

DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM ÓLEO DIESEL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE (GFAAS)

► Resumo

A determinação de vanádio em amostras de óleo diesel utilizando a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (EAA-FG) foi realizada. O método emprega o nitrato de magnésio como modificador químico para aumentar a sensibilidade do sistema. Os efeitos de interferência dos íons Cu (II), Ni (II), Ca (II), Ba (II), Mo (IV), Co (II) e Fe (III) foram estudados na presença de modificador. As temperaturas ótimas de pirólise e atomização obtidas na presença e ausência de modificador foram de 1100 e 2700°C, respectivamente. As concentrações de vanádio determinadas nas amostras de óleo foram: A: 329,5µg L⁻¹ (±0,77); B: 357,4µg L⁻¹ (±1,45); C: 362,5µg L⁻¹ (±1,45); D: 317,8µg L⁻¹ (±5,12) e E: 210,4µg L⁻¹ (±4,91). A exatidão do método foi testada por voltametria de redissolução adsorptiva (VRAd) usando o procedimento de regressão. Os valores mostraram-se concordantes num intervalo de confiança de 95% (Procedimento de Regressão Linear). O limite de detecção e quantificação para as medidas espectrométricas foi de 12,0 e 40,0ng L⁻¹, respectivamente, enquanto para as medidas voltamétricas, foi de 0,1 e 3,33 × 10⁻²µg L⁻¹, respectivamente.

Palavras-chave: vanádio, óleo diesel, espectrometria

► Summary

The determination of vanadium in diesel oil samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry was realized. The proposed method employ magnesium nitrate as chemical modifier to increase the sensitivity of the system. The interference effects of the Cu (II), Ni (II), Ca (II), Ba (II), Mo (IV), Co (II) and Fe (III) ions were studied using magnesium nitrate as modifier. The best pyrolysis and atomization temperatures obtained were, respectively, 1100 and 2700°C. The vanadium concentration in diesel oils samples determined were: A: 329,5µg L⁻¹ (± 0,77), B: 357,4µg L⁻¹ (± 1,45), C: 362,5µg L⁻¹ (± 1,45), D: 317,8µg L⁻¹ (± 5,12) and E: 210,4µg L⁻¹ (± 4,91). The accuracy of the method was tested with the technique adsorptive stripping voltammetry using Regression Procedure. Trust limit for the angular coefficient was 0,9935 ± 0,3318 and Confidence limit for the linea coefficient was -3,757 ± 27,018. Since these 95% confidence intervals clearly include 1 and 0, respectively must conclude that this regression line suggest good agreement between the two analytical methods. The detection limit obtained for spectrometric measurements was 12,0ng L⁻¹, while for adsorptive stripping voltammetric measurements was 0,1ng L⁻¹.

Keywords: vanadium, diesel oil, spectrometry

*Rita de Cássia Silva Luz¹,
Leila Maria Santos da Silva²,
Gisele Simone Lopes²,
Aldalea Brandes Marques² e
Edmar Pereira Marques^{2*}*

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

²Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão

*Autor para correspondência:
Universidade Federal do Maranhão
Departamento de Química
65085-580. São Luís. MA
Fone: (98) 217-8299
E-mail: edmar@ufma.br

Introdução

Considerações gerais sobre o vanádio

As emissões de metais tóxicos provenientes da queima de combustíveis fósseis é assunto de grande preocupação. Devido ao crescente aumento dessas emissões, algumas pesquisas foram realizadas a fim de avaliar a exposição atual dos seres humanos a metais tóxicos (1,2) e, dentre esses metais, o vanádio é destacado. Este metal a níveis de ppb é um micronutriente que possui funções fisiológicas específicas, mas pode ser tóxico quando presente em concentrações a níveis de ppm (3-6). Possui diferentes estados de oxidação, desde -1 a +5, sendo as valências mais freqüentes as +4 e +5 e sendo que sua toxicidade aumenta com a valência (7).

A maior parte dos efeitos tóxicos dos compostos de vanádio resulta da ação irritativa local dos olhos e do trato respiratório superior (ao invés de toxicidade sistêmica), caracterizada por rinite, sibilância, hemorragia nasal, conjuntivite, bronquite, tosse e dor torácica, pois os pulmões absorvem bem os óxidos que são as formas solúveis de vanádio (8-10). É um metal altamente concentrado em certos tipos de carvão (11), óleo combustível e óleo bruto (12-13). Essas são as fontes mais difundidas de descarga de vanádio no ambiente (14,15). Em química ambiental, o vanádio é um dos mais importantes elementos liberados pela queima de combustíveis, podendo escoar em sistemas de combustão, por vaporização de seus compostos orgânicos voláteis ou por meio de partículas (16,17). No petróleo e carvão, o vanádio existe predominantemente como íon vanadila (VO_2^-), como complexos porfirínicos e não porfirínicos muito estáveis, mas é emitido como óxido em qualquer tipo de matriz (18). Uma vez emitido, pode ser transportado a longas distâncias, resultando em efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente (19).

Na destilação do petróleo, a maior parte do metal presente permanece nas frações de hidrocarbonetos de massas moleculares relativamente altas. Como exemplo podemos citar os combustíveis destilados do petróleo produzidos nos Estados Unidos (gasolina, querosene e óleo diesel) que, de um modo geral, contêm cerca de 0,05mg de vanádio por quilograma, mas algumas análises realizadas em gases de motores a diesel comprovaram a existência de 10 a 15mg de vanádio/Kg de diesel (20-23). Isso significa que, dependendo do processo de destilação do petróleo, pode existir uma maior ou menor quantidade do metal presente no destilado.

As técnicas mais utilizadas para a determinação de vanádio são: espectrometria de emissão atômica (24-27), cromatografia (28-31), espectrofotometria UV-visível (32-34), espectrofotometria de fluorescência (35-37), métodos Eletroquímicos (38-46) (voltametria e polarografia) e espectrometria de absorção atômica (47-55) em chama ou atomi-

zação eletrotérmica (forno de grafite). A espectrometria de absorção atômica é uma das técnicas mais utilizadas na determinação de baixas concentrações de elementos, podendo estar associada a sistemas de análise em fluxo. Além disso, utiliza diferentes formas de atomização (chama, atomização eletrotérmica, vapor a frio). Baseia-se no princípio segundo o qual o elemento a ser determinado (no estado atômico de vapor), absorve a radiação de um certo comprimento de onda, pela excitação de átomos do estado fundamental para um nível atômico superior, por isso, a quantidade de radiação absorvida está relacionada diretamente com a concentração de átomos (56). Esta técnica vem sendo muito utilizada para a determinação de vanádio. O vanádio é um dos elementos que tem tendência a formar carbeto refratários quando em contato com o grafite pirolítico a altas temperaturas, de forma a dificultar sua atomização, causando uma redução na sensibilidade e reprodutibilidade do método. Neste sentido, com o propósito de minimizar os efeitos da formação desses carbeto, tem sido recomendado o uso de modificadores químicos (57). Um modificador de matriz é ocasionalmente usado com a espectrometria de absorção atômica, sendo também conhecido como supressor de interferências ou modificador químico. A interferência é um dos problemas que devem ser considerados em espectrometria de absorção atômica e pode ser descrita como distúrbios durante as medidas. Conseqüentemente, diferenças na composição do padrão e a amostra resultam em medidas de concentração imprecisas. Assim, o uso do nitrato de magnésio proporciona um aumento do sinal analítico prevenindo a formação de carbeto e, conseqüentemente, aumentando a sensibilidade analítica conforme pode ser constatado nos trabalhos a seguir:

Manning e Slavin (57) estudaram os fatores que influenciam o mecanismo de atomização do vanádio na EAA-FG. Neste trabalho verificaram que o nitrato de magnésio é muito vantajoso como modificador de matriz na determinação de alguns compostos refratários e não refratários; que o uso do mesmo proporciona um aumento na sensibilidade do método. Matousek e Powell (58) também estudaram o mecanismo de atomização do vanádio no forno de grafite pirolítico e chegaram à mesma conclusão. Wendl e Muller-Vogt (59) estudaram as reações químicas do vanádio no forno de grafite por medidas de absorção, difração de raios-X e técnicas microscópicas eletrônicas as quais também indicam que este metal forma carbeto de vanádio (VC), além disso, observaram que um aumento na absorção é obtido em tubos com grafite pirolítico revestido, bem como foi estudada a interferência de elementos formadores de carbeto no sinal de absorção. Ediger e Steven (60) estudaram a função de modi-

ficadores químicos na espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente com vaporização eletrotérmica em 20 elementos químicos, entre eles, o vanádio. Neste trabalho foram avaliados os modificadores cloreto de sódio, utilizado por ser comum sua ocorrência em muitas amostras; nitrato de paládio e nitrato de magnésio que são frequentemente usados como modificadores no forno de grafite por absorção atômica e o nitrato de telúrio (61). Estes estudos indicaram um aumento de sensibilidade devido a presença dos modificadores para todos os elementos. Zhe-Ming e Xiao-Quan (62) realizaram extensas revisões sobre a redução e eliminação de interferências de matriz em espectrometria de absorção atômica em forno de grafite em vários metais e verificaram que Slavin e colaboradores (63) propuseram o uso de nitrato de magnésio como modificador a fim de ajudar na determinação de diversos elementos. Bermejo-Barrera e colaboradores (64) propuseram a determinação vanádio em água do mar por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e utilizaram como modificador o nitrato de magnésio. As temperaturas ótimas de pirólise e atomização foram de 1500 e 2650°C. O metal obteve um considerável aumento no sinal analítico.

Neste contexto o presente trabalho propõe o desenvolvimento de um método para determinação de vanádio em óleo diesel por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite utilizando o nitrato de magnésio com modificador de matriz. Os resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica foram comparados com os obtidos por voltametria de redissolução adsortiva.

Parte Experimental

Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados na digestão da amostra tanto para espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (EAA-FG) como para voltametria de redissolução adsortiva (VRAd) foram: ácido nítrico 65%, ácido perclórico 70%, ácido clorídrico 38%, peróxido de hidrogênio 30% (m/v). A solução padrão de vanádio utilizada como solução de calibração nas medidas espectrométricas e voltamétricas foi uma solução de vanádio 1000,0 mg L⁻¹ (Titrisol). A partir dessa solução foram efetuadas as diluições necessárias. O modificador químico utilizado na EAA-FG foi uma solução de nitrato de magnésio 5,0 mg L⁻¹. O eletrólito suporte utilizado na VRAd foi o ácido sulfúrico. O agente complexante utilizado nas medidas voltamétricas foi o tiocianato de potássio (0,1 mol L⁻¹). Os efeitos de íons interferentes foram estudados utilizando-se soluções padrão de cobre, níquel, cobalto e os sais molibdato de amônio; cloreto de bário dihidratado, cloreto de cálcio e sulfato de ferro (Titrisol). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico adquiridos da Merk, com

exceção dos sais molibdato de amônio, cloreto de bário e cloreto de cálcio dihidratados e o sulfato de ferro as quais são da Vetec, Reagen e Hiedel, respectivamente.

As soluções foram preparadas com água desionizada em um sistema Nanopure (Ultrapure Water System), modelo D4741.

Instrumentos

- **Materiais Utilizados na Digestão das Amostras de Óleo Diesel**
Para mineralização das matrizes foi utilizado um bloco digestor da marca Quimis, modelo Q-327A2, com capacidade para 42 tubos com controle eletrônico de temperatura.
- **Materiais Utilizados nas Medidas Espectrométricas**
As medidas espectrométricas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica AA – 50, com forno de grafite modelo GTA – 110, da Varian. As leituras das absorbâncias foram realizadas durante as duas primeiras etapas de atomização. O programa de aquecimento utilizado é apresentado na Tabela 1.
- **Materiais Utilizados nas Medidas Voltamétricas**
As medidas voltamétricas foram feitas em um sistema analisador voltamétrico composto por um potenciostato da Bioanalytical Systems (BAS) modelo CV-50W e um Eletrodo Controlador de Gota de Mercúrio BAS modelo 898. As condições de operação são mostradas na Tabela 2. As medidas voltamétricas foram realizadas em célula eletroquímica convencional com capacidade volumétrica de 10,0mL, confeccionada com vidro pirex® com tampa em Teflon®, contendo entradas para eletrodos de referência (AgCl/AgCl), trabalho (Eletrodo Gotejante de Mercúrio) e auxiliar (fio de platina) e do gás (nitrogênio), utilizado para remover o oxigênio das soluções durante as medidas voltamétricas.
- **Procedimentos para Pré-Tratamento das Amostras de Óleo Diesel (Digestão Via Úmida)**
Foram analisadas cinco amostras de óleo diesel (em triplicata) e digeridas em um bloco digestor com uma mistura de ácido nítrico, perclórico e peróxido de hidrogênio. A cada tubo digestor foram adicionados, com o auxílio de uma micropipeta, 1,0mL da amostra de óleo diesel, 5,0mL de HNO₃ e 1,0mL de peróxido de hidrogênio, posteriormente a mistura foi deixada em repouso por 12 horas para que toda a matéria orgânica facilmente oxidável fosse removida. Após esse tempo foi iniciado o processo de aquecimento no bloco digestor a uma temperatura de 200°C por 3-4 horas. Após o resfriamento foi adicionado 1,0mL de HClO₄ e no dia seguinte, a solução foi mantida sob aquecimento por mais três horas. Em seguida, o conteúdo dos tubos foi transferido para balões de 10,0mL e completados com água desionizada para serem analisadas no espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite.

Tabela 1. Programação de temperatura durante os estágios de atomização

Estágios	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Vazão de Gás (L min ⁻¹)	Leitura de sinal*
Secagem	85	10,0	3,0	Não
	95	40,0	3,0	Não
	120	15,0	3,0	Não
Pirólise	1100	5,0	3,0	Não
	1100	1,0	3,0	Não
	1100	2,0	0,00	Não
Atomização	2700	1,1	0,00	Sim
	2700	2,0	0,00	Sim
	2700	2,0	3,00	Não

*absorbância

Tabela 2. Parâmetros operacionais referentes às medidas voltamétricas para a VRAD

Parâmetros	Especificação de valor
Intervalo de Potenciais	-0,8V a -0,3V vs Ag/AgCl
Direção de varredura	Anódica (positiva)
Potencial de pré-concentração	-0,5V
Sensibilidade	10µA V ⁻¹
Tempo de pré-concentração	1s
Velocidade de varredura	20mV s ⁻¹
Amplitude de pulso	50mV
Tempo de equilíbrio	10s

• Modificação da matriz

A modificação da matriz foi efetuada com nitrato de magnésio (47,48). Na ordem de estudar a influência deste composto, diferentes concentrações foram adicionadas nas amostras de óleo diesel, onde as misturas foram efetuadas com um volume constante do modificador e submetidas ao programa do forno. O sinal analítico do vanádio foi constante com diferentes quantidades de nitrato de magnésio de 5,0, 10 e 15mg L⁻¹, sendo assim, utilizou-se a menor concentração em todos os experimentos.

Resultados e Discussão

Digestão das amostras de óleo diesel

As amostras de óleo diesel foram digeridas por decomposição via úmida em sistema aberto (bloco digestor). O procedimento mostrou-se simples e eficiente, removendo

satisfatoriamente a fração orgânica por aquecimento, não sendo necessária a utilização de grandes quantidades de ácidos, amostras e dispensa o uso de muflas, conforme relatado nos trabalhos citados na literatura. (48,54, 65). Ressalta-se ainda que o uso do bloco digestor permite a digestão de até quarenta amostras de só uma vez.

Otimização do Programa de Aquecimento do forno de grafite

A secagem foi realizada em duas etapas de temperatura, até cerca de 35°C abaixo da temperatura de ebulição do solvente. A outra temperatura passou lentamente pelo ponto de ebulição do solvente, estacionando cerca de 20°C acima da temperatura de ebulição, por um período que depende do volume da amostra. Por outro lado, a temperatura ótima de pirólise foi determinada para cada matriz de acordo com a verificação previamente realizada. Durante a secagem e a pirólise da análise, a vazão de gás total (argônio) que passa pelo atomizador foi de 3,0L/min. Em geral, a temperatura ótima de atomização depende do elemento, desde que a matriz tenha sido suficientemente destruída na pirólise. Durante a fase de atomização o fluxo de gás foi reduzido a zero para melhorar assim a sensibilidade do sistema. Este efeito é um resultado do aumento do tempo de residência do vapor atômico dentro do caminho óptico e formação de uma densa nuvem de átomos no estado fundamental. Geralmente, as melhores sensibilidades são percebidas quando a vazão for programada a zero. Uma etapa de curta duração em alta temperatura e sob o fluxo máximo de gás interno após atomização, é necessária para a limpeza do tubo. O gás inerte da proteção, além de evitar a combustão do grafite à alta temperatura, também arrasta para fora do tubo o que foi vaporizado durante as etapas de secagem e pirólise.

Influência do nitrato de magnésio no sinal analítico do vanádio

Na determinação de metais por absorção atômica em forno de grafite, o programa de aquecimento é um dos principais parâmetros a ser otimizado para a obtenção de melhores sinais de absorbância, por isso foi discutido cada etapa de atomização.

Na Figura 1 foi observado que a melhor temperatura de pirólise para determinação de vanádio foi de 1100°C e que mesmo com o uso do modificador não houve mudança na temperatura. Foi notado também um sinal superior obtido na curva de pirólise, quando o modificador foi utilizado. O aumento gradativo da temperatura de queima propiciou um crescimento na absorbância, por outro lado, foi observado que a perda do analito nesta fase (pirólise) provocou uma diminuição na mesma. Com a continuação do processo de aumento da temperatura de queima, o sinal analítico diminui.

De acordo com a Figura 2, a temperatura de 1100°C foi a temperatura ideal de pirólise, ou seja, esta foi a temperatura máxima que pode ser usada sem a perda do elemento a ser

determinado. Após a obtenção da temperatura de pirólise, esta foi então fixada para otimização da temperatura de atomização. Os estudos de otimização das temperaturas da etapa de atomização na presença e ausência de modificador também são apresentados na Figura. 2.

A melhor temperatura de atomização foi a menor temperatura em que foi obtido o melhor sinal analítico de absorção atômica e que, assim como na temperatura de pirólise na presença do modificador, foi notado que o uso do nitrato de magnésio proporcionou um ganho significativo na absorbância, nas temperaturas de 2700 e 1800°C. Entretanto, a temperatura de 2700°C foi escolhida como temperatura de atomização, uma vez que o ganho de sinal analítico referente ao aumento de 100°C na temperatura não é justificável e a temperatura de 2800°C, apesar de também proporcionar um ganho na sensibilidade, compromete o tempo de vida útil do tubo.

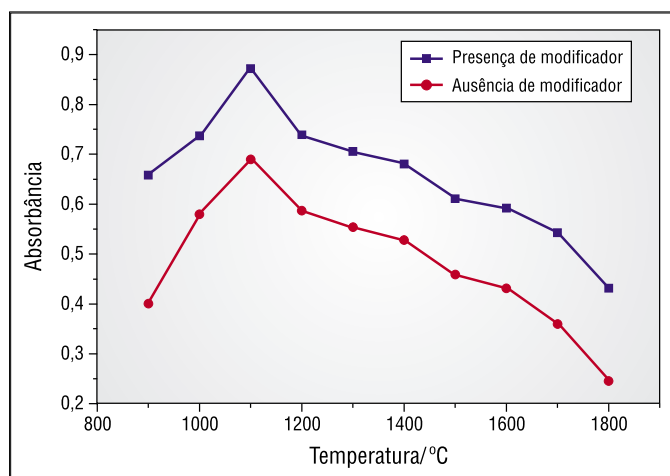


Figura 1. LUZ *et al* - Curvas de absorbância em função da temperatura da etapa de pirólise para o vanádio em amostra de óleo diesel na presença e ausência do modificador químico

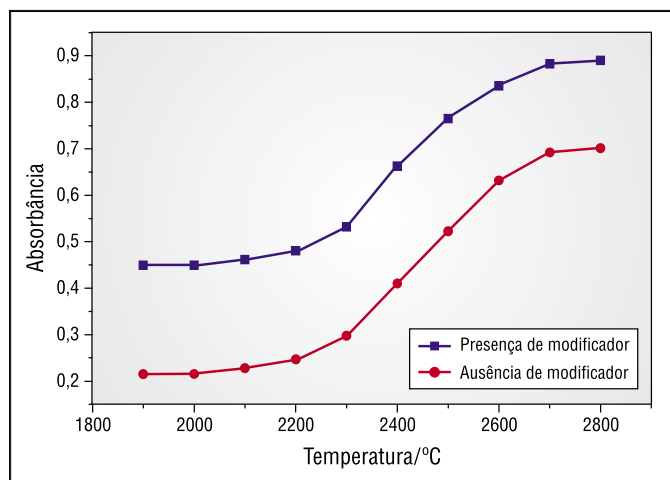


Figura 2. LUZ *et al* - Curvas de absorbância em função da temperatura da etapa de atomização para o vanádio em amostra de óleo diesel na presença e ausência do modificador químico

As absorbâncias máximas e mínimas das curvas de pirólise coincidiram com as absorbâncias das curvas de atomização. Isso significa que tanto a temperatura de pirólise quanto a temperatura de atomização são ideais para que não haja a perda do elemento a ser determinado. Neste sentido pode ser verificado que o ganho proporcionado pelo modificador utilizado pode ser significativo, mesmo em amostras decompostas por digestão ácida que resulta em uma solução de matriz menos complexa e mais diluída. Por outro lado, a Figura 3 apresenta os resultados dos desvios padrão relativos dos sinais de absorbância do vanádio determinados na etapa da temperatura de pirólise (a) e atomização (b) na presença e ausência do modificador. De acordo com esse gráfico foi notado que os valores dos desvios padrão foram menores quando o modificador foi utilizado. A média dos desvios padrão das absorbâncias durante a etapa de pirólise na presença do nitrato de magnésio

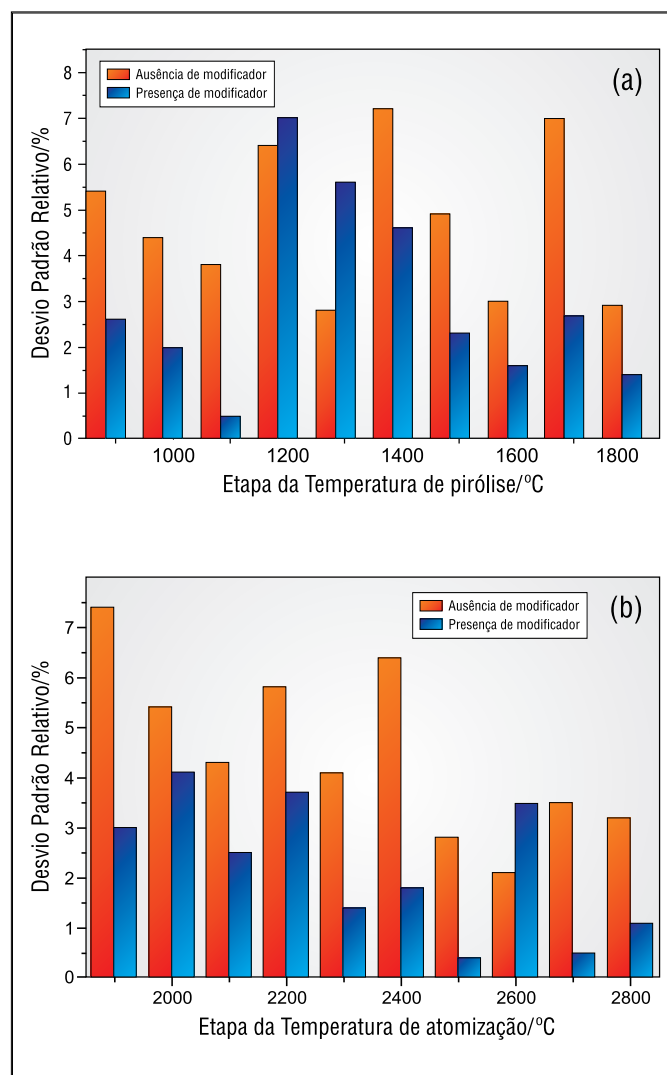


Figura 3. LUZ, *et al* Relação entre os desvios padrão relativos dos sinais de absorbância na etapa de pirólise (a) e atomização (b) na presença e ausência do modificador

foi de aproximadamente 1,9% (0,5 - 7,0%), enquanto que na ausência de modificador, foi em torno de 4,8% (2,8 - 7,2%). Por outro lado, a média dos desvios padrão das absorvâncias durante a etapa de atomização foi de 2,4% (0,4 - 3,7%), na presença do modificador, enquanto que na ausência, foi obtida uma média de aproximadamente 4,5% (0,5 - 7,4%).

Estudo de interferentes

O estudo de interferentes foi realizado com o emprego do programa de aquecimento apresentado na Tabela 1. Os elementos estudados nesta investigação, cujos resultados são apresentados na Tabela 3, foram selecionados considerando sua presença em amostras de óleo diesel. Estes íons podem interferir na determinação de vanádio por EAA-FG, inclusive os que tem tendência a formar compostos refratários os quais induzem a uma atomização incompleta do analito tais como Fe (III), Mo (IV), Co (II) e Ba (IV) (51).

O vanádio pode ser determinado na presença de uma concentração de 1000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ni (II) e Ca (II) sem nenhuma interferência. Soluções contendo Co (II), Fe (III), Mo (IV) e Ba (II) também não causaram interferência até uma concentração de 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os cátions Co (II), Mo (IV) e Fe (III) promoveram baixa interferência na determinação de vanádio em 2,4 a 2,6%, respectivamente, quando adicionados em uma concentração de 500,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. O Co (II) numa concentração de 1000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ causa interferência em 7,6%. Os elementos Mo (IV) e Fe (III) numa concentração de 1000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ resultaram em uma interferência de até 27%. O íon Ba (II) numa concentração de 500,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ provocou uma interferência de 9,1%, entretanto, o efeito causado por esse íon numa concentração de 1000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ reduziu o sinal de vanádio em 41%. De acordo com esses resultados foi observado que até uma determinada concentração dos cátions Mo (IV), Co (II), Fe (III) e Ba (II) há uma redução no sinal analítico do vanádio. Estas interferências devem estar associadas ao fato de que os cátions estudados podem formar cabetos refratários, com exceção do Ni (II) e Ca (II), os quais não proporcionaram nenhuma alteração na absorvância do metal por não formarem estes tipos de compostos.

Quantificação de Vanádio por Espectrometria de Absorção Atômica em forno de grafite (EAA-FG)

As curvas de adição de padrão para as medidas de vanádio foram construídas na faixa linear de 5,0 a 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Foram analisadas 05 (cinco) amostras de óleo diesel de 03 (três) distribuidoras diferentes, sendo que cada amostra foi analisada em triplicata. A Tabela 4 apresenta os teores de vanádio determinados nas amostras de diesel por EAA-FG. Com base nestes resultados foi observado que o desvio padrão máximo nas amostras analisadas foi de 5,12 e mínimo de 0,77, portanto o método apresentou bons resultados já que na EAA-FG o desvio padrão relativo máximo aceitável é de 10%, por se tratar de concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. As amostras A e D (Distribuidora 1) obtiveram médias de

Tabela 3. Efeitos de interferentes na determinação de aproximadamente 358 μg de vanádio por litro

Interferente	Concentração do íon adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Vanádio encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	%Erro*
Ni (II)	0	358	0
	100	358	0
	500	358	0
	1000	358	0
Co (II)	0	358	0
	100	358	0
	500	349	2,4
	1000	330	7,6
Fe (III)	0	358	0
	100	358	0
	500	348	2,6
	1000	261	27,0
Mo (IV)	0	358	0
	100	358	0
	500	348	2,5
	1000	268	27,0
Ca (II)	0	358	0
	100	358	0
	500	358	0
	1000	358	0
Ba (II)	0	358	0
	100	358	0
	500	325	9,1
	1000	211	41,0

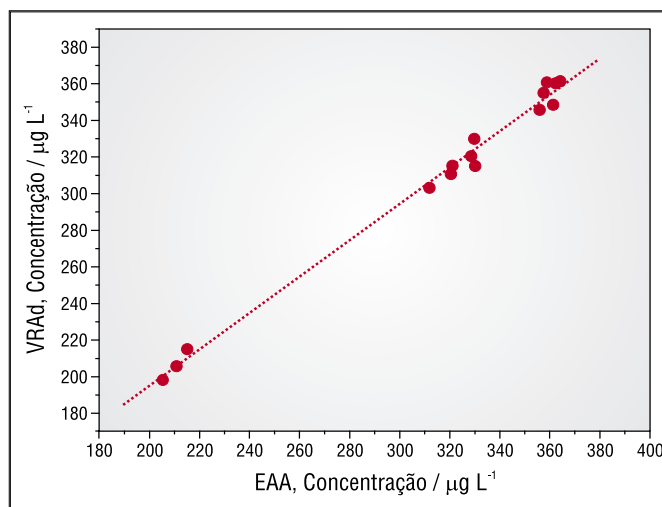


Figura 4. LUZ *et al* - Curvas analíticas de adição de padrão das amostras de óleo diesel analisadas por EAA-FG para a quantificação de vanádio

Tabela 4. Quantificação de vanádio em amostras de óleo diesel por EAA-FG

Teor de vanádio ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
Amostra A ^a	Amostra B ^b	Amostra C ^b	Amostra D ^a	Amostra E ^c
328,6	357,5	364,1	320,4	210,8
329,7	355,9	361,3	311,9	205,3
330,1	358,8	362,3	321,1	215,1
329,5 ($\pm 0,77$)	357,4 ($\pm 1,45$)	362,5 ($\pm 1,42$)	317,8 ($\pm 5,12$)	210,4 ($\pm 4,91$)

^aDistribuidora 1; ^bDistribuidora 2; ^cDistribuidora 3

concentrações que diferiram em uma concentração de vanádio de aproximadamente $12,0\mu\text{g L}^{-1}$. As amostras B e C (Distribuidora 2) diferiram em $5,3\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto a amostra E da Distribuidora 3 apresentou uma menor média de concentração de vanádio ($210,4\mu\text{g L}^{-1}$) com relação as demais amostras. Isso pode ser atribuído ao fato de que uma certa quantidade do metal tenha permanecido nas frações de petróleo que possuem alto peso molecular durante o processo de destilação, ou à existência de uma menor quantidade do metal presente no óleo bruto. Entretanto, de um modo geral, as amostras A e D pertencentes à Distribuidora 1 e B e C pertencentes à Distribuidora 2 apresentaram valores próximos entre si. A Figura 4 apresenta duas curvas de adição de padrão para duas amostras analisadas por espectrometria.

Quantificação de Vanádio pelo Método de Referência: Voltametria de Redissolução Adsorviva (VRAd)

Devido a ausência de material de referência, os resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite foram comparados com os obtidos por voltametria (Tabela 5), cujo procedimento foi proposto por Iishi e Murcha (40). De acordo com esses resultados foi observado que os desvios padrão das médias das amostras analisadas variaram em torno de 6,11 a 8,42 nas amostras A, B, C, D e E. As amostras A e D (Distribuidora 1) apresentaram médias de concentrações que, de acordo com a EAA-FG, diferiram em uma concentração de vanádio de aproximadamente $12,0\mu\text{g L}^{-1}$. As amostras B e C (Distribuidora 2) apresentaram valores que diferiram em apenas $2,8\mu\text{g L}^{-1}$. Finalmente, a amostra E (Distribuidora 3) também apresentou uma menor concentração do metal ($206,4\mu\text{g L}^{-1}$). O teor de vanádio determinado na amostra E pode ser atribuído ao fato de que uma certa quantidade do metal também tenha ficado presente nas frações mais pesadas de petróleo durante o processo de destilação ou a existência de uma menor quantidade de vanádio no óleo bruto. A Figura 5 apresenta dois gráficos de adição de padrão para análise de vanádio por voltametria.

Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção para as medidas espectrométricas foi calculado de acordo com as especificações do Comitê da Metodologia Analítica da Royal Chemical Society (66).

Tabela 5. Quantificação de vanádio em amostras de óleo diesel por VRAd

Teor de vanádio ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
Amostra A ^a	Amostra B ^b	Amostra C ^b	Amostra D ^a	Amostra E ^c
320,5	355,2	361,4	310,7	205,8
330,0	345,8	348,5	303,2	198,3
315,0	360,8	360,4	315,3	215,1
321,8 ($\pm 7,59$)	354,0 ($\pm 6,99$)	356,8 ($\pm 7,31$)	309,7 ($\pm 6,11$)	206,4 ($\pm 8,42$)

^aDistribuidora 1; ^bDistribuidora 2; ^cDistribuidora 3

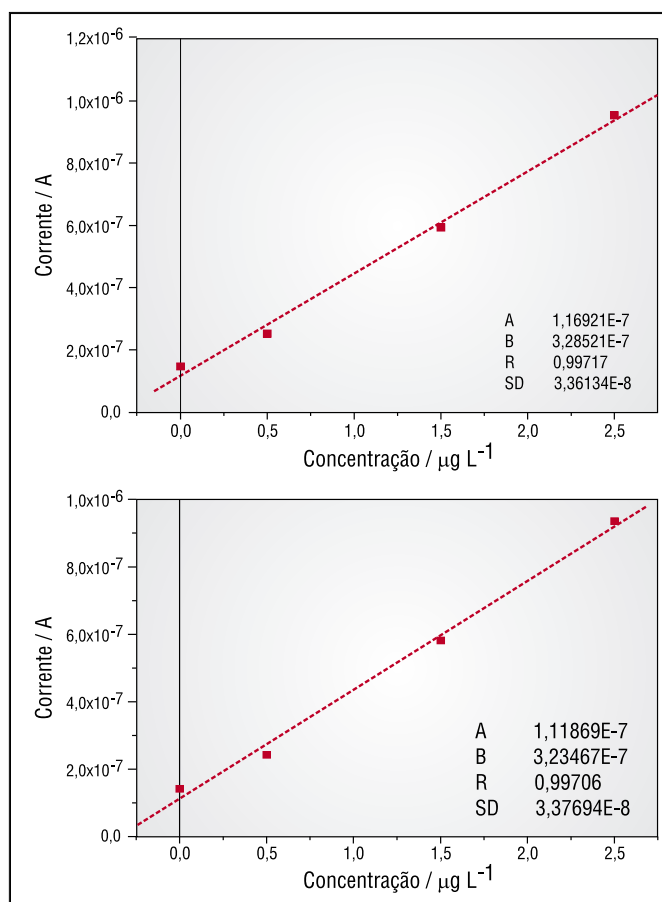


Figura 5. Curva de adição de padrão para vanádio em óleo diesel por VRAd [LD = $12,0\text{ ng L}^{-1}$ (3SD_b , $n=10$)]

Foi obtido através do desvio padrão do branco ($n = 10$), resultando em um valor igual a 12 ng L^{-1} , sendo bem menor que os determinados por outros pesquisadores (45-54). O limite de detecção obtido por voltametria de redissolução adsorviva foi de $0,1\mu\text{g L}^{-1}$.

O limite de quantificação para as medidas espectrométricas também foi obtido a partir do desvio padrão do branco (para $n=10$) (67) resultando em um valor igual a 40 ng L^{-1} e, para as medidas voltamétricas, este foi estimado através do desvio da curva de adição de padrão cujo valor foi de $3,33 \times 10^{-2}\mu\text{g L}^{-1}$.

Procedimento de Regressão

O procedimento usado para comparação do método espectrométrico ao voltamétrico foi a regressão linear, pois as concentrações encontradas nas amostras analisadas mostraram uma diferença significativa entre elas, de forma a implicar a inadequação do teste t-emparelhado uma vez que este tem sua validade na suposição de que qualquer erro, seja ele aleatório ou sistemático, não depende da concentração, por sua vez a regressão linear é recomendada para o tratamento de dados obtidos de amostras que apresentam diferenças significativas em relação a concentração da espécie de interesse (67-70).

Neste procedimento, o eixo das abscissas contém os dados referentes às análises resultantes do método EAA-FG, enquanto que o eixo das ordenadas apresenta os resultados das análises mediante o método de referência (VRAd), neste sentido, cada ponto no gráfico (Figura 6) representa uma única amostra analisada pelos dois métodos de forma a ilustrar a correlação entre eles. Caso os valores obtidos nos métodos não sejam próximos, os pontos não se adequarão sobre a reta de regressão, o que pode ser facilmente verificado através do coeficiente de correlação. A Figura 6 apresenta a comparação dos dois métodos analíticos utilizados (EAA-FG e VRAd), cujos dados estão dispostos nas Tabelas 4 e 5.

Mediante o emprego das equações a seguir foram calculados os parâmetros: inclinação (b), a intercessão (a) e o coeficiente de correlação (r) da linha de regressão sendo esperado um coeficiente linear próximo de 0 (zero) e um coeficiente angular próximo a 1 (um) indicando que os métodos não apresentam erros sistemáticos significativos. Onde: t =parâmetro estatístico para estimar o intervalo de confiança; r =coeficiente de correlação; n =numero de amostras; a =intercessão da reta; b =inclinação da reta;

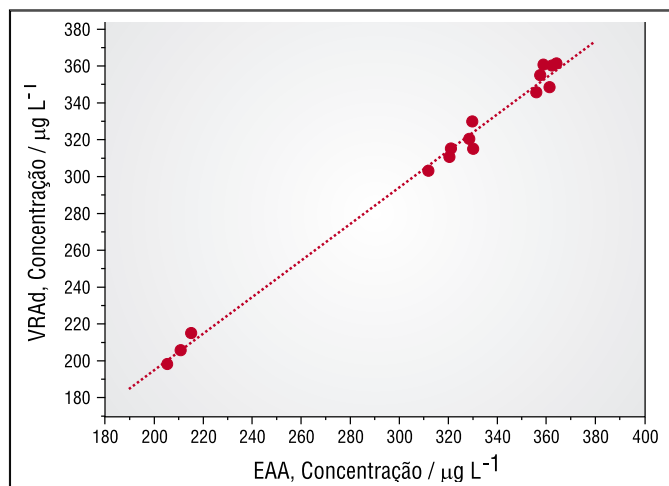


Figura 6. Comparação dos dados obtidos por EAA-FG e pelo método de referência

$$\text{Eq. (1.2)} \quad b = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_i [(x_i - \bar{x})^2]}$$

$$\text{Eq. (1.3)} \quad a = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$\text{Eq. (1.4)} \quad r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}}$$

$$\text{Eq. (1.5)} \quad t = \frac{|r| \sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(1-r^2)}}$$

$$\text{Eq. (1.6)} \quad S_{y/x} = \left[\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{(n-2)} \right]^{1/2}$$

$$\text{Eq. (1.7)} \quad S_b = \frac{S_{y/x}}{\left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2}}$$

$$\text{Eq. (1.8)} \quad S_a = S_{y/x} \left[\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right]^{1/2}$$

$$\text{Eq. (1.9)} \quad \text{Limite de confiança para o coeficiente angular} = b \pm t \times S_b$$

$$\text{Eq. (1.10)} \quad \text{Limite de confiança para o coeficiente linear} = a \pm t \times S_a$$

x_i =concentração de vanádio na amostra analisada por EAA-FG; \bar{x} =media das concentrações de vanádio nas amostras analisada por EAA-FG; y_i = concentração da amostra analisada por VRAdPD; \bar{y} = media das concentrações das amostras analisada por EAA-FG; $S_{y/x}$ =desvio padrão de y sobre x ; $\hat{y}_i = a + b \times x_i$; S_b =desvio padrão de b ; S_a =desvio padrão de a .

Tal teste é empregado para determinar o limite de confiança para a e b , geralmente em um nível de confiança de 95%, assim é então verificado se há ou não concordância entre os métodos analíticos mediante uma comparação com os parâmetros referentes a uma situação ideal⁹⁴.

A regressão linear calculada possui uma inclinação de 0,9935 [Eq. (1.2)] e uma intercessão de -3,757 [Eq. (1.3)] e o coeficiente de correlação foi de 0,9961. [Eq. (1.4)]. O valor de t calculado é altamente significativo [$t = 9,95$ - Eq. (1.5)], mas o limite de confiança da inclinação e a intercessão devem também ser calculados. Os cálculos utilizados [Eqs. (1.6-1.8)] em conjunto com um valor t tabulado de 2,160 (treze graus de liberdade para $(n-2)$ e 95% de confiança) mostraram que os limites de confiança para a inclinação e a intercessão são, respectivamente, $0,9935 \pm 0,3318$ e $-3,757 \pm 27,018$ [Eqs. (1.9-1.10)]. Já que estes intervalos com um nível de 95% de confiança incluem 1 e 0, respectivamente, conclui-se que esta linha de regressão sugere boa concordância entre os dois métodos analíticos.

Conclusão

A determinação do teor de vanádio em amostras de óleo diesel por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite empregando o nitrato de magnésio como modificador químico, mostrou-se satisfatório apresentando boa exatidão e baixo limite de detecção.

Agradecimentos

Pelo suporte financeiro concedido ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pela Central Analítica da Universidade Federal do Maranhão.

Referências

- Hogu C. *Body burdens of pollutants*. **Chem. Eng. News**, 78, (2000) 28
- Sabbioni E, Marafante E, Pietra R, Goetz L, Girardi F and Orvini E. *The association of vanadium with the iron transport system in human blood as determined by gel filtration and neutron activation analysis*. In: **Proceedings of a symposium on nuclear activation techniques in the life sciences**, Vienna, 22-26 May, Vienna, International Atomic Energy Agency, p. 179. 1978.
- Underwood EJ. *Vanadium*. In: **Trace elements in human and animal nutrition**, 4th ed., New York, Academic Press, p.388. 1977.
- Rhoads K, Sanders CL, **Environ. Res**, 36 (1985) 359
- Nariagu IO. **History occurrence and uses of vanadium** In: I.O. Nariagu, editor. *Vanadium in the environment*, New York: Wiley, v.1, p.14. 1996.
- Barceloux DG, Vanadium I. **Toxicol, Clin Toxicol**, 37 (1999) 265
- Unep-Ilo-Who, **Environmental Health Criteria 81**; Vanadium, Who, Geneva, 1988.
- Resíduos, tratamento de resíduos e saúde humana: Avaliação dos riscos*. Disponível em: <http://www.fc.doc> >acesso em 07 de março de 2003.
- Branthaver IF. *Metals Complexes in Fossil fuels Symposium*, **American Chemical Society**, Washington, DG,Ch,12. 1987.
- Delullins NJ. **Personal communication with consol**, Inc. 1993.
- BH, Yee WA, Rosenquist, *Petroleum coke as an alternative fuel for new generation and repowering*. In **proceeding of the American Power Conference**, I Hinois Inst of Technology, Chicago, IL. USA, v. 2, p. 838. 1996.
- Swain EI. *Power, cement industries shape coke future*. **Oil gas**, 49 (1994) 147
- Linak WP, Miller CA. *Comparison of particle size distributions and elemental partitioning from the combustion of pulverized coal and residual fuel oil*. **Air Wast Mange. Assoc. V.S.** p.1532. 2000
- Alemanly LI, Larrubia MA, Blasco JM, **Appl. Catal. B. Environ.**, 16 (1998) 139
- Tsuboi IK, Shigetami K. *Recovery of gallium and vanadium from coal fly ash*. **Chem. Eng.**, 24, (1991) 15
- Pércia AM, Farias, Anyik Ohara and Iracema Takasa, Sérgio, Ferreira LC and Jon S. Gold, **Anal. Chim. Acta**, 271 (1993) 209
- Sang-Rin Lee and Chang-Yu Wu, **Adv. Environ. Res.**, 2 (2001) 1
- Yen TF, *The Role of Trace Metal in Petroleum*, chapter I, II, Ann. Abor Science Preblisher, **Ann. Arbor**. 1975
- Bylinska E, In: *Bioindication of titanium, vanadium and lanthanum coming from long distance emission in: Sudety mountain monitoring, In Proceeding of simulation and control international conference on air pollution-Computational Mechanics*, Inc, Billerica, MA, USA, p. 753. 1996
- NAS. **Vanadium**, Washington D.C., National Academy of Sciences. 1974
- Holodov VN. **Vanadium**, Moscow, Nauka Publishing House). 1968
- Holodov VN. **Sedimentary are formation and metallogen on vanadium**, Moscow, Nauka Publishing House. 1973
- Akeredolu F, Barrie L, Olson MP, Oikawa KK, Pacymna IM, Keeler GJ. **Atmos. Environ.** 28 (1994) 1557
- Rich Heathcote; Don Simmons and Steve Bernholtz, **Iowa Ground Water Quarterly**, 39 (2000) 1
- Broekaert JAC, Wopenka B and Puxbaum H, **Anal. Chem.**, 54 (1982) 2174
- Barnes RM, Fodor P, Inagaki K and Fodor M, **Spectrochim. Acta**, 38B (1983) 245
- Pyy L, Lajunen LHJ and Hakala E. *Determination of vanadium in work place air by DCP emission spectrometry*, Ind. Hyg. Assoc. J, v.44, p.609. 1983.
- Sergio Dilli and Emilio Patsalides, **Anal. Chim. Acta**, 128 (1981) 109
- Khuhawar MY and Lanjwani SN, **Talanta**, 43 (1996) 767
- Muhammad Y. Khuhawar; Shah Nawaz Lanjwani and Khaskhely Ghulam Q. **Journal of Chromatography A**, 689 (1995) 39
- Khuhawar MY, Ashfaq A and Memon MI. **Journal of Chromatography A**, 766 (1997) 159
- Xiwen He, Matthieu Tubino, Adriana Rossi, **Anal. Chem. Acta**, 389 (1999) 275
- Jamuladdin Ahmde M and Saera Banoo, **Talanta**, 48 (1999) 1085
- Christian GD, **Anal. Lett**, 4 (1971), 187
- Berthal Kubo and Wildeman TR, **Anal. Chem.**, 50 (1978) 899
- Kang CC, Keel EW and Ernest Solomon, **Anal. Chem.**, 32 (1960) 1137
- Kiyoshi Iwasaki and Katsu Tanaka, **Anal. Chim. Acta**, 136 (1982) 293
- Van Den Berg CMG, Zi Qiang. Huang, **Anal. Chem.**, 56 (1984) 2383
- Ni, Yongnian and Jin, Ling, **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 45 (1999) 105
- Ishii T, Murcha S. **Analyst**, 14 (1965) 886; **Anal. Abstracts**, 14 (1967) 4799
- Vukomanovic Dragic and W. Vanloon Gary, **Talanta**, 41 (1994) 387
- Sylvia Sander, **Anal. Chim. Acta**, 394 (1999) 81
- Gilbert D. **Anal. Chem.**, 37 (1965) 1102
- Guidro Z, Julie M, Joseph Sneddon, **Microchem. Journal**, 73 (2002) 363
- Ekinci C, Ü. Köklü, **Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 55 (2000) 1491
- Gerhard Schlemmer, Bernhard Welz, **Spectrochim. Acta, Part B**, 41 (1986)
- Donega HM, Burgess TE. **Anal. Chem.** 42 (1970) 1521
- Omang SH. **Anal. Chim. Acta**, 56 (1971) 470
- Kragten J. **At. Spectrosci.**, 2 (1981) 135
- Mamoru Tominaga, Keni Bansho, **Anal. Chimica Acta**, 169 (1985) 171
- Koji Matsusaki; Masao Nomi; Mitsuru Higa and Toshikatsu Sat. **Anal. Science**, 15 (1999) 145
- Zih-Perényi K, Á Lasztity, **Microchem. journal**, 67 (2000) 181
- Buchet JP, Knepper E, Lauwerys R, **Anal. Chim. Acta**, 136 (1982) 243
- Barbooti MM, Jasim F. **Talanta**, v.29: p. 107, 1982
- Koji Matsusaki; Masao Nomi; Mitsuru Higa and Toshikatsu Sata, **Anal. Science**, 15 (1999) 145
- Adilson José Curtius, **Espectrofotometria de Absorção Atômica no Forno de Grafite**, Florianópolis – S.C.1986.
- Manning DC, Slavin W. **Spectrochim. Acta**, 40B (1985) 461
- Matousek JP, Powell HK. **Spectrochim. Acta**, 43 (1988) 167
- Wendl W, Müller-Vogt G. **Spectrochim. Acta**, 40B (1985) 527
- Richard Ediger, Steven A. Beres, **Spectrochim. Acta**, 47B, 907. 1992
- Ortner HM, Bulska E, Rohr U, Schlemmer G, Weinbruch S, Welz B, **Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 57 (2002) 1835
- Ni Zhe-Ming and Shan Xiao-Quan, **Spectrochim. Acta**, 42B (1987) 937
- Slavin W, Carnerick GR, Manning DC, Pruszkowska A. **At. Spectrosc.** 4 (1983) 69
- Bermejo-Barrera P, Beceiro-Gonzalez E, Bermejo-Barrera A, **Anal. Chim. Acta**, 23 (1990) 475
- CH, Chaumery, **Ann. Fals. Exp. Chim**, 78 (1985) 161
- Analytical Methods Committee. *Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit*, **Analyst**, 112 (1987) 199
- Miller JC, Miller JM. **Statistics for Analytical Chemistry**, Ellis Horwood, Third Edition, 228p. 1993.
- Sarbu C, Jantschi L, **Rev Chim-Bucharest**, 49 (1998) 19
- Zwanziger HW, Sarbu C, **Anal Chem.**, 70 (1998) 1277
- Hartmann C, Smeyersverbeke J, Massart D, **Analisis**, 21 (1993) 125