sendo em seguida dobrado e colocado em envelope de polietileno ficando preparado para a irradiação.

O precipitado consiste fundamentalmente de hidróxido de alumínio contendo, em menor quantidade, hidróxido de ferro e de crômio, visto que o ferro e o crômio também estão presentes no catalisador. A reação do vanádio pelo hidróxido de alumínio, ferro e crômio foi investigada por Marti e colaboradores⁽²⁹⁾ que constataram que o vanádio era retido quantitativamente por um processo de ad

./.

sorção. Verificaram também que a adsorção dava-se para semi-micro e micro-quantidades de vanádio sendo que a capacidade de arrastamento do alumínio era maior que a do cromo e do ferro.

III.2 - Preparo dos Padrões de Vanádio

Como padrão foi utilizada uma solução de 400 microgramas de vanádio por mililitro, preparada a partir de pentóxido de vanádio dissolvido em ácido nítrico concentrado, completando-se o volume do balão volumétrico com água desionizada.

Os padrões foram preparados para a irradiação colocando alíquotas de 10 e 25 microlitros da solução padrão sobre papel de filtro (retângulos de 2 cm x 1'cm) e secados com o auxílio de uma lâmpada de raios infra-vermelhos. Após estarem secos, os papéis foram dobrados ao meio e colocados em pequenos envelopes plásticos soldados nas extremidades.

No caso do petróleo, para construção da curva de calibração, os padrões foram irradiados na forma de solução com concentração variando entre 0,1 a 400 microgramas de vanádio por mililitro.

III.3 - Monitores de Fluxo ou Fluxômetros

Os fluxômetros foram obtidos de uma liga de

./.

alumínio-ouro, na forma de fio com cêrca de 0,8 milímetros de diâmetro, sendo de 0,1% a proporção de ouro na liga. Cada monitor tinha cêrca de 4 milímetros de comprimento com massas da ordem de 2 a 3 miligramas.

Convém salientar que, para o caso em que há necessidade do uso de monitores de fluxo, êsses monitores devem apresentar condições de homogeneidade suficiente para garantir a boa reprodutibilidade dos resultados. A fim de não introduzir erros com o uso de tais monitores, agimos da seguinte maneira : os vinte monitores utilizados na obtenção dos dados correspondentes à curva de calibração, foram tirados de um pedaço contínuo do fio de alumínio-ouro e tomados ao acaso a fim de serem irradiados. Os monitores utilizados para os padrões foram os mesmos irradiados com as amostras, após ter sido observado um tempo de resfriamento conveniente dos fluxômetros já irradiados para que a atividade do ouro-198 caísse a,praticamente, zero e os fios pudessem ser novamente usados.

III.4 - Irradiação

Para a irradiação, as amostras e padrões ben como os fluxômetros, quando era o caso, foram acondicionados em tubos de polietileno com tampa rosqueada, com cêrca de 10 centímetros de comprimento e 2,5 centímetros de diâmetro, denominados, na linguagem ./.

de laboratório, de "coelhos" ("pneumatic rabbits"). Os "coelhos" foram enviados diretamente do laboratório ao reator, através de canalização a vácuo, levando cerca de 30 segundos para ir ou para voltar após a irradiação.

Os tempos de irradiação foram de quinze segundos para os petróleos e de cinco minutos para os derivados de petróleo e catalisadores de craqueamento, sendo o fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 5×10^{12} n/s.cm².

A razão de irradiar os derivados por tempo mais longo, cinco minutos, é que as contagens dos derivados foram feitas em contadores de estado sólido de Ge-Li, de excelente resolução, mas de baixa eficiência quando comparada com os cristais de cintilação de NaI(Tl) que foram usados para a contagem dos petróleos.

Quanto ao catalisador, o tempo de irradiação foi também relativamente longo, cinco minutos, para induzir uma maior atividade ao vanádio a ser determinado e assim permitir a sua separação química sem grandes perdas em atividade.

III.5 - Separação Química do Vanádio no Catalisador de Craqueamento

No caso do catalisador de craqueamento, após a irradiação, a amostra foi retirada do invólucro e colocada em um

./.

funil de separação de 100 mililitros que já continha 25 mililitros de ácido nítrico 3,5 N e 10 mililitros da solução de extração (solução a 1,5% de N-benzil-N-fenilhidroxilamina em clorofórmio).

O funil de separação foi agitado durante mais ou menos dois minutos. Após a separação das fases a camada orgânica foi transferida para outro recipiente.

O método de separação do vanádio no catalisador de craqueamento é uma adaptação do método desenvolvido por Das e colaboradores⁽²⁴⁾ para determinação de vanádio em rochas de silicatos, por análise por ativação. Deve-se notar que o catalisador de craqueamento é constituído principalmente de sílica-alumina, o que nos levou a tomar como base o método apresentado pelos autores mencionados para atingir nosso objetivo.

III.6 - Contagens

Para as contagens, no caso dos petróleos e do catalisador de craqueamento, foi utilizado um analisador de raios gama de 400 canais acoplado a cristal de cintilação de NaI(Tl), tipo poço, com dimensões correspondentes a 7,6 centímetros x 7,6 centímetros. O tempo de contagem foi de 1 ou 4 minutos, dependendo da maior ou menor quantidade de vanádio, quer para as amostras como para os

droen.

Para os derivados de petróleo utilizou-se um analisador de 4096 canais acoplado a contador de estado sólido de Ge-Li de 27 cm³ (3 keV de resolução para o pico de 1,33 MeV do cobalto-60). Nesse caso não foi possível o uso do contador de NaI(Tl), de maior eficiência que os contadores de Ge-Li, em virtude de haver considerável interferência causada pelos radioisótopos presentes nos derivados de petróleo, sendo insuficiente a resolução do contador de NaI(Tl). O tempo de contagem foi de 5 minutos.

Tanto no caso dos petróleos como no dos derivados, as amostras foram transferidas não quantitativamente, após a irradiação, para tubos de contagem previamente pesados. Terminada a contagem os tubos com o material dentro foram pesados novamente obtendo-se assim a massa do petróleo ou derivado que fôra contada.

Para a contagem correspondente às análises do catalisador, tomavam-se 2 mililitros da fase orgânica da extração os quais foram transferidos para pequenos tubos de vidro e esses últimos colocados nos tubos (de plástico) usados para contagem. Evitava-se, assim, contacto do clorofórmio com os tubos de contagem que poderiam ser atacados danificando, por sua vez, os cristais de cintilação.

./.

III.7 - Cálculos

A atividade do vanádio em cada amostra foi de terminada calculando a área sob o fotopico do vanádio-52 e subtraindo a área correspondente do trapézio situado na base do fotopico, confor me o indicado por Bowen e Gibbons⁽³⁰⁾. Esta atividade pode ser calcu lada de várias maneiras, mas o método de integrar a área do pico, o que é feito pelo próprio analisador de raios gama, é geralmente o mais adotado.

Procede-se da mesma maneira para determinar a atividade do vanádio-52 nos padrões e aplica-se a relação (II.2) ou (II.3), conforme o caso, ou então usa-se a reta de aferição, Figura II.8, ou sua expressão algébrica, relação (II.17), para calcular a massa de vanádio correspondente.

Em todos os casos em que duas atividades são utilizadas nas medidas, tais sejam as do padrão e as da amostra, de vem ser referidas ao mesmo tempo de decaimento radioativo, isto é, deve-se fazer o que se denomina "correção ao tempo zero".

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Os resultados das determinações de vanádio nos vários petróleos estão na Tabela IV.1. Constam dessa Tabela os resultados obtidos por meio da reta de aferição representada pela equação (II.17) e os resultados obtidos por meio das relações de comparação direta com os padrões irradiados contemporaneamente com as amostras, relação (II.2).

A fim de verificar se havia diferença significativa entre os resultados obtidos pelos dois métodos foi feita análise de variância⁽³¹⁾, 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 IV.1 os valores das médias das quatro determinações para cada petróleo (duas

./.

CAP. IVTABELA IV.1ANÁLISE DE VANÁDIO EM PETRÓLEO

Amostra *	Petróleo	Vanádio (ppm)		Média (ppm)	Desvio Padrão	
		1a. técnica **	2a. técnica ***		(ppm)	Relativo (%)
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.

(**) - 1a. técnica - irradiação conjunta de amostra e padrão.

(***) - 2a. técnica - valores obtidos por meio da equação da curva de cali-
bração.

determinações pela irradiação conjunta de amostra e padrão e duas de terminações 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 IV.2. Em alguns casos a atividade medida na região do fotopico do vanádio-52 estava abaixo tanto do Limite de Detecção como do Limite de Decisão calculados de acordo com o critério de Currie⁽²⁵⁾ discutido no Capítulo II. Nesses casos foi indicada na Tabela IV.2 apenas a massa mínima detectável (Limite de Detecção).

Para o catalisador de craqueamento são apresentados resultados para o caso de um catalisador novo (Tabela IV.3) e de um catalisador em equilíbrio (Tabela IV.4). No caso do catalisador novo os valores registrados na Tabela IV.3 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 IV.3 menos o valor do vanádio introduzido pelos reagentes e pelas reações nucleares interferentes.

O resultado após subtração das interferências seria : $110,00 - 0,02 - 0,60 = 109,38$ ppm. Como o desvio padrão é da ordem de unidades, é desprezível a interferência referente ao vanádio introduzido pela reação $^{55}_{25}\text{Mn} (n, \alpha) ^{52}_{23}\text{V}$, de 0,02 ppm e a interferência devida à introdução de vanádio pelos reagentes utilizados no tratamen

T A B E L A IV.2

DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM DERIVADOS
DE PETRÓLEO

Amostra *	Derivado	Vanádio		Média (ppm)	Desvio Padrão	
		(µg)	(ppm)		(ppm)	Relativo (%)
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 massa mínima determinável quantitativamente, 0,14 ppm.

CAP. IVTABELA IV.3DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM CATALISADOR
DE CRAQUEAMENTO NÓVO

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.

CAP. IVTABELA IV.4DETERMINAÇÃO DO VANÁDIO EM CATALISADOR
DE CRAQUEAMENTO EM EQUILÍBRIO

Amostra *	Vanádio **		Média (ppm)	Desvio Padrão	
	(µg)	(ppm)		(ppm)	Relativo (%)
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).

to químico da amostra, 0,60 ppm. A determinação de tais interferências consta no Capítulo V.

Os resultados apresentados na Tabela IV.4, para vanádio em catalisador de equilíbrio, referem-se apenas ao vanádio que se depositou sobre o catalisador durante o tempo em que as amostras 1 e 2 estiveram em contato com a carga da torre de craqueamento, tendo já sido subtraída a quantidade de vanádio existente no catalisador quando novo.

CAPÍTULO V

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS INTERFERÊNCIAS

A determinação do vanádio, por meio do método de análise aqui apresentado, principalmente no caso do catalisador de craqueamento, está sujeita as seguintes causas de erro, se precauções adequadas não forem tomadas :

- formação de vanádio-52 a partir de reações nucleares interferentes.
- introdução de vanádio pelos reagentes utilizados no processamento químico anterior à irradiação.

O exame de quais reações nucleares podem provocar interferências já foi feito no Capítulo II, Item II.5. No presente Capítulo faremos o estudo experimental de tais interferências, determinando os seus valores numéricos.

V.1 - Formação do Vanádio-52 a Partir do Crômio-52 e Crômio-53

Como o crômio constitui parte integrante da ma

./.

triz no catalisador de craqueamento, procuramos investigar se o vaná-
dio-52 encontrado nas amostras analisadas era proveniente, ao menos
em parte, do crômio ativado por nêutrons rápidos, reações (II.18) e
(II.19).

Para calcular a interferência devida a essas reações nucleares determinamos, primeiramente, também por ativação
neutrônica, a quantidade de crômio existente na amostra.

V.1.1 - Determinação de Crômio

O crômio foi determinado no precipitado de hi-
dróxidos decorrente do tratamento aplicado à amostra de catalisador
fundida com os carbonatos alcalinos. Tal precipitado foi irradiado
juntamente com padrões de crômio, durante oito horas, em fluxo de
nêutrons da ordem de 10^{13} n/s.cm².

Os padrões, obtidos a partir de cromato de
amônio p.a., foram preparados para a irradiação colocando 10 microli-
tros de uma solução de 10 miligramas de crômio por mililitro, em pa-
pel de filtro (2 cm x 1 cm) e evaporando o líquido com lâmpada de
raios infra-vermelhos.

Padrões e amostras foram colocados em envelo

./.

pes de polietileno e acondicionados em "coelhos" de alumínio próprios para irradiações longas.

Como a meia-vida do crômio-51 é longa, 27,8 dias, sua atividade pode ser medida vários dias após a irradiação. Esse fato permitiu a contagem direta do crômio, uma vez que, com um tempo de decaimento adequado, os demais radioisótopos presentes na matriz, e que têm meia-vida menor do que a do crômio-51, tais como alumínio-28 ($t_{1/2} = 2,3$ min), sódio-24 ($t_{1/2} = 15,4$ h) e manganês-56 ($t_{1/2} = 2,58$ h), decaem e não interferem na contagem do crômio-51.

O cálculo da massa de crômio foi feito a partir da equação (II.2) por comparação das atividades de amostra e padrão corrigidas para um mesmo tempo de decaimento.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela V.1.

V.1.2 - Determinação do Vanádio-52 Formado pelas Reações $^{52}\text{Cr}(n,p)^{52}\text{V}$ e $^{53}\text{Cr}(\gamma,p)^{52}\text{V}$.

Para determinar o vanádio-52 proveniente do crômio presente em 50 miligramas de amostra de catalisador, por reações do tipo (n,p) e (γ ,p), foram irradiadas amostras de crômio com

./.

CAP. V

TABELA V.1

DETERMINAÇÃO DE CRÔMIO EM CATALISADOR
DE CRAQUEAMENTO

Amostra (*)	Crômio	
	(µg)	(%)
1	17,77	0,036
2	20,40	0,041
3	19,35	0,039
4	16,15	0,032
5	17,24	0,034
6	17,52	0,035
7	19,84	0,040
8	16,13	0,032
9	16,47	0,033
Média	18	0,036
Desvio Padrão	2	-
Desvio Padrão Relativo (%)	11,1	-

(*) - Amostras de 50 mg.

cêrca de dez vêzes mais crômio (200 e 250 μg de Cr) do que a quantidade existente na amostra de catalisador. Juntamente com as amostras de crômio foram irradiados padrões de vanádio, durante cinco minutos, sob um fluxo de nêutrons de 5×10^{12} n/cm².s (condições habituais de irradiação da amostra de catalisador).

A contagem do vanádio-52, na amostra de crômio, foi feita logo após a saída do "coelho" do reator, sem ser necessária uma extração do vanádio, pois como o crômio-51 formado tem energia menor do que a do vanádio-52 e ativa-se muito pouco em cinco minutos, uma vez que sua meia-vida é grande, não há interferência no espectro do vanádio-52. Feita a contagem, verificamos que não se formou nenhum fotopico na região do vanádio-52. Portanto, a influência do crômio, na formação do vanádio-52, foi considerada desprezível nas condições analisadas e com maiores razões para massas de crômio cêrca de dez vêzes menores.

V.2 - Formação do Vanádio-52 a Partir do Manganês-55

Conforme visto no Capítulo II, o vanádio-52 também pode ser formado por reação(n,c) a partir do manganês-55 (ver reação II.20).

Nesse caso, além de considerar o manganês in

./.

introduzido na amostra na forma de permanganato de potássio adicionado para levar o vanádio ao estado pentavalente, foi necessário considerar o manganês presente como impureza no catalisador, bem como impureza introduzida pelos demais reagentes.

V.2.1 - Determinação de Manganês

Como a quantidade de manganês introduzida na amostra na forma de permanganato é variável (gotas de permanganato) determinamos primeiramente o manganês no catalisador antes de ser submetido a qualquer processamento químico.

Essa determinação foi feita instrumentalmente, irradiando 50 miligramas de catalisador em pó finamente dividido, durante cinco minutos (fluxo de 5×10^{12} n/cm².s). Acompanhando o decaimento do radioisótopo em questão (manganês-56) obtivemos, no gráfico do logaritmo da atividade em função do tempo, uma variação não linear o que indicava que, além do manganês-56, outro radioisótopo estava sendo detectado. Subtraindo a atividade devida ao radioisótopo de meia-vida mais longa, identificado como sendo o sódio-24, foi possível determinar a atividade de manganês-56 livre de interferências.

Tal atividade, comparada com a de um padrão de manganês irradiado conjuntamente com a amostra, correspondia a 8,5

./.

ppm de manganês.

A quantidade de manganês introduzida na amostra na forma de permanganato, era da ordem de 1,5 miligramas, em face da qual é desprezível a quantidade de manganês já existente na amostra (8,5 ppm), bem como a quantidade eventualmente introduzida pelos demais reagentes utilizados no tratamento químico.

V.2.2 - Determinação do Vanádio-52 Formado pela Reação $^{55}\text{Mn}(n,\alpha) ^{52}\text{V}$

Para determinar o vanádio formado a partir do manganês por reação(n, α) foi irradiado, durante cinco minutos, uma amostra de manganês com massa dez vezes maior do que a introduzida na amostra de catalisador quando da adição do permanganato, isto é, foram irradiados 15 mg de manganês.

Após a irradiação, o vanádio-52 formado foi extraído com N-benzil-N-fenilhidroxilamina em clorofórmio seguindo a mesma técnica de extração já descrita anteriormente.

Foi contada uma alíquota de 2 ml da solução ativa sendo a atividade medida comparada com a de um padrão de vanádio irradiado conjuntamente com o manganês. A quantidade de vanádio

./.

extraída foi de 0,2 ppm. Portanto, para uma massa de manganês dez vezes menor (1,5 mg), o erro introduzido é da ordem de 0,02 ppm.

V.3 - Determinação do Vanádio Introduzido Durante o Tratamento Químico da Amostra

Além das interferências causadas pelas reações nucleares, conforme visto, é necessário considerar ainda o vanádio eventualmente introduzido pelos reagentes quando há tratamento químico antes da irradiação.

O vanádio introduzido pelos reagentes foi determinado do modo habitualmente usado para determinação de "branco", isto é, repetindo-se todo o processo químico sem a amostra de catalisador. Para assegurar o arrastamento do vanádio foi adicionado nitrato de alumínio.

As técnicas de irradiação, extração e contagem foram as mesmas utilizadas e já descritas anteriormente.

Comparando a atividade do vanádio-52 medida no "branco" com a atividade do vanádio no padrão, obteve-se um resultado de 0,6 ppm de vanádio introduzido pelos reagentes.

CAPÍTULO VI

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SENSIBILIDADE E EXATIDÃO

A sensibilidade do método de análise por ativação para vanádio, calculada de acôrdo com o critério de Currie⁽²⁵⁾ apresentado no Capítulo II, está relacionada nas Tabelas VI.1 e VI.2 para petróleos e para derivados de petróleo, respectivamente.

Para o caso do catalisador de craqueamento, em que foi examinado um único tipo de amostra ("Houdry Process Corporation", tipo GI-DG) constituída à base de sílica-alumina, os resultados foram, para a massa mínima detectável 0,002 µg e para a massa mínima determinável quantitativamente 0,009 µg de vanádio.

De acôrdo com Currie⁽²⁵⁾, verifica-se experimentalmente, que a "sensibilidade" de um método analítico não é função exclusiva do método em si, mas que depende do tipo de amostra a

./.

CAP. VITABELA VI.1SENSIBILIDADE DO MÉTODO DE ANÁLISE POR
ATIVACÃO PARA VANÁDIO EM PETRÓLEO

Amostra	Petróleo	Massa Mínima	
		Detectável (µg)	Determinável Quantitativa mente (µg)
1	Basrah	0,052	0,16
2	Basrah	0,034	0,11
3	Kuwait	0,040	0,12
4	Kuwait	0,040	0,12
5	Árabe Virgem	0,027	0,08
6	Árabe	0,043	0,14
7	El-Morgan	0,054	0,17
8	Hassi-Massoud	0,022	0,07
9	Sergipe	0,026	0,08
10	Baiano	0,020	0,06

CAP. VI

TABELA VI.2

SENSIBILIDADE DO MÉTODO DE ANÁLISE POR
ATIVACÃO PARA VANÁDIO EM DERIVADOS DE
PETRÓLEO

Amostra	Derivado	Massa Mínima	
		Detectável (µg)	Determinável Quantitativa mente(*) (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.

que o método é aplicado. Um método de análise aplicado a uma amostra relativamente pura, não tendo nenhum elemento interferente com aquele que se vai determinar, apresenta uma sensibilidade bastante alta; o mesmo método aplicado a outra amostra ou matriz com um ou mais elementos interferentes, terá sensibilidade muito menor. Aparentemente o problema de determinação de sensibilidade ficaria assim um pouco complicado. Tal, entretanto, não acontece ao aplicar as relações (II.4), (II.5) e (II.6) que permitem considerar as interferências das diferentes matrizes analisadas. Os conceitos apresentados por Currie⁽²⁵⁾ são extensíveis a qualquer método de análise, de acordo com o Autor.

Além do estudo da exatidão do Método feito para o caso ideal de amostras de vanádio puro e para vanádio em matriz orgânica, Capítulo II, foi feito também o estudo da exatidão no caso do catalisador de craqueamento.

Para isso foi usada uma amostra de catalisador na qual se determinou, previamente, a quantidade de vanádio existente após a separação química a que a amostra foi submetida.

O valor encontrado para tal determinação foi de 5,52 microgramas de vanádio (média de nove determinações, Tabela IV.3).

Às mesmas massas desse catalisador (50 mg) foram adicionadas massas crescentes de vanádio, de 2 a 60 microgramas, conforme indicado na Tabela VI.3. Em seguida foi feita a determinação do vanádio recuperado após a separação química descrita no Capítulo III, Item III.5.

Conforme se verifica na Tabela VI.3, a recuperação das quantidades de vanádio adicionadas, uma vez descontada a quantidade inicial de vanádio correspondente a 5,52 microgramas, é da ordem de 100%, o que indica exatidão.

Embora se tenha adotado o mesmo método de análise para determinar a quantidade de vanádio inicialmente presente no catalisador, antes de determinar a exatidão do método, o procedimento é perfeitamente válido. Se a primeira massa de vanádio, 5,52 microgramas, estivesse errada, tal erro apareceria, sistematicamente, nas determinações das quantidades crescentes de vanádio acrescentadas ao catalisador (Tabela VI.3), o que não ocorreu, verificando-se que, uma vez descontado aquele valor, as quantidades adicionadas foram as quantidades recuperadas.

A precisão e linearidade do método serão consideradas no Capítulo VII referente à Discussão e Conclusões.

TABELA VI.3

DETERMINAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE
DE VANÁDIO NO CATALISADOR DE CRAQUEAMENTO

Amostra *	Vanádio		Média (µg)	Porcentagem de Recupera ção (%)
	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	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.

CAPÍTULO VII

DISCUSSÃO e CONCLUSÕES

A fim de dar uma sequência adequada aos comentários a serem feitos neste Capítulo, primeiramente serão considerados os dados sobre a determinação de vanádio em petróleo, a seguir sobre a determinação de vanádio nos derivados e finalmente sobre a determinação de vanádio no catalisador de craqueamento.

As determinações de vanádio nas diversas amostras de petróleo analisadas, e que constam da Tabela IV.1 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 boa exatidão do método de análise aqui estu

./.

dados é comprovada pelo resultado do teste "t" efetuado sobre o valor da intersecção da reta de calibração para vanádio, com o eixo das ordenadas (Capítulo II, Item II.4). 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, testando a hipótese de que não havia melhoria no ajuste dos pontos usando uma reta de dois parâmetros, aceita a um nível de 95% de confiança, mostrou que o valor da ordenada na origem poderia ser considerado igual a zero. Em vista disso, concluímos que os resultados obtidos para o vanádio, no petróleo, são exatos no nível de confiança testado.

A completa separação do fotopico do vanádio-52, nos espectros obtidos com cristais de cintilação de NaI(Tl), dos elementos interferentes, pode ser observada nas Figuras II.1 e II.2, onde é apresentado, além do espectro de raios gama correspondente ao petróleo Basrah, com considerável quantidade de vanádio, o espectro do petróleo baiano que contém pouco vanádio. Podemos ver que, mesmo para pequenas quantidades de vanádio, um tempo de irradiação de quinze segundos já proporciona uma atividade suficientemente alta que permite a completa separação dos fotopicos do vanádio-52 e do cloro-38 na proporção em que tais elementos encontram-se nas amostras analisadas.

A não interferência de outras atividades no pico do vanádio-52 também foi comprovada acompanhando o decaimento desse radioisótopo nas diferentes amostras de petróleo. No traçado do gráfico do logaritmo da atividade em função do tempo obtivemos uma

./.

linha reta cujo coeficiente angular permite o cálculo da meia-vida do vanádio-52, tendo sido encontrado o valor de 3,7 minutos, sendo que o valor tabelado na literatura (Apêndice I) é de 3,75 minutos, o que caracteriza a pureza do radioisótopo medido.

A linearidade do método pôde ser constatada pela distribuição dos pontos experimentais cujo gráfico está representado na Figura II.8, em que se observa que a relação entre a massa e atividade mantém-se linear ao longo do intervalo estudado. Tal conclusão também foi obtida matematicamente por meio da aplicação do teste "t"⁽²⁶⁾ e da análise da variância⁽²⁶⁾ em que se verifica que existe uma regressão linear de A_c sobre m (atividade sobre massa).

Pelos valores dos desvios padrões relativos apresentados na Tabela IV.1 podemos avaliar a precisão da análise a qual caracteriza a reprodutibilidade do método. 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.

Ainda na Tabela IV.1 podemos observar que as amostras números 1 e 2 catalogadas como petróleo Basrah, apresentam diferentes quantidades de vanádio. Tais amostras foram recebidas em épocas diferentes e fornecidas por fontes diferentes, o que esclarece os resultados em questão.

As amostras de petróleo do Kuwait (Tabela IV.1) foram recebidas com um ano de diferença entre uma e outra, sendo classificadas, por essa razão, como amostras diferentes (números 3 e 4). Se as oito determinações de vanádio feitas em petróleo do Kuwait fossem consideradas como provenientes de uma mesma amostra, teríamos como resultado médio um valor de 26,1 ppm de vanádio com desvio padrão relativo de 1,7%. Entretanto, aplicando o teste "t" indicado por Nalimov⁽³²⁾, para verificar se as médias de duas amostras podem ser consideradas iguais, verificamos que, num nível de confiança de 95%, há diferença significativa entre as médias, o que indica tratar-se de amostras diferentes, embora provenientes de um mesmo lugar de produção mas colhidas não na mesma época.

Observando os resultados representativos da sensibilidade do método de análise por ativação para vanádio em petróleo, apresentados na Tabela VI.1, verificamos que a sensibilidade é bastante boa, da ordem de 0,1 microgramas, especialmente considerando que a análise é não destrutiva e dispensa qualquer pré-concentração de vanádio. Deve-se lembrar que um dos métodos recomendados para análise de vanádio em petróleos, Milner⁽³³⁾, requer quantidade de amostra que corresponde a 10 microgramas de vanádio.

Quanto à determinação de vanádio nos derivados de petróleo podemos observar pela Tabela IV.2 que tanto o querosene (para motor de avião a jato), como o óleo diesel e o óleo combustível

nº 4 não apresentaram vanádio nas condições testadas. Observando os resultados nas demais amostras analisadas verificamos que o vanádio apresenta-se em maior quantidade nas frações mais pesadas, atingindo um máximo de concentração no óleo combustível nº 6 que é uma fração residual, e que realmente muito pouco vanádio é encontrado nas frações superiores.

Na Figura II.3 apresentamos o espectro de raios gama correspondente à carga líquida, onde se pode ver a grande desproporção entre o fotopico do vanádio-52 e o do cloro-38 que somente puderam ser separados usando-se um detector de alta resolução como é o de Ge-Li. Na carga vaporizada também existe interferência do cloro-38 bem como no querosene, óleo diesel e óleo combustível nº 4.

Na Figura II.4 temos o espectro do resíduo aromático onde a interferência é devida ao alumínio-28. No óleo nº 6 não há um interferente direto como podemos ver pelo espectro apresentado na Figura II.5, não sendo portanto necessário, para determinar o vanádio nesse óleo combustível, um detector de Ge-Li.

Ainda na Tabela IV.2 examinando os resultados obtidos para a carga vaporizada verificamos que a média de vanádio encontrada está abaixo do nível de determinação quantitativa. Comparando os resultados em microgramas de vanádio com o limite apresentado na Tabela VI.2 podemos ver que as cinco determinações de vanádio

./.

são inferiores à massa mínima determinável quantitativamente na carga vaporizada (0,070 μg).

Examinando os demais limites apresentados na Tabela VI.2 vemos que o método apresenta sensibilidade menos favorável, relativamente, para a determinação de vanádio no resíduo aromático o que é justificável tendo em vista que o alumínio, que é o principal interferente, ativa-se muito, interferindo pronunciadamente no f_otopico do vanádio-52. Além disso, a própria matriz já é mais impura que a dos demais derivados, com exceção do óleo nº 6 que apresenta também sensibilidade inferior à da carga líquida e carga vaporizada apesar de não ter nenhum interferente direto. Mesmo nesses dois casos os valores da sensibilidade são bastante bons, isto é, 0,54 e 0,16 microgramas para a massa mínima determinável quantitativamente.

A precisão do método de análise de vanádio em derivados de petróleo pode ser avaliada pelos desvios padrões relativos apresentados na Tabela IV.2 onde vemos que tais desvios correspondem, como no caso dos petróleos, a uma boa precisão por se tratar de análise de traços.

Quanto a dados relativos ao teor máximo permíssível de vanádio em óleos combustíveis não encontramos nenhuma especificação brasileira a respeito, mas Jordão e Souza Santos⁽⁸⁾ apresentam tabela onde constam as especificações para óleos combustíveis sugerida pela Associação Brasileira de Cerâmica. Em tal tabela vemos

./.

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 ativação neutrônica.

Pelos dados apresentados e discutidos, tanto quando da determinação de vanádio em petróleo como nos derivados, vemos que o método de análise por ativação oferece vantagens tais como rapidez de determinação, não destruição da amostra, precisão e sensibilidade que lhe conferem condições para ser aceito como um método de análise de rotina.

O método de determinação de vanádio em catalisador de craqueamento, apresentado neste trabalho, oferece condições de se obter determinações quantitativas como podemos constatar pelos resultados do estudo da percentagem de recuperação que constam na Tabela VI.3.

Na Tabela V.1 mostramos os resultados da determinação de cromo no catalisador de craqueamento, também pelo método de ativação. Conforme foi visto no Capítulo V, Item V.1.2, a quantidade de cromo presente no catalisador foi insuficiente para formar vanádio-52 a partir de reações (n,p) e (γ,p) . No caso do manganês vimos que a interferência através da reação (n,α) é muito pequena, ou seja, da ordem de 0,02 ppm (Item V.2.2).

Quando da análise de petróleo e derivados, as interferências devidas à presença de cromo e manganês em tais amostras não foram investigadas experimentalmente. No caso do petróleo o tempo de irradiação das amostras, quinze segundos, é muito curto para que haja interferência provocada pela eventual presença de cromo e manganês que poderiam estar contidos no petróleo. Nos derivados, o tempo de irradiação da amostra é maior, cinco minutos, mas as quantidades de cromo e manganês, caso houvessem (no exame do espectro das amostras analisadas não foi constatada a formação de nenhum fotopico correspondente a radioisótopos desses dois elementos), seriam também muito pequenas para interferirem na formação do vanádio-52.

A respeito da presença de vanádio no catalisador novo (Tabela IV.2) encontramos a justificativa⁽³⁴⁾ 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.

Também para o caso dos catalisadores de craqueamento, a precisão do método é considerada satisfatória face aos desvios padrões apresentados nas Tabelas IV.3 e IV.4.

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 cinco

./.

mínutos de irradiação em um fluxo de nêutrons da ordem de 5×10^{12} n/cm².s.

Se se compara o método estudado no presente trabalho, com os métodos recomendados, por exemplo, por Milner⁽³³⁾, para a determinação de vanádio em petróleo e em catalisadores de craqueamento, métodos esses que envolvem trabalhosas separações químicas, exigindo massas apreciáveis de amostra a fim de atingir o limite de sensibilidade daqueles métodos, verifica-se que o método de análise por ativação apresenta, entre outras vantagens, o importante característico de simplicidade.

Em resumo, no caso dos petróleos e derivados, o que se tem a fazer é tomar um certo volume de material, da ordem de um mililitro, irradiar por tempos de quinze segundos a cinco minutos, no máximo, contar a amostra irradiada durante um a cinco minutos e entrar numa curva de calibração que dá diretamente a massa de vanádio.

Mesmo a análise do catalisador, que envolve uma separação química, é também extremamente simples, constando apenas da fusão com mistura de carbonatos alcalinos, precipitação e filtração dos hidróxidos, irradiação, dissolução e extração com solvente, seguida da contagem correspondente, operações essas que levam, no total, cerca de duas horas.

O argumento de que métodos radioquímicos de análise são complicados ou caros por envolverem acesso a um reator nuclear, não mais procedem, pois que os reatores de pesquisa existem hoje em praticamente todos países de razoável desenvolvimento científico e tecnológico. Em muitos desses países, o acesso aos reatores para trabalhos da natureza do aqui apresentado, é facilitado através de contratos convenientes, podendo o serviço ser executado em bases até rotineiras como é o caso de refinarias de petróleo, na Inglaterra, como já foi mencionado (12,13).

Em resumo, considerando as 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 eventualmente apropriado para determinações de rotina.

DADOS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS, OBTIDOS
POR REAÇÃO (n, $\bar{\nu}$), CONSIDERADOS NO PRESEN-
TE TRABALHO

Radioisótopo	T _{1/2}	% Alvo (*)	(barns) (**)	Energia dos raios gama principais (MeV)
23-V-52	3,75 min	99,76	4,9	1,43
11-Na-24	15,05 h	100	0,53	1,37 - 2,75
13-Al-28	2,3 min	100	0,235	1,78
17-Cl-38	37,3 min	24,471	0,43	1,64 - 2,17
24-Cr-51	27,8 d	4,31	15,9	0,32
25-Mn-56	2,57 h	100	13,3	0,85 - 1,81 - 2,11
79-Au-198	2,70 d	100	98,8	0,41

(*) - Percentagem isotópica do isótopo gerador.

(**) - Secção de choque do isótopo gerador, para ativação com nêutrons térmicos.

Dados tirados de :

- 1 - Chart of the Nuclides - 3rd Edition 1968.
 Seelmann - Eggebert W., G.Pfenning, H.Münzel
 Editor : Der Bundesminister Für
 Wissenschaftliche Forschung, Bonn

NUCLÍDEOS PRODUTORES DE VANÁDIO-52

(Estudo das Interferências, Capítu-

lo V)

Isótopo	% Alvo (*)	Reação de Produção de Vanádio-52
23-V-51	99,76	(n, γ)
23-V-50	99,76	(α , p)
24-Cr-52	83,76	(n, p)
24-Cr-53	9,55	(γ , p)
25-Mn-55	100	(n, α)

(*) - Percentagem isotópica do isótopo gerador.

Dados tirados de :

Brownlee Jr., J.L. - The Radiochemistry of Vanadium - NAS-NS-3022-December 1960. Published by the National Academy of Sciences, U.S.A.

Kemp, D.M., A.A.Smales - The Determination of Vanadium in Rocks and Meteorites by Neutron Activation Analysis - Anal.Chim. Acta 23, 397, (1960).

- (1) - Brunnock, J.V., D.F.Duckworth, G.C.Stephens - Analysis of Beach Pollutants - J.Inst. Petrol., 54, 310 (1968).
- (2) - Skinner, D.A. - Chemical State of Vanadium in Santa Maria Crude Oil - Ind. Eng. Chem., 44, 1159 (1952).
- (3) - Guinn, V.P., - Recent Important Reactor Neutron Activation Analysis Applications - Paper presented at the International Atomic Energy Agency Study Group Meeting on Research Reactor Utilization - Santiago, Chile, 29 November - 3 December, 1971.
- (4) - Mills, G.A. - Aging of Cracking Catalysts - Ind. Eng. Chem., 42, 182 (1950).
- (5) - Flaherty, J.P., H.B.Eldridge - Neutron Activation Analysis of Residual Oil for Vanadium - Appl. Spectrosc., 24, 534 (1970).
- (6) - Beach, L.K., J.E.Shewmaker - The Nature of Vanadium in Petroleum Ind. Eng. Chem., 49, 1157 (1957).
- (7) - Woodle, R.A., W.B.Chandler Jr. - Mechanism of Occurrence of Metals in Petroleum Distillates - Ind. Eng. Chem., 44, 259(1952).
- (8) - Jordão, M.A.P., P.S.Santos - Apanhado sobre a Corrosão de Materiais Refratários pela Ação de Compostos de Vanádio - Cerâmica, XVI, 304 (1970).
- (9) - Reid, W.T. - Developments Related to Corrosion Problems With Residual Fuel Combustion - Seventh World Petroleum Congress - Proceedings, 7, 151 (1967).

- (10) - Nikolaeva, V.G., A.G.Malin, A.Ya.Kukhnina, J.A.Bryjursky, B.I. Komarov, E.V.Kolotushkina, G.I.Levinson, A.A.Perchenko, I.B. Samgin, B.F.Korobov, P.I.Krechetova - Fuels for Stationary and Transport Gas Turbine Engines-Seventh World Petroleum Congress - Proceedings, 7, 57 (1967).
- (11) - Milner, O.I., J.R.Glass, J.P.Kirchner, A.N.Yurich - Determination of Trace Metals in Crudes and Other Petroleum Oils - Anal.Chem., 24, 1728 (1952).
- (12) - Gibbons, D., D.F.Rosborough - Determination of Vanadium and Sodium in Fuel Oil - Pre-print of Papers Presented at the 2nd Symposium on the Recent Developments in Neutron Activation Analysis - 28 June - 1 July, 1971 - Cambridge.
- (13) - Gibbons,D. - Comunicação Pessoal.
- (14) - Treibs, A. - In Beach, L.K., J.E. Shewmaker - The Nature of Vanadium in Petroleum - Ind. Eng. Chem., 49, 1157 (1957).
- (15) - Horeczy, J.T., B.N.Hill, A.E.Walters, H.G.Schutze, W.H.Bonner - Determination of Trace Metals in Oils - Anal.Chem., 27, 1899 (1955).
- (16) - Colombo,V.P., G.Sironi, G.B.Fasolo, R.Malvano - Systematic Neutron Activation Technique for the Determination of Trace Metals in Petroleum - Anal. Chem., 36, 802 (1964).
- (17) - Brooksbank, W.A., G.W.Leddicotte, H.A.Mahlman - Analysis for Trace Impurities by Neutron Activation - J.Phys. Chem., 57, 815 (1953).
- (18) - Brownlee, Jr., J.L., W.W.Meinke - Determination of Vanadium in Petroleum Process Streams - AECU-4438, Progress Reports,8,59, November(1958)- October (1959).

- (19) - Brownlee Jr., J.L. - Neutron Activation Analysis by Means of Short-lived Isotopes - TID-6311, Department of Chemistry-University of Michigan, Ann Arbor, Michigan - June (1960).
- (20) - Vajta, L., G.Palmai, I.Szebenyi, G.Toth - Activation Analysis Determined by Vanadium Content of Petroleum Process in Hungary - Periodica Polytech. Chemical Engineering, 10, 269 (1966).
- (21) - Vajta, L., G.Palmai, I.Szebenyi, G.Toth - New Results of Activation Analytical Determination of Trace Elements in Various Crude Oil Processed in Hungary - Periodica Politech. Chemical Engineering, 11, 275 (1967).
- (22) - Shah, K.R., R.H.Filby, W.A.Haller - Determination of Trace Elements in Petroleum by Neutron Activation Analysis - J. Radioanal. Chem., 6, 185 (1970).
- (23) - Shah, K.R., R.H.Filby, W.A. Haller - Determination of Trace Elements in Petroleum by Neutron Activation Analysis - J. Radioanal. Chem., 6, 413 (1970).
- (24) - Das, H.A., N.Graaff, D.Hoede, J.Zonderhuis - Routine Determination of Vanadium in Silicate Rocks by Neutron Activation Analysis - Radiochem. Radioanal. Lett., 4, 307 (1970).
- (25) - Currie, L.A. - Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination - Anal. Chem., 40, 586 (1968).
- (26) - Brownlee, K.A. - Statistical Theory and Methodology in Science and Engineering, Second Edition - New York, John Wiley, (1965) Chapter II.

- (27) - Kemp, D.M., Smales, A.A. - The Determination of Vanadium in Rocks and Meteorites by Neutron Activation Analysis - Anal. Chim. Acta, 23, 397 (1960).
- (28) - Kusaka, Y., W.W.Meinke - Rapid Radiochemical Separations, NAS-NS-3104, 26 - December (1961).
- (29) - Marti, F.B., E.F.Caldas, J.R. Munoz - in Brownlee Jr., J.L.The Radiochemistry of Vanadium - NAS-NS-3022 - December (1960).
- (30) - Bowen, H.J.M., D.Gibbons - Radioactivation Analysis, Oxford University Press, London (1963) 55.
- (31) - Torres, O.F.F. - Curso de Estatística, Vol. II, Cap.XI - Publicação Escola Politécnica, USP, (1969).
- (32) - Nalimov, V.V. - The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis - Addison - Wesley Publishing Company, Inc. (1963).
- (33) - Milner, O.I. - Analysis of Petroleum for Trace Elements - The Macmillan Company, New York, (1963) Chapter XIII.
- (34) - Eigenson, A.S. R.M.Masagutov, R.A.Danilova, G.G.Debinina, G.A. Berg - Increasing the Activity and Selectivity of a Silica-Alumina Cracking Catalyst, in Chemical Abstracts, 67, 83661Y, October 30 (1967).

