

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Análise química de produtos de incrustação em dutos de petróleo
por espectrometria de fluorescência de raios X

Caio Patrício de Souza Sena

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, julho de 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Caio Patrício de Souza Sena

**ANÁLISE QUÍMICA DE PRODUTOS DE INCRUSTAÇÃO EM
DUTOS DE PETRÓLEO POR ESPECTROMETRIA DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPGQ/UFRN), como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de mestre em Química.

Orientador:

Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Co-Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Raquel Franco. de S. Lima

NATAL – RN

2008

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Sena, Caio Patrício de Souza.

Análise química de produtos de incrustação em dutos de petróleo por espectrometria de fluorescência de raios X. / Caio Patrício de Souza Sena. Natal, RN, 2008.

82 f.

Orientador: Djalma Ribeiro da Silva

Co-Orientadora: Raquel Franco de S. Lima

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Departamento de Química.

1. Análise química – petróleo - Dissertação. 2. Dutos de Petróleo – análise química – Dissertação. 3. Fluorescência de raios X – Dissertação. I. Silva, Djalma Ribeiro da. II. Lima, Raquel Franco de S. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE-Química

CDU 54.06-032.32

CAIO PATRÍCIO DE SOUZA SENA

**ANÁLISE QUÍMICA DE PRODUTOS DE INCRUSTAÇÃO EM DUTOS DE
PETRÓLEO POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

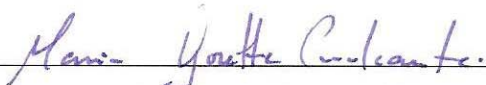
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 28 de julho de 2008.

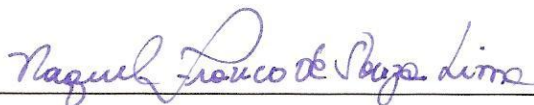
Comissão Examinadora:



Dra. Vanessa Cristina Santanna – UFBA



Dra. Maria Gorette Cavalcante – UFRN



Dra. Raquel Franco de Souza Lima – UFRN (co-orientadora)



Dr. Djalma Ribeiro da Silva – UFRN (orientador)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, o criador de todas as coisas.

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte e ao Programa de Pós-graduação em Química pela oportunidade.

Aos meus orientadores Prof. Djalma Ribeiro da Silva e Prof^a. Raquel Franco de Souza pela disposição, incentivo e dedicação em todas as fases do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Jailson Vieira de Melo e a Prof^a. Maria Gorette Cavalcanti pelas sugestões no manuscrito final.

Aos meus pais Márcia e Dantas pelo apoio financeiro, incentivo e amor ao longo de minha jornada. Obrigado por tudo!

A meus avós Valdir e Terezinha (*in memorian*) pelo amor dedicado durante a minha formação como ser humano.

A minha esposa Núbia e filha Maria Clara pelo amor, compreensão e a paciência.

A todos os meus familiares que me incentivaram.

Aos bolsistas e amigos João Batista de Azevedo Filho e Micarla Maciana pela ajuda nos trabalhos laboratoriais.

A Aécia Dantas, técnica do Espectrômetro por emissão de Plasma, pelo empenho nas análises.

A todos os amigos do Laboratório de Geoquímica e Núcleo de Estudos de Petróleo e Gás Natural.

A Capes e o Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural pelo apoio financeiro.

“A ciência sem a religião é coxa, a religião sem a ciência é cega”

Albert Einstein

RESUMO

A caracterização química quantitativa da fração inorgânica de produtos de incrustação é de grande relevância no estudo, monitoramento e controle de processos corrosivos em dutos de petróleo. A espectrometria por fluorescência de raios X (EFRX) é uma técnica analítica muito versátil, que pode ser utilizada na obtenção de resultados quantitativos de amostras sólidas em baixas concentrações do elemento químico, da ordem de alguns ppm. Uma metodologia de preparação de amostras diluídas na proporção de 1:7 (uma porção de amostra para sete de cera), posteriormente prensadas na forma de pastilhas foi utilizada na calibração do EFRX para análise de produtos de incrustação de dutos de petróleo. O processo de calibração envolveu a confecção de amostras de referência a partir de misturas de reagentes P.A., onde se buscou a otimização do tempo envolvido nas etapas de preparação de amostras e análise dos elementos Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr e Ti, utilizando-se as mesmas pastilhas para dosagem de elementos traços e maiores.

Palavras-chaves: Análise química. Dutos de petróleo. Fluorescência de raios X.

ABSTRACT

The quantitative chemical characterization of the inorganic fraction of scale products is very relevant in studying, monitoring and controlling corrosive processes of oil pipelines. The X-ray fluorescence spectrometry (XRF) is a very versatile analytical technique, which can be used in quantitative analysis in solid samples at low concentrations of the chemical element, in the order of few ppm. A methodology that involves sample preparation diluted in the proportion of 1:7 (one portion of the sample for seven of wax), pressed as pellets was used in the XRF calibration for chemical analysis of scale products from oil pipelines. The calibration involved the preparation of reference samples from mixtures of P.A. reagents, aiming to optimize the time consumed in the steps of sample preparation and analysis of Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr and Ti, using the same pressed pellet for trace and major elements analysis.

Keywords: Chemical Analysis. Oil pipelines. X-ray fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Incrustação por carbonato de cálcio em uma tubulação (GENTIL, 2003).....	18
Figura 2.2	Pigs de limpeza em tubulações de transporte de petróleo.....	20
Figura 2.3	Espectro de radiação contínua.....	21
Figura 2.4	Intensidade da radiação em função do comprimento de onda.....	22
Figura 2.5	Transições eletrônicas por excitação de raios X.....	23
Figura 2.6	Condições para difração de raios X.....	25
Figura 2.7	Espectrômetro de Fluorescência de Raios X.....	26
Figura 2.8	Modelo esquemático da instrumentação de sistemas WDS.....	27
Figura 2.9	Visão lateral do tubo de raios X, etiqueta de especificação do tipo de ânodo, e potência.....	28
Figura 2.10	Visão lateral do conjunto de cristais analisadores.....	28
Figura 3.1	Pastilhas prensadas.....	36
Figura 3.2	Prensa hidráulica HERZOG – HTP.....	36
Figura 3.3	Condições de aplicação.....	38
Figura 3.4	Descrição da amostra quanto o tipo de preparação.....	38
Figura 3.5	Composição química das amostras de referência.....	39
Figura 3.6	Regressão linear da intensidade (kcps) versus concentração (%) para o cálcio.....	39
Figura 4.1	(a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento sódio.....	50
Figura 4.2	(a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão na faixa de traços para o elemento magnésio.....	51
Figura 4.3	(a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão na faixa de traços para o elemento alumínio.....	52
Figura 4.4	(a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento silício.....	53
Figura 4.5	(a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento fósforo.....	54
Figura 4.6	(a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento enxofre.....	55

Figura 4.7	(a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento potássio.....	56
Figura 4.8	(a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento cálcio.....	57
Figura 4.9	(a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento titânio.....	58
Figura 4.10	(a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento manganês.....	59
Figura 4.11	(a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento ferro.....	60
Figura 4.12	(a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento estrôncio.....	61
Figura 4.13	(a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento bário.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Analito, marca e pureza dos reagentes químicos.....	34
Tabela 3.2	Condições de operação do EFRX.....	40
Tabela 4.1	Avaliação da precisão de um conjunto de medidas da mesma pastilha AM01.....	43
Tabela 4.2	Intervalo de confiança.....	44
Tabela 4.3	Resultados do teste F, análise da precisão analítica.....	46
Tabela 4.4	Tabela de valores críticos para o coeficiente de correlação r (TRIOLA, 1999).....	48
Tabela 4.5	Faixa de calibração para os elementos em estudo.....	49
Tabela 4.6	Erro percentual das respostas previstas em relação às respostas calculadas para os elementos sódio (a), magnésio (b), silício (c) e alumínio (d).....	63
Tabela 4.7	Erro percentual das respostas previstas em relação às respostas calculadas para os elementos fósforo (a), enxofre (b), potássio (c) e cálcio (d).....	64
Tabela 4.8	Erro percentual das respostas previstas em relação às respostas calculadas para os elementos titânio (a), manganês (b), ferro (c) e estrôncio (d).....	65
Tabela 4.9	Erro percentual das respostas previstas em relação às respostas calculadas para bário.....	66
Tabela 4.10	Intervalos de confiança para a interseção e para a inclinação.....	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	11
1.1	INTRODUÇÃO.....	11
1.2	OBJETIVOS.....	13
1.2.1	Objetivos Gerais.....	13
1.2.2	Objetivos Específicos.....	13
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1	CORROSÃO EM DUTOS.....	14
2.2	INCRUSTAÇÕES EM DUTOS.....	16
2.3	MÉTODOS DE MONITORAMENTO.....	19
2.4	ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	20
2.4.1	Fundamentos.....	20
2.4.2	Difração de Raios X.....	24
2.4.3	Instrumentação.....	25
2.4.3.1	Tubos de Raios X.....	27
2.4.3.2	Cristais Analisadores.....	28
2.4.3.3	Detectores.....	29
2.4.4	Análise Quantitativa por EFRX.....	30
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	33
3.1	MATERIAIS.....	33
3.2	TRABALHOS LABORATORIAIS.....	34
3.2.1	Confecção dos Materiais de Referência.....	34
3.2.2	Confecção de Pastilhas Prensadas.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1	REPRODUTIBILIDADE.....	42
4.2	FAIXA DE TRABALHO E EXATIDÃO.....	48
5	CONCLUSÃO.....	72
	REFERÊNCIAS.....	74
	ANEXO.....	77

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A corrosão e a incrustação são produtos de processos físico-químicos promovidos pelo meio ambiente que causam a deterioração dos materiais, principalmente os metálicos, resultando em alterações químicas e estruturais prejudiciais e indesejáveis. Dessa forma, faz-se necessário o monitoramento da corrosão na indústria para fins de evitar perdas diretas como custos com substituições de peças e equipamentos; perdas indiretas como paralisações acidentais, entupimento de tubulações, contaminação de produtos e poluição ambiental¹.

A caracterização química da fração inorgânica de produtos de corrosão e incrustação por espectrometria de fluorescência de raios X (EFRX) faz parte da rotina analítica exigida no monitoramento da corrosão interna de dutos de transporte de petróleo e gás natural^{2,3}. Esta exigência deve-se a algumas vantagens oferecidas pela EFRX em relação a outras técnicas analíticas espectroscópicas convencionais como a Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) e a Espectroscopia de Emissão de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP), principalmente no quesito de tratamento preliminar de preparação das amostras.

Muitas são as aplicações da espectrometria de fluorescência de raios X nas diversas áreas da indústria e pesquisa em química³, exploração e estudos com amostras geológicas^{4,5}, meio ambiente⁶ e ciência de materiais. A capacidade para determinações multielementar seqüencial (geralmente do sódio ao urânio na tabela periódica); capacidade de análise qualitativa, semi-quantitativa e quantitativa; operação com amostras sólidas e líquidas; análise de caráter não-destrutivo e a insensibilidade à forma química em que as espécies podem se encontrar na amostra

são algumas das características que contribuem para que a EFRX seja uma técnica analítica tão versátil^{7,8}.

No entanto, algumas restrições apresentam-se na confecção de curvas de calibração para análise quantitativa de produtos de incrustação por EFRX. A primeira delas refere-se ao fato de não se encontrar para comercialização amostras de referência internacionalmente creditadas. A segunda restrição está relacionada a quantidade de amostra da fração inorgânica dos produtos de incrustação a ser analisada, a qual é obtida, geralmente, em pequenas quantidades. Uma vez que muitos laboratórios de EFRX utilizam preparações de amostras distintas na análise de elementos maiores (concentração maior que 1%) e traços (menores que 0,1%), necessita-se muitas vezes de uma quantidade de amostra consideravelmente elevada se comparada às quantidades de amostras obtidas para análise. Na análise por EFRX são exigidos alguns requisitos básicos para respostas mais confiáveis e precisas, tais como cuidados com a granulometria da amostra, espessura da pastilha e, conseqüentemente, a quantidade de amostra necessária e a forma de preparação, se pastilhas prensadas ou fundidas.

Levando em consideração que amostras de referência são essenciais na calibração do espectrômetro para análises quantitativas e a diminuta quantidade de amostra disponibilizada para análise, o presente trabalho objetivou em uma primeira etapa a confecção de amostras de referência interna utilizando misturas de reagentes P.A. Em seguida, adotou-se uma metodologia que envolvesse preparação de pastilhas prensadas diluídas na proporção de 1:7 (uma porção de amostra para sete de cera), para calibração e análises de rotina de elementos traços e maiores.

Um banco de dados de resultados semi-quantitativos de produtos de corrosão e incrustação foi utilizado para estipular a região linear das curvas de calibração para os elementos Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr e Ti. As amostras de referência interna foram confeccionadas a partir de misturas de reagentes P.A. estequiometricamente pré-calculadas, tanto para a faixa de traços (ppm) como para faixas maiores (%) em uma mesma amostra.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivos Gerais

O objetivo deste trabalho foi implantar a validação química no Laboratório de Espectrometria de Fluorescência de Raios X do Departamento de Geologia da UFRN, com uma metodologia de preparação de amostras e padrões; realizar a calibração do EFRX para análises químicas quantitativas em materiais oriundos da corrosão interna e precipitação em dutos transportadores de óleo e gás, para os elementos químicos Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr e Ba.

1.2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Confeção de amostras de referência interna a partir de reagentes químicos P.A., especificando para cada amostra uma quantidade de reagente definida, de modo que permitisse a distribuição contínua e homogênea de pontos ao longo das curvas de calibração para cada elemento químico;
- ✓ Calibração do espectrômetro de fluorescência de raios X para análise dos elementos citados, na tentativa de otimização da determinação de elementos traços e maiores em uma mesma medida;
- ✓ Análise quimiométrica da exatidão e precisão das metodologias implantadas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CORROSÃO EM DUTOS

A corrosão pode ser caracterizada como ataque destrutivo promovido pelo ambiente aos diversos tipos de materiais, principalmente os metálicos, como fruto de um conjunto de processos físicos, químicos e eletroquímicos. Levando em consideração a estrutura física dos materiais, as formas com que a corrosão pode ocorrer são basicamente dos tipos:

- ✓ **Uniforme** – ocorre o processo corrosivo em toda extensão da superfície do material;
- ✓ **Placas** – localizando-se apenas em algumas regiões da superfície do material;
- ✓ **Alveolar** – são formadas “escavações” na superfície do material;
- ✓ **Puntiforme** – formação de pequenos pontos ou furos (Pites).

A corrosão tem gerado problemas nas mais variadas atividades, refletindo perdas econômicas de altos custos como substituição de peças e equipamentos, manutenção e processos de proteção anti-corrosivos, paralisações acidentais, contaminação de produtos e incrustações, entre outros¹.

Na indústria petroquímica o material utilizado na fabricação de equipamentos e dutos de transporte de óleo e gás é o aço-carbono, um material vulnerável a corrosão². A produção, o transporte e o refino de petróleo geram uma variada gama de resíduos, dentre eles destacam-se as águas produzidas. Há uma preocupação constante de empresas petroquímicas em caracterizar, controlar e monitorar agentes corrosivos atuantes contidos nos resíduos carreados juntamente com o petróleo ao longo dos dutos.

Segundo GENTIL¹, alguns fatores devem ser considerados no estudo da corrosão como: a composição química do material metálico, o meio em que este está inserido, o estado da superfície, fadigas mecânicas, pH, temperatura, pressão e teor de oxigênio do meio, entre outros.

A corrosão de dutos pode ocorrer interna e externamente, porém a corrosão externa pode ser amenizada utilizando sistemas de pintura e proteção catódica. No entanto, para a corrosão interna, há uma necessidade de um melhor gerenciamento e controle.

O monitoramento da corrosão de dutos pode ser realizado através da caracterização de resíduos sólidos oriundos da oxidação interna, provocada principalmente por mecanismo de corrosão eletroquímica pela ação de vapor de água (H₂O), gás carbônico (CO₂) e cloretos presentes na água presente no processo.

Outro fator que pode comprometer a integridade dos dutos quanto a corrosão é a presença de microorganismos (bactérias e algas) redutores de sulfato, produzindo ácido sulfídrico, H₂S. O H₂S quando dissolvido e condensado em contato com o aço, formam sulfetos de ferro de composição variada Fe_xS_y^{2,9}, como representadas nas reações abaixo:



2.2 INCRUSTAÇÕES EM DUTOS

Incrustações (ou **scale**) são precipitações de sais causadas principalmente pela supersaturação e nucleação devido à incompatibilidade de águas. No processo de recuperação secundária de petróleo e gás é comum utilizar-se de injeção de água (água de injeção) no reservatório. Entretanto, é freqüente a ocorrência de incrustações causadas pela incompatibilidade da **água de formação** e **água de injeção**. Esta incompatibilidade culmina na precipitação de sais na tubulação e equipamentos, interrompendo o fluxo de produção por entupimento, acentuando a corrosão sob a incrustação depositada. Gerando, portanto, o tamponamento da formação pela filtragem das partículas precipitadas em suspensão na água, impossibilitando a troca de calor devido sua baixa condutividade térmica, promovendo o superaquecimento e rompimento de tubulações.

A supersaturação pode ser encarada como uma causa primeira da deposição de sais. Uma solução supersaturada é aquela que contém uma quantidade de soluto dissolvido maior que a respectiva solução saturada, nas mesmas condições de temperatura, pressão e pH. A incompatibilidade de águas também pode influenciar na supersaturação de um determinado sistema. Segundo (ZHANG et. al.,2001)⁹ a supersaturação ocorre devido ao fato de que cristais submicroscópicos, que geralmente precipitam primeiro, apresentam solubilidade maior do que as partículas maiores do mesmo cristal, evitando o processo de cristalização para dadas condições de equilíbrio do sistema. Porém, quando esse equilíbrio é “quebrado” por alteração nas condições (pressão, temperatura, pH e agitação), ocorre a precipitação dos sais em suspensão.

Além da supersaturação, a precipitação de sais pode ocorrer devido a nucleação, que é a formação inicial do precipitado, tendo como causas a agitação do sistema, partículas em suspensão, bolhas de gás e corrosão nas paredes de tubulações.

De acordo com (Chen, Neville e Yuan, 2005)¹⁰, das muitas incrustações possíveis a partir da água, apenas algumas podem ocorrer a partir da água de formação de campos de petróleo, como por exemplo, o carbonato de cálcio (CaCO_3), sulfato de cálcio (gipso – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; emi-hidratado - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$; anidrita - CaSO_4), sulfato de bário (BaSO_4), sulfato de estrôncio (SrSO_4), compostos de ferro (carbonato de ferro – FeCO_3 ; sulfeto ferroso – FeS ; hidróxido ferroso – Fe(OH)_2 ; hidróxido férrico – Fe(OH)_3 ; óxido férrico – Fe_2O_3).

✓ Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

As incrustações de carbonato de cálcio são as mais comuns em tubulações, formada pela combinação dos íons Ca^{2+} com íons HCO_3^- (bicarbonato) e CO_3^{2-} (carbonato) presentes na água, **figura 2.1**. A presença de dióxido de carbono (CO_2) também pode acarretar a formação de carbonato de cálcio representada através do mecanismo abaixo:

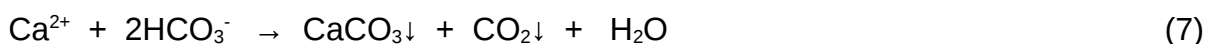




Figura 2.1 – Incrustação por carbonato de cálcio em uma tubulação (GENTIL, 2003)

A solubilidade do carbonato de cálcio em água diminui à medida que a temperatura aumenta, porém à medida que a pressão de CO_2 cresce há um conseqüente aumento da solubilidade do CaCO_3 ⁹.

✓ **Sulfato de Bário (BaSO_4) e Sulfato de Estrôncio (SrSO_4)**

O sulfato de bário e sulfato de estrôncio são compostos muito insolúveis. A presença desses compostos como incrustação em dutos é resultado de incompatibilidade físico-química entre águas de formação, que contém geralmente alto teor em Ba^{2+} e Sr^{2+} , e águas de injeção, com alto teor de sulfatos SO_4^{2-} , conforme mostra as equações:



As incrustações de sulfatos são menos insolúveis que as incrustações de carbonato de cálcio. Um ponto agravante em incrustações de sulfatos é a não solubilidade em ácido, não permitindo assim, a remoção química¹¹.

2.3 MÉTODOS DE MONITORAMENTO

No monitoramento da incrustação em dutos são empregadas metodologias que, em conjunto, servem para identificar os agentes corrosivos e incrustantes. Dentre estes métodos podem ser citados a utilização de provadores de corrosão e a análise química, mineralógica e estrutural de produtos de corrosão².

Provadores de corrosão como cupons de perda de massa (análise gravimétrica) são amplamente usados para medir a taxa de corrosão interna de dutos. Nestes casos, eles são inseridos nos dutos em pontos fixos onde a agressividade do meio é alta. Os cupons de perda de massa podem representar todas as ocorrências na parede da tubulação. A técnica gravimétrica mostra para o analista informações importantes como a forma de corrosão e/ou a deposição de materiais dentro do período de exposição¹².

A coleta dos resíduos carregados pelos fluidos de escoamento tem que ser feita de forma que abranja vários pontos e tenham períodos de tempo determinados para coleta. Segundo a norma interna N-2785, o período entre as coletas é geralmente de 2 (dois) meses. A coleta dos resíduos é realizada durante as limpezas das tubulações com *pigs*, **figura 2.2**, que são instrumentos capazes de “arrastar” materiais que estejam aderidos a superfície da tubulação, dentre outras funcionalidades.



Figura 2.2 – Pigs de limpeza em tubulações de transporte de petróleo.

Após a coleta, as amostras são levadas ao laboratório onde se realizam extrações, caracterização química por espectrometria de fluorescência de raios X (sólidos inorgânicos), análise da estrutura cristalina por difração de raios X (sólidos inorgânicos) e análise química por espectroscopia de absorção atômica (amostras líquidas).

2.4 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

2.4.1 Fundamentos

Ao aplicar uma diferença de potencial em um tubo de raios catódicos, elétrons são ejetados do cátodo em direção ao ânodo altamente acelerados, chegando a atingi-lo. Essa colisão faz com que seja liberada uma grande quantidade de energia.

Uma pequena parcela da energia liberada na superfície do ânodo é usada para arrancar elétrons de camadas mais internas dos átomos que compõem o ânodo. Assim, quando os elétrons acelerados colidem com o ânodo, são geradas vacâncias eletrônicas em níveis de energia muito baixos, próximos do núcleo dos

átomos que compõem o mesmo.

Geralmente os sistemas tendem sempre a um mínimo de energia. Dessa forma, as vacâncias eletrônicas geradas pela ejeção de elétrons de camadas internas dos átomos são preenchidas por elétrons de níveis energéticos mais elevados acompanhada de uma emissão de radiação. A energia liberada nesse processo pode ser detectada como sendo uma radiação eletromagnética, denominada radiação X. Os comprimentos de onda produzidos no processo de desaceleração de elétrons abrangem todo o espectro desde um mínimo, que é função da energia dos elétrons incidentes de maior energia, até comprimentos de onda maiores, e recebe a denominação de **Espectro de Radiação Branca ou Contínua**, figura 2.3.

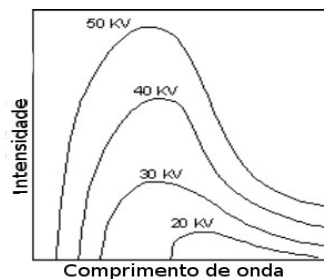


Figura 2.3 – Espectro de radiação contínua

Em certas condições, ao espectro do contínuo superpõe-se linhas de emissão de alta intensidade e características do alvo com cada pico correspondente à radiação de um dado comprimento de onda λ . Essa situação leva à formação do **Espectro Característico**, figura 2.4, que ocorre toda vez que um elétron dispõe de energia suficiente para deslocar um outro elétron ocupando orbitais mais internos do átomo.

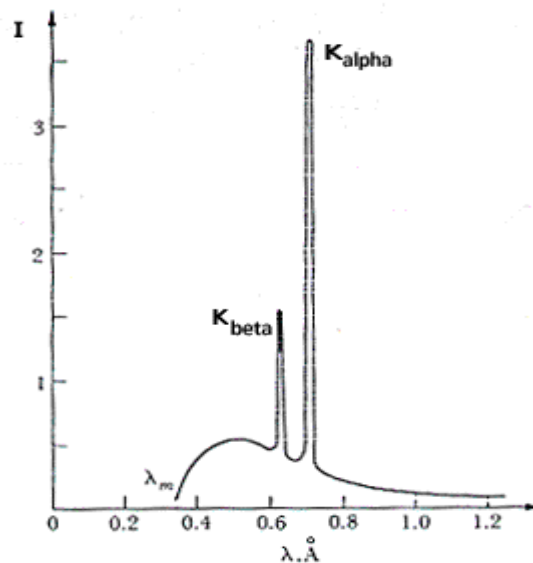


Figura 2.4 - Intensidade da radiação em função do comprimento de onda.

Enquanto a Radiação Contínua é um fenômeno externo ao átomo e fundamentalmente independente da composição do alvo que está sendo bombardeado pelo feixe de elétrons, a Radiação Característica é interna ao átomo (eletrosfera) e resulta da remoção de elétrons dos seus orbitais e, portanto, depende fundamentalmente da composição do alvo.

Raios X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda na faixa de 0,03 a 3 nm, e podem ser geradas a partir de transições eletrônicas a níveis de camadas eletrônicas K, L e M, provenientes de interação entre elétrons altamente energizados com a matéria.

A radiação X possui algumas propriedades como:

- ✓ Propagação Retilínea;
- ✓ Poder ionizante;
- ✓ Capacidade de produzir radiações secundárias;
- ✓ Poder de penetração em materiais impenetráveis a luz visível;
- ✓ Absorção diferenciada de acordo com a composição química.

Ao serem irradiados por um feixe de radiação X, elétrons de camadas

internas dos átomos contidos em uma determinada amostra tornam-se altamente excitados a ponto de serem ejetados. Para garantir uma menor instabilidade ao átomo, elétrons mais externos e energéticos na eletrosfera passam a ocupar os orbitais vazios e menos energéticos. Dessa transição quântica são liberados fótons que associam a si um comprimento de onda característico na faixa de Raios X. A radiação X gerada a partir da excitação de uma amostra é denominada de radiação secundária ou fluorescente. Por esta razão, a metodologia é conhecida como Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EFRX)¹³.

A EFRX é uma técnica de análise química não destrutiva de emissão atômica utilizada para identificar e quantificar os elementos presentes em sólidos e líquidos. A EFRX proporciona a realização de análises qualitativas e quantitativas de todos os elementos na faixa do Berílio (número atômico 4) ao Urânio (número atômico 92) da tabela periódica, além de ser capaz de identificar e quantificar elementos traços em amostras (1 a 1000 ppm).

A representação esquemática de algumas transições eletrônicas que podem ocorrer em um átomo excitado pela radiação X é mostrada na **figura 2.5**.

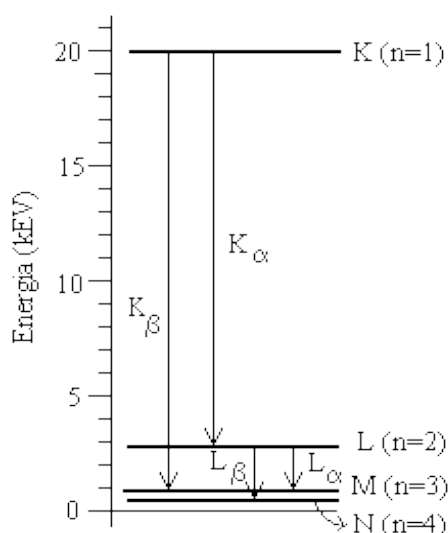


Figura 2.5 – Transições eletrônicas por excitação de raios X.

2.4.2 Difração de Raios X

O espalhamento e a conseqüente difração de raios X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. No mais básico deles, há o espalhamento de raios X por um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma colisão elástica. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase nem a energia, o chamado **Efeito Compton**. A colisão inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo)^{14,15}.

Quando uma onda eletromagnética interage com os elétrons do átomo de um cristal, estes entram em ressonância com a radiação gerando ondas com a mesma energia da onda incidente e se espalhando isotropicamente.

A onda espalhada por um elétron interage com a espalhada pelos outros elétrons. Esta interação pode ser construtiva ou destrutiva dependendo de parâmetros como o comprimento de onda λ da radiação incidente, o ângulo de incidência θ desta radiação e da distância d entre planos atômicos do cristal. Para que a interação seja construtiva estes parâmetros devem cumprir duas condições:

- ✓ A primeira determina que as ondas espalhadas por átomos de um mesmo plano devem estar em fase o que é obtido quando o ângulo do raio incidente for igual ao ângulo do difratado e estiverem no mesmo plano normal à superfície refletora.
- ✓ A segunda estabelece que a diferença entre o percurso dos raios em dois planos sucessivos seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda.

Estas duas condições são expressas através da **Lei de Bragg, Equação 10**, representada pela **figura 2.6**:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (10)$$

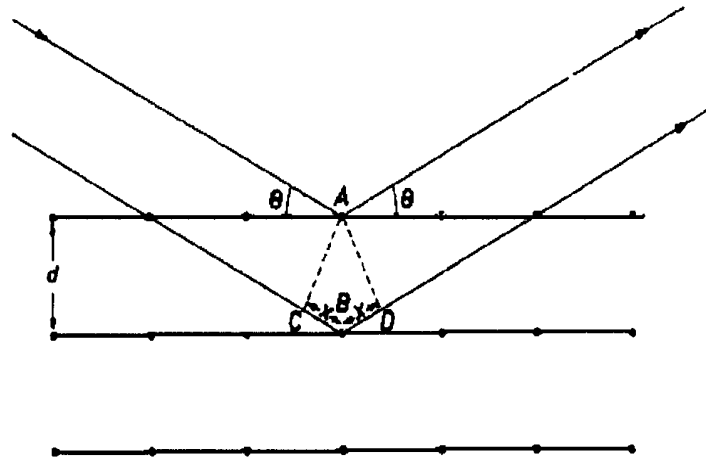


Figura 2.6 – Condições para difração de raios X.

2.4.3 Instrumentação

Atualmente existem muitos tipos de equipamentos, mas todos recaem em duas grandes categorias: ou são espectrômetros por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF) ou por dispersão de energia (ED-XRF). Entre as diferenças das duas técnicas de espectrometria de raios X – WDS e EDS – a mais marcante delas está no fato de que na primeira o cristal analisador é que separa os diferentes comprimentos de ondas, enquanto que na segunda, é o detector que separa os diferentes comprimentos de onda; outras diferenças estão no tipo de detector, na fonte de excitação, na velocidade de análise, no preço do equipamento e na presença de partes móveis. Ambos os equipamentos, em princípio, podem analisar quase todos os elementos entre o Be e o U.

Os espectrômetros de comprimento de onda dispersivo podem ser de dois modelos:

- ✓ Instrumento seqüencial
- ✓ Instrumento simultâneo

No presente trabalho utilizou-se um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X com sistema dispersivo de comprimento de ondas sequencial (Wavelength Dispersive Spectrometer – WD-XRS), modelo 2400-00, marca PHILIPS, equipado com um tubo de raios X com ânodo de Ródio (Rh) ilustrado na **figura 2.7 e 2.8**, e gerenciado por um microcomputador e *software* **SuperQ**.

Os espectrômetros de comprimento de onda dispersivo simultâneo são constituídos basicamente por uma fonte de raios X, colimadores, um conjunto de cristais analisadores e detectores¹⁶.

A radiação primária vinda do tubo irradia a amostra; essa, por sua vez quando irradiada, pode conter elementos que são excitados e emitem uma radiação X fluorescente; o feixe de radiação fluorescente é transformado em um feixe paralelo ao passar pelos colimadores. A radiação é difratada ao passar nos cristais analisadores para que os diferentes comprimentos de onda característicos de cada elemento, possam ser captados separadamente pelos detetores.



Figura 2.7 - Espectrômetro de Fluorescência de Raios X.

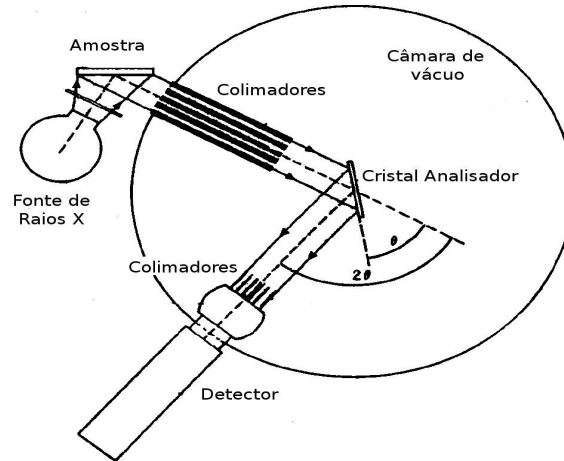


Figura 2.8 – Modelo esquemático da instrumentação de sistemas WDS.

2.4.3.1 Tubos de Raios X

Os tubos de raios X representam a fonte primária de emissão, responsável pela irradiação da amostra a ser analisada, e como tal, deve satisfazer a condição de ser capaz de gerar um feixe de raios X muito intenso, visto que a intensidade da radiação fluorescente é diretamente proporcional à radiação incidente.

Em geral os tubos têm alvo de natureza metálica; para sua maior eficiência, o material constituinte do tubo é um elemento pesado. As opções existentes no mercado são inúmeras, incluindo: Sc, Cr, Mo, W, Pt, Au e mais recentemente, o Rh, **figura 2.9**. Segundo os fabricantes, o Ródio (Rh) tem grande vantagem sobre os demais, pois dispensa a mudança de tubos durante a análise conjunta de elementos leves e pesados¹⁷.

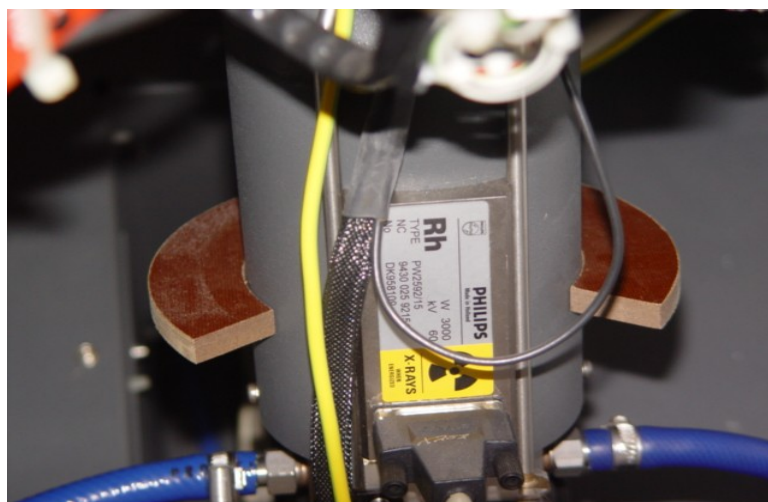


Figura 2.9 - Visão lateral do tubo de raios X, etiqueta de especificação do tipo de ânodo, e potência.

2.4.3.2 Cristais Analisadores

Os cristais analisadores, **figura 2.10**, são um dos componentes principais dos espectrômetros de modelos (WDS). Os cristais analisadores são responsáveis de pela difração do feixe de radiação fluorescente, obedecendo a lei de Bragg¹⁶ para difração de raios X. A seleção de um cristal analisador é governada por fatores diversos, incluindo a variação do comprimento de onda desejada, eficiência da reflexão, grau de dispersão, composição química, entre outros.



Figura 2.10 - Visão lateral do conjunto de cristais analisadores.

2.4.3.3 Detectores

Os detectores medem a intensidade dos raios X difratados pela rede cristalina (cristais analisadores), e através da conversão da energia de cada fóton de raios X incidente, em um sinal eletrônico que possa ser contado e acumulado posteriormente para dar uma resposta da concentração total de cada analito na amostra¹⁷.

Nos sistemas WDS são comumente empregados três tipos de detectores: o detector de cintilação, o contador proporcional de fluxo e o detector semicondutor.

O detector de cintilação é constituído por um cristal fluorescente (NaI dopado com TI), uma célula fotomultiplicadora e um amplificador. O cristal que é selado em uma câmara a prova de luz ao sofrer a incidência do fóton de raios X o converte em energia luminosa que, passando por uma janela, incide sobre um fotocátodo, o qual devido à excitação gera um feixe de elétrons que são direcionados para o primeiro de uma série de 10 diodos cada um com maior potencial que o anterior o que faz com que os elétrons sejam acelerados e multiplicados. Esta corrente negativa é endereçada ao pré-amplificador que gera um sinal proporcional à energia do fóton de raios X. Este tipo de detector é mais eficiente para radiações com comprimento de onda curto Zr a Sb ($Z=40$ a $Z=51$).

Já o detector de contador proporcional pode ser de dois tipos: O contador selado contém um volume fixo de gás, enquanto o contador de fluxo, por ter uma janela muito fina (1 a 6 μm), requer alimentação constante de gás. O gás do detector é mantido sob diferença de potencial que favorece a ionização. Quando um fóton entra no detector e colide com o gás ocorre a ionização, fazendo com que seus pares iônicos sejam acelerados contra o ânodo, ocasionando novas colisões. Esta corrente elétrica formada é, então, cotada como um pulso proporcional ao fóton que a gerou¹⁸.

O gás normalmente utilizado para preenchimento dos contadores proporcionais é uma mistura de argônio e metano, em uma proporção de 90% Ar para 10% de CH₄, comercialmente conhecida como mistura P10.

2.4.4 Análise Quantitativa por EFRX

Os EFRX atualmente possuem um grau elevado de estabilidade nas leituras e, conseqüentemente, maior precisão nas determinações. A análise quantitativa por EFRX é um procedimento comparativo onde amostras desconhecidas são comparadas a amostras de concentração conhecidas, chamadas padrões ou amostras de referência. As curvas de calibração estabelecem uma relação entre as intensidades lidas e as concentrações conhecidas das amostras de referência, através de uma reta de regressão. As amostras de referência devem ser preparadas da mesma forma e utilizadas sob as mesmas condições operacionais que as amostras desconhecidas a serem analisadas. A preparação de amostras de referência e, conseqüentemente, das curvas de calibração, é um processo bastante meticuloso e exige grande habilidade e experiência do analista¹⁹.

Dois fatores de grande importância que constitui um dos grandes limitantes para a consolidação da EFRX como ferramenta analítica de primeira grandeza é baixa sensibilidade e a interferência do efeito matriz.

O Efeito matriz também conhecido como efeito interelementar é causado por fenômenos de absorção e reforço do sinal analítico por parte dos elementos que compõe a matriz amostral. Dependendo da concentração dos elementos, presentes na amostra, as intensidades das radiações características emitidas pelo analito não serão apenas funções das concentrações dos respectivos elementos de interesse, mas, também, da contribuição dos efeitos de absorção e reforço (*absorption and enhancement*)¹⁹.

O efeito de absorção pode ser subdividido em dois aspectos: primário e secundário.

O efeito de absorção primário é causado pela absorção de fótons emitidos da fonte de radiação primária (tubo de raios X) pelos demais elementos que compõem a amostra; enquanto que o efeito de absorção secundária está relacionado com a absorção de parte da radiação emitida do elemento de interesse pelos elementos que compõem a matriz da amostra, sendo que em ambos os casos há uma redução significativa na contagem da radiação fluorescente do elemento de interesse.

Fatores como granulometria também podem causar interferência na resposta analítica. A diferença de granulometria dificulta a radiação homogênea através da amostra. Dessa forma, a grande maioria das análises por EFRX-WDS está sujeita a efeitos não lineares, resultantes da atenuação ou reforço da intensidade dos raios X fluorescentes, pela interação com a matriz da amostra. No caso da EFRX-WDS, os métodos tradicionais para se minimizar o efeito matriz – através da confecção de matrizes semelhantes às amostras nos padrões – não o eliminam totalmente sem o auxílio de alguma forma matemática de correção.

A revisão bibliográfica feita no presente trabalho, mostra que a maioria das pesquisas em EFRX recai sobre dois temas:

- ✓ **Avaliação estatística dos resultados** – Enzweiler e Weeb⁵ realizaram um estudo comparando a precisão e exatidão entre metodologias de preparação de pastilhas fundidas e prensadas para análise de um grupo de elementos traços em matriz de rochas silicáticas. Neste caso, os resultados obtidos indicaram que a precisão e os limites de detecção foram considerados melhores usando a metodologia de pastilhas prensadas, porém o método de pastilhas fundidas oferece grandes vantagens quando somente pequenas quantidades de amostras são disponíveis e ameniza os efeitos mineralógicos que contribuem para o reforço de interferências; Tiwari, Singh, e Sawhney²⁰,

investigaram a influência dos níveis de concentração dos analitos na determinação dos limites de detecção, chegando a conclusão que os limites de detecção experimentais aproximam-se dos reais quando a concentração do analito está em uma faixa de 10 (dez) vezes o limite de detecção; Lima, Melo Jr. E Sá²¹ realizaram uma avaliação da precisão envolvendo diferentes métodos de preparação de amostras utilizando testes de variância (**F**). Os resultados mostram que o método de pastilhas prensadas utilizando cera como ligante produz resultados menos reprodutíveis se comparado a utilização de gel (mistura de solução de polivinilpirolidona como solução de metil-celulose); a avaliação da exatidão e precisão, influência da matriz na resposta e correções das intensidades utilizando método de calibração por parâmetros fundamentais, foi realizada por Ohno e Yamazaki²²; e Arai²³, para amostras de cobre, ligas de cobre, aço inoxidável e ligas metálicas resistentes a altas temperaturas.

- ✓ **Estudo de interferência interelementar causado pelo efeito matriz** – Schramm²⁴; Nagata, Bueno e Zamora²⁵; Schimidt, Bueno e Poppi²⁶ utilizaram modelos quimiométricos, como o modelo de *fuzzy*, e redes neurais, envolvendo a aplicação de *softwares* matemáticos na obtenção de melhores resultados na análise simultânea de elementos de números atômicos próximos na tabela periódica. Os quais concluíram que a utilização de tais métodos oferece melhoras nas respostas, no que diz respeito à interferências.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Tendo em vista a realização da parte experimental do presente trabalho, que consiste na confecção de amostras de referência interna, desenvolvimento e implantação de uma metodologia de preparação de pastilhas prensadas e calibração do espectrômetro de fluorescência de raios X, foram utilizados os seguintes equipamentos, materiais e reagentes (listados na **tabela 3.1**).

- ✓ Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (EFRX) equipado com sistema dispersivo de comprimento de onda (WDS), modelo PW-2400, multicanal (seqüencial), marca PHILIPS, equipado com um ânodo de Ródio (Rh) de 3000W; um conjunto de 6 (seis) cristais analisadores (LIF 200, LIF 220, PE 002, Ge 111, PX1 e PX4); colimadores de 150, 550 e 700 µm e detectores de fluxo e cintilação;
- ✓ Prensa hidráulica de marca Herzog, modelo HTP-40;
- ✓ Balança analítica de marca AND, modelo HR-202
- ✓ Estufa de secagem e esterilização marca Tecnal, modelo Te-393;
- ✓ Materiais laboratoriais: espátulas, béqueres e dessecadores, almofariz e pistilo de porcelana.
- ✓ Cera da marca HOESCHT e fórmula C₆H₈O₃N.

Tabela 3.1 – Analito, marca e pureza dos reagentes químicos.

Analito	Reagente Químico	Marca	Pureza Química (%)
Na e P	Na ₂ HPO ₄	Vetec	99,00%
Mg e S	MgSO ₄	Vetec	99,00%
Al	Al ₂ O ₃	Vetec	99,00%
Si	SiO ₂	Merck	99,00%
S	S (puro)	Vetec	99,50%
K	K ₂ Cr ₂ O ₇	Vetec	99,00%
Ca	CaCO ₃	Vetec	99,00%
Ti	TiO ₂	Merck	99,00%
Mn e S	MnSO ₄ .H ₂ O	Vetec	99,00%
Fe	Fe ₂ O ₃	Vetec	99,00%
Sr	SrCO ₃	Vetec	97,00%
Ba	BaCO ₃	Vetec	99,00%

3.2 TRABALHOS LABORATORIAIS

3.2.1 Confeção dos Materiais de Referência

A maioria das técnicas de análises quantitativas, seja ela clássica ou instrumental, necessita de calibração com padrões ou amostras de referência para obtenção de respostas satisfatórias. De forma que, na espectrometria de fluorescência de raios X as amostras de referência utilizadas na calibração devem ser de mesma matriz das amostras de rotina.

O fato de não se dispor de amostras de referência de incrustação no comércio, optou-se pela confecção de amostras de referência interna multielementar a partir de mistura de reagentes químicos de composição conhecida, **tabela 3.1**.

O EFRX possui uma calibração para análises semi-quantitativas. Esta calibração permite a realização de varreduras em qualquer amostra, independente de sua matriz. Isto torna o equipamento muito útil e poderoso, pois partindo-se de uma amostra totalmente desconhecida, pode-se chegar a resultados semi-quantitativos de elementos entre o berílio (número atômico 4) ao Urânio (número atômico 92) que possam estar contidos em qualquer amostra.

Análises semi-quantitativa de várias amostras de rotina de incrustação foram realizadas, e os resultados dessas análises foram utilizados na construção de um banco de dados. As faixas de concentração para os elementos envolvidos na calibração foram estimadas com base nesse banco de dados.

Determinada a faixa de concentração que cada elemento de interesse comumente apresenta, foram feitos cálculos estequiométricos para determinar a porcentagem de cada elemento e, conseqüentemente, a quantidade em massa de cada reagente a ser pesada e adicionada nas amostras de referência.

Foram confeccionadas 21 (vinte e uma) amostras de referência interna de 20,0g (vinte gramas) cada. A composição química destas amostras está mostrada no **anexo A**, assim como a massa de cada reagente adicionada.

Os reagentes foram desumidificados por um período de oito horas na estufa a 110°C. Antes da pesagem, os mesmos foram mantidos em dessecador contendo sílica gel até seu resfriamento, o que minimiza a adsorção de água pelos reagentes e, conseqüentemente, os erros inseridos no procedimento de pesagem e preparação. As misturas depois de pesadas foram exaustivamente homogeneizada utilizando almofariz e pistilo de porcelana.

3.2.2 Confeção de Pastilhas Prensadas

Depois de preparadas às amostras de referência interna, as mesmas foram colocadas em estufa para desumidificação por oito horas a 110°C. A partir dessas amostras foram preparadas vinte e uma pastilhas prensadas, **figura 3.1**. O procedimento de preparação de pastilhas constou de pesagem de 0,5 g de material de referência e 3,5 g de um compactante orgânico (cera da marca HOESCHT e fórmula $C_6H_8O_3N$). A mistura preparada da adição do material de referência e a cera foi exaustivamente homogeneizada e compactada a 20 (vinte) toneladas por 1 (um) minuto. A máquina utilizada na compactação das misturas foi uma prensa hidráulica de marca HERZOG modelo HTP-40, ilustrada na **figura 3.2**.



Figura 3.1 – Pastilhas prensadas.



Figura 3.2 – Prensa hidráulica HERZOG – HTP.

3.2.3 Leitura das Amostras de Referência e Calibração

O Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (EFRX) é acoplado a um micro computador; e através do *software* SUPERQ[®] versão 2.1D, pode-se gerenciar todas as atividades do espectrômetro, incluindo a calibração e execução de análises quantitativas. A calibração consiste em criar um programa analítico (aplicação), onde são inseridas e guardadas informações sobre o método de preparação de pastilhas como a proporção de amostra e fluxo, curvas de calibração, tempo de radiação da amostra na leitura, correções de efeito matriz. Um programa analítico é necessário para cada diferente tipo de matriz. O espectrômetro relaciona a intensidade de radiação captada com as informações sobre as concentrações fornecidas e, assim, gera uma curva de calibração da intensidade de radiação X em quilocontagem por segundos (Kcps) *versus* a concentração química (%).

Dessa forma, procederam-se os seguintes passos na calibração do EFRX:

- ✓ Criação de um programa analítico, informando ao equipamento:
 - As condições de análises como a utilização de análise em vácuo, tempo que a amostra deve ficar na câmara de vácuo antes da análise, a máscara do colimador e o modo giratório da amostra no momento da análise **figura 3.3**;
 - Descrição da amostra quanto a metodologia de preparação por pastilhas prensadas, o diâmetro do porta-amostras, a massa da amostra e da cera adicionadas, a utilização do processo perda ao fogo na preparação e a espessura da pastilha, **figura 3.4**.
 - Inserção da composição química das amostras de referência, **figura 3.5**;
- ✓ Leitura das amostras de referência;
- ✓ Obtenção da regressão linear da intensidade (kcps) versus a concentração química para as curvas de calibração, exemplificado pela curva de calibração do cálcio na **figura 3.6**.

Application - INCRUSTAÇÃO 2

Application items

General Sample description Quantitative program

Identification scheme Application compounds Qualitative program

Conditions Application channels

General conditions

XRF Vacuum lock time (s): 10 XRF Analysis medium: Vacuum

XRF Delay time (s): 4 Collimator mask (mm): 37

Default archive: Def. XRD scan

XRF Qualitative measurement first

Quantitative conditions

Measure in decreasing energy order XRF Spinner on

Report after measurement Validate measurement

Calibration: INCRUSTAÇÃO 2 Calibration update: INCRUSTAÇÃO 2

XRF Qualitative conditions

Measure in decreasing energy order Spinner on

On-line analysis

Figura 3.3 – Condições de aplicação.

Application - INCRUSTAÇÃO 2

Application items

General Sample description Quantitative program

Identification scheme Application compounds Qualitative program

Conditions Application channels

Sample description

Sample type: Pressed powder

Sample cup: Steel 37 mm

Sample size: Fixed

L.O.I.: No L.O.I.

Thickness (mm): 3

Diameter (mm): 50.00

Additives

Sample weight (g): 0.5000

Fixed Ratio

Total weight (g): 4.0000

Compound	Formula	Weight (g)
Wax	C6H8O3N	3.5000

+ Add... - Remove

Figura 3.4 – Descrição da amostra quanto o tipo de preparação.

SuperQ / quantitative (system set-up) - [Standards for application - INCRUSTAÇÃO 2]

File System Application Monitor Window Help

Standard name	Final weight (g)	Sum of conc. (%)	Na Na (%) Layer 1	Mg Mg (%) Layer 1	Al Al (%) Layer 1	Si Si (%) Layer 1	P P (%) Layer 1	S S (%) Layer 1	K K (%) Layer 1	Ca Ca (%) Layer 1	Ti Ti (%) Layer 1	Mn Mn (%) Layer 1	Fe Fe (%) Layer 1	Sr Sr (%) Layer 1	Ba Ba (%) Layer 1
INCR01	4.000	54.885	3.2389	0.9861	6.0600	4.6750	2.1800	10.3598	1.5700	4.0050	1.2400	0.6700	7.0000	5.9400	6.9600
INCR02	4.000	46.664	6.5400	1.9700		9.3200	4.4018	2.5164	0.0200	7.9500	0.0100	0.0100	13.9058	0.0100	0.0100
INCR03	4.000	49.395	9.7170	2.9500	0.0376	0.0200	6.5401	5.6415	0.0288	0.0100	0.0200	0.0200	0.0100	11.3000	13.1000
INCR04	4.000	52.828	0.0100	0.0100	1.5900	14.0238	0.0149	2.0302	0.6000	12.0100	1.4300	0.0300	21.0400	0.0194	0.0200
INCR05	4.000	60.152	12.9500	0.0200	0.0454	0.0288	8.7161	0.0488	0.0377	0.0200	0.0300	0.0400	0.0800	17.7591	20.3759
INCR06	4.000	36.510	0.0200	3.9400	3.0800	18.7137	0.0135	7.3125	2.8000	0.0300	0.0400	0.4800	0.0200	0.0300	0.0300
INCR07	4.000	54.720	0.0300	0.0300	0.0532	0.0377	0.0202	0.0674	0.0466	19.9730	0.0500	0.0500	34.2522	0.0700	0.0400
INCR08	4.000	51.402	0.0400	0.0400	0.0581	0.0466	0.0269	0.0860	0.0555	16.0000	0.0600	0.0600	0.0300	34.8491	0.0500
INCR09	4.000	69.244	0.0500	0.0500	0.0688	0.0555	0.0337	0.1046	0.0644	0.0400	0.0700	0.0700	27.9500	0.0400	40.6477
INCR10	4.000	64.313	0.0600	0.0600	4.5700	0.0644	0.0404	6.1259	0.0733	0.0512	0.0800	2.0000	0.0400	23.7408	27.4077
INCR11	4.000	38.669	16.1940	4.7954	0.0766	0.0733	10.8996	6.1580	0.0822	0.0600	0.0900	0.0800	0.0500	0.0500	0.0600
INCR12	4.000	52.682	0.0700	0.0788	0.0844	23.0287	0.0471	0.1417	0.0911	0.0700	0.1000	0.0900	0.0595	28.7510	0.0700
INCR13	4.000	55.957	0.0800	0.0800	14.9855	0.0822	0.0638	0.1604	5.0000	0.0800	1.6200	0.1000	0.0700	0.0600	33.5855
INCR14	4.000	51.511	18.9127	0.0900	13.5100	0.0911	12.7294	0.7275	2.2500	0.0900	1.8100	1.0500	0.0900	0.0800	0.0800
INCR15	4.000	37.220	0.0900	5.3200	0.0922	0.1000	0.0606	22.5975	4.4500	0.1000	2.0000	1.8100			
INCR16	4.000	54.931	0.1000	0.1000	12.0200	28.0769	0.0673	12.8467	0.1000		1.0500	0.2900	0.1000	0.0900	0.0900
INCR17	4.000	51.434			7.4500			15.9855	1.1500	24.1690	0.8600	1.6200		0.1000	0.1000
INCR18	4.000	70.899			0.1000			24.6687	3.6000		0.6700	0.8600	41.0000		
INCR19	4.000	65.120						20.3370	1.7000		0.4800	1.4300		41.1730	
INCR20	4.000	61.316			9.0657				3.3500						48.8999
INCR21	4.000	56.611	22.8972		10.5300		15.4112	6.2429			0.2900	1.2400			

Add Std... Include... Exclude Reparse... Add Cmp... Add Prd... Remove...

Figura 3.5 – Composição química das amostras de referência.

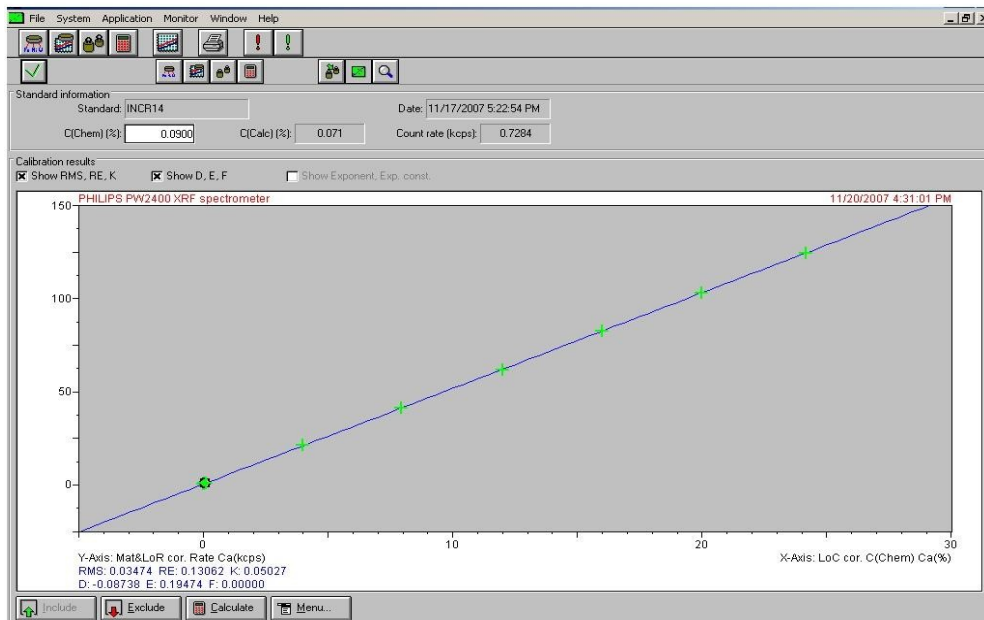


Figura 3.6 – Regressão linear da intensidade (kcps) versus concentração (%) para o cálcio.

As condições de operação do espectrômetro de fluorescência de raios X para a calibração visando à análise de incrustações para os elementos químicos Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr e Ba é visualizada na **tabela 3.2**. São citados a linha espectral, cristal analisador, colimador, detector, diferença de potencial, corrente e posição do pico 2θ .

Tabela 3.2 - Condições de operação do EFRX.

Elemento	Linha	Cristal	Colimador	Detetor	U (kV)	i (mA)	Pico 2θ (graus)
Na	$K\alpha$	PX1	700 μm	Fluxo	24	125	28,18
Mg	$K\alpha$	PX1	700 μm	Fluxo	24	125	23,25
Al	$K\alpha$	PE002	550 μm	Fluxo	30	60	144,93
Si	$K\alpha$	PE002	550 μm	Fluxo	30	50	109,12
P	$K\alpha$	Ge111	550 μm	Fluxo	24	125	141,02
S	$K\alpha$	Ge111	550 μm	Fluxo	25	120	110,74
K	$K\alpha$	LiF200	150 μm	Fluxo	30	60	136,88
Ca	$K\alpha$	LiF200	150 μm	Fluxo	30	60	113,10
Ti	$K\alpha$	LiF200	150 μm	Fluxo	40	75	86,15
Mn	$K\alpha$	LiF200	150 μm	Duplex	30	60	62,96
Fe	$K\alpha$	LiF200	150 μm	Duplex	30	60	57,50
Sr	$K\alpha$	LiF220	150 μm	Xe	60	50	35,78
Ba	$L\beta_1$	LiF200	150 μm	Fluxo	30	100	79,34

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectrômetros por fluorescência de raios X, assim com outros métodos instrumentais de análises químicas, necessitam calibração com amostras de referência internacionalmente creditadas (padrões) e quantidades de amostras de rotina suficientes para análises de elementos maiores ($> 0,1\%$) e elementos traços ($< 1\%$). Como não se encontram amostras de referência de incrustação no comércio, optou-se pela confecção destas amostras pela misturas de reagentes químicos (em sua maioria óxidos) P.A. para calibração do espectrômetro.

Os elementos de interesse analítico em amostras de incrustações em dutos de petróleo são: Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sr e Ti, na faixa de concentração que abrange elementos traços e elementos maiores.

A maior parte dos laboratórios de EFRX define metodologias distintas de preparação de amostras para calibrações e análise de elementos maiores e traços nos diversos materiais. Dessa forma, a leitura de elementos maiores e traços são feitos separadamente. Existem trabalhos na literatura que apresentam tentativas de obter resultados quantitativos confiáveis para elementos traços empregando-se o método de fusão (0,7 g de amostra para 3,5 g de fundente)⁵.

A possibilidade da dosagem de elementos maiores e traços em uma pastilha é de interesse, pois pode representar diminuição dos custos analíticos, e superar a necessidade de grandes quantidades de amostra de rotina, principalmente, para análises de elementos traços, as quais necessitam uma maior quantidade (geralmente > 10 g).

Dessa forma, as pastilhas prensadas utilizadas como amostras de referência interna para a confecção das curvas de calibração no presente trabalho, foram preparadas a partir de alíquotas de misturas de reagentes químicos previamente estabelecidas, como tentativa de se obter curvas de calibração para análise de

elementos traços e maiores na mesma amostra.

A qualidade dos resultados foi analisada através de uma avaliação abrangente das curvas de regressão e da reprodutibilidade.

4.1 REPRODUTIBILIDADE

A reprodutibilidade é um parâmetro analítico que avalia a precisão ou a proximidade entre várias medidas efetuadas na mesma amostra sob as mesmas condições. Usualmente, pode ser expressa como o desvio-padrão de diversas medidas.

A avaliação da precisão analítica no presente trabalho foi realizada. O **desvio padrão e coeficiente de variação**²⁷ são medidas estatísticas capazes de mensurar a variabilidade de uma resposta analítica. A variabilidade de uma resposta é o grau com que esta resposta desvia da média. Os desvios podem ter origem no preparo da amostra como pode ser um fenômeno inerente à técnica analítica.

Neste trabalho assumiu-se que os erros aleatórios provenientes à técnica estariam associados a **variabilidade instrumental (V_I)**. E que, os erros que podem ser controlados, advindos do processo de preparação de amostras, estariam associados à **variabilidade de preparação (V_P)**. Dessa forma, a **variabilidade total (V_T)** seria a soma dessas duas fontes de erro ($V_I + V_P = V_T$).

A avaliação da **variabilidade instrumental (V_I)** ou a capacidade do EFRX reproduzir o mesmo valor foi realizada com nove medidas de uma mesma pastilha **AM01**, submetidas ao mesmo procedimento de preparação de amostras, **tabela 4.1**, onde são mostrados os cálculos dos desvios-padrões e coeficiente de variação²⁷ para cada elemento.

Tabela 4.1 - Avaliação da precisão de um conjunto de medidas da mesma pastilha AM01.

Medidas de Raios X	RESPOSTA ANALÍTICA												
	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr	Ba
1	1,5122	0,8292	2,2673	4,6127	1,1995	4,7552	1,1758	4,0934	1,1837	0,4956	7,0560	5,6977	7,6388
2	1,4240	0,6964	2,6523	5,9486	1,1813	4,5397	1,2721	4,0649	1,1662	0,5486	6,9965	5,8897	7,6060
3	1,3240	0,6711	2,5077	5,5119	1,1280	4,3596	1,2784	4,0006	1,1506	0,5420	6,9107	5,8094	7,4951
4	1,4163	0,7078	2,7113	6,0112	1,1843	4,3708	1,3371	4,1420	1,1911	0,5321	7,2505	5,9909	7,7052
5	1,3587	0,6911	2,6450	5,7703	1,1747	4,4715	1,2466	4,0463	1,1698	0,5169	7,0743	5,8610	7,6155
6	1,3668	0,6748	2,5967	5,8817	1,1569	4,1769	1,3758	4,0912	1,1725	0,5027	7,1887	5,7624	7,5338
7	1,3341	0,6827	2,4663	5,3995	1,1189	4,1626	1,1796	4,0102	1,1521	0,5282	6,9012	5,8255	7,6141
8	1,3643	0,6675	2,4527	5,8353	1,1447	4,2228	1,2355	3,9854	1,1516	0,4939	7,0208	5,7924	7,5407
9	1,3357	0,6749	2,4650	5,5713	1,1130	4,2532	1,1879	3,9762	1,1467	0,5002	6,9468	5,7749	7,5509
Média	1,3818	0,6995	2,5294	5,6158	1,1557	4,3680	1,2543	4,0456	1,1649	0,5178	7,0384	5,8227	7,5889
Desvio Padrão	0,059981	0,050373	0,128782	0,429479	0,031265	0,194668	0,069893	0,056733	0,015811	0,020765	0,119772	0,084333	0,064471
Coefficiente de Variação (%)	4,3408	7,2012	5,0915	7,6477	2,7053	4,4567	5,5722	1,4023	1,3572	4,0103	1,7017	1,4484	0,8495

Normalmente, informações quanto a precisão é apresentada como $\mu \pm n\sigma$, onde “ μ ” é a média das medidas e “ $n\sigma$ ” são múltiplos inteiros de desvios padrões. Dessa forma, pode-se prever se as flutuações (ou dispersão) em torno da média estão dentro do intervalo desejado.

Os resultados da **tabela 4.1** mostram que a distribuição dos desvios tende a uma **distribuição normal**, também conhecida como **distribuição de erros ou de gauss**. Geralmente, na investigação química, são mais aceitáveis flutuações de no máximo **2s**, isto é, duas vezes o desvio padrão amostral, para mais e para menos da média, o que corresponde á uma probabilidade de 95% dos resultados. Dessa forma, tendo como base a **distribuição de student**, pôde-se obter as flutuações em torno da média no intervalo de confiança de 95% para cada elemento. A **tabela 4.2** mostra a média amostral, o desvio-padrão das medidas e os intervalos de confiança a 95% atribuídos aos resultados explanados na **tabela 4.1**.

Tabela 4.2 – Intervalo de confiança.

Analito	\bar{x}	s	$\bar{x} - t*s/\sqrt{n}$	$\bar{x} + t*s/\sqrt{n}$
Na	1,3818	0,0600	1,3357	1,4279
Mg	0,6995	0,0504	0,6608	0,7382
Al	2,5294	0,1288	2,4304	2,6284
Si	5,6158	0,4295	5,2857	5,9459
P	1,1557	0,0313	1,1317	1,1797
S	4,3680	0,1947	4,2184	4,5176
K	1,2543	0,0699	1,2006	1,3080
Ca	4,0456	0,0567	4,0020	4,0892
Ti	1,1649	0,0158	1,1527	1,1771
Mn	0,5178	0,0208	0,5018	0,5338
Fe	7,0384	0,1198	6,9463	7,1305
Sr	5,8227	0,0843	5,7579	5,8875
Ba	7,5889	0,0645	7,5393	7,6385

De acordo com a **tabela 4.1**, magnésio (Mg) obteve os melhores resultados, 88,9% de resposta foram obtidas dentro do intervalo de confiança, ou seja oito respostas em nove medidas; sódio (Na) e enxofre (S), 77,8% das respostas dentro o

intervalo de confiança; para alumínio (Al), silício (Si), estrôncio (Sr) e bário (Ba) foram 66,7% das respostas; para cálcio (Ca) e ferro (Fe) 55,6%. Os resultados mais críticos foram para potássio (K), titânio (Ti) e manganês (Mn) com 44,4%; e fósforo (P) com apenas 33,3%, ou seja, três respostas de nove medidas.

Realizou-se também medidas de 9 (nove) pastilhas diferentes da mesma amostra (AM01) e, dessa forma, estimou-se a **variabilidade total (V_T)** que representa a combinação da variabilidade instrumental e a variabilidade na preparação (**tabela 4.3**). Para se obter resultados que não são afetados por variações na preparação de amostras, a variabilidade instrumental tem que ser igual a variabilidade total. Isso garante que o erro inerente à preparação de amostras não afeta os resultados, isto é, a variabilidade de preparação é estatisticamente insignificante. Porém, V_T pode ser maior que V_I , indicando que o erro é estatisticamente significativo, ou seja, o método de preparação de amostras insere um componente de variabilidade estatisticamente significativo nos resultados.

Através de um **teste de hipóteses F^{28}** verificou-se a significância da variabilidade na preparação. As variabilidades V_I e V_T são representadas pelas variâncias s_I^2 e s_T^2 respectivamente, sendo que s_I^2 é a variância das nove medidas da mesma pastilha (**tabela 4.1**), enquanto que s_T^2 é a variância relativa a medidas de nove pastilhas diferentes (**tabela 4.3**), todas da mesma amostra AM01. O objetivo desse teste é comparar a magnitude das duas variâncias através da razão entre elas²³.

$$F_{\text{calculado}} = s_T^2 / s_I^2 \quad (11)$$

De acordo com a **equação 11**, se o $F_{\text{calculado}}$ for menor ou igual ao F_{tabelado} , V_P será estatisticamente insignificante²¹. Porém, se $F_{\text{calculado}}$ for maior que o F_{tabelado} , V_P será estatisticamente significativa, e V_T será afetado significativamente por V_P (**tabela 4.3**).

Tabela 4.3 - Resultados do teste F, análise da precisão analítica.

MESMA PASTILHA MEDIDA NOVE VEZES - V_I													
Medidas de Raios X	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Sr	Ba
Média	1,3818	0,6995	2,5294	5,6158	1,1557	4,3680	1,2543	4,0456	1,1649	0,5178	7,0384	5,8227	7,5889
Desvio Padrão S_I	0,059981	0,050373	0,128782	0,429479	0,031265	0,194668	0,069893	0,056733	0,015811	0,020765	0,119772	0,084333	0,064471
Variância S_I^2	0,0036	0,0025	0,0166	0,1845	0,0010	0,0379	0,0049	0,0032	0,0002	0,0004	0,0143	0,0071	0,0042
NOVE PASTILHAS DISTINTAS MEDIDAS INDIVIDUALMENTE UMA VEZ - V_T													
Média	2,8936	0,8471	8,4114	5,7388	2,5713	18,9618	1,1568	3,5124	1,2766	0,6718	6,9786	5,2711	6,4071
Desvio Padrão S_T	0,202800	0,019963	0,117272	0,024913	0,013380	1,407116	0,007688	0,068733	0,006550	0,014180	0,044133	0,088053	0,152214
Variância S_T^2	0,0411	0,0004	0,0138	0,0006	0,0002	1,9800	0,0001	0,0047	0,0000	0,0002	0,0019	0,0078	0,0232
$F_{\text{calc}} = s_T^2/s_I^2$	11,4318	0,1571	0,8292	0,0034	0,1831	52,2480	0,0121	1,4678	0,1716	0,4663	0,1358	1,0902	5,5741

De acordo com a **equação 12**, o **F** crítico para rejeitar a hipótese de que a preparação da amostra não inseriu erro nas leituras, ou seja, a hipótese H_0 : $F(\alpha, n_1-1, n_2-1)$, sendo que $\alpha=0,05$, $n_1-1=8$ e $n_2-1=8$, seria **$F(0,05; 8; 8) = 3,44$** . Onde n_1-1 é o grau de liberdade no conjunto de resultados para as nove medidas da mesma pastilha e n_2-1 é o grau de liberdade para as o conjunto de dados das leituras de nove pastilhas da mesma amostra.

$$H_0 = \sigma^2_T \leq \sigma^2_1 ; H_1: \sigma^2_T > \sigma^2_1 \quad (12)$$

Os resultados obtidos na **tabela 4.3**, mostra que a variabilidade de preparação **é estatisticamente significativa** para as medições dos **elementos Na, S, e Ba**. Enquanto que para os demais elementos **Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe e Sr a variabilidade de preparação é estatisticamente insignificante**, isto é, a preparação de amostras não inseriu nenhuma fonte de erro significativo.

Analogamente ao teste do coeficiente de variação, os elementos Na e S, e agora o Ba, não apresentaram bons resultados em teste de precisão. Desta vez foi detectado a inserção de erros derivados do processo de preparação de amostras. Os erros inseridos neste experimento podem ter origem tanto na confecção das amostras de referência, como também na preparação das pastilhas prensadas.

É importante levar em consideração a faixa das concentrações dos elementos envolvidos e o fato de que os resultados emitidos pelo espectrômetro é função da quantidade de radiação que está sendo detectada, e os efeitos de interferência que são mais acentuados quando se tem elementos mais leves e em concentrações menores.

4.2 FAIXA DE TRABALHO E EXATIDÃO

✓ Resposta medida versus resposta prevista

Os gráficos contidos nas figuras a seguir mostram **diagramas de dispersão** para os elementos em estudo. Os diagramas foram plotados com base nos valores das respostas calculada (resposta de saída do equipamento) versus resposta prevista (concentrações teóricas das amostras), a fim de coletar-se informações quanto a linearidade, faixa de trabalho e exatidão do método aplicado. Cada diagrama exibe uma equação da reta de tendência e cálculos do **coeficiente de correlação linear (r)**, o qual mede o grau de ajustamento de pontos a reta. Como a distribuição dos pontos nos diagramas mostra uma tendência de alinhamento retilíneo, pode-se fazer um estudo através do **modelo de regressão linear**.

Segundo TRIOLA²⁷, deve-se calcular o valor de r e interpretá-lo de modo que haja uma correlação linear significativa, ou não, para um conjunto de dados paralelos (x,y). Para isso devemos comparar o valor de r experimental com seu valor crítico tabelado. A **tabela 4.4** lista valores críticos do r , de acordo com o número de amostras e o índice de significância desejado para o experimento.

Tabela 4.4 – Tabela de valores críticos para o coeficiente de correlação r (TRIOLA, 1999).

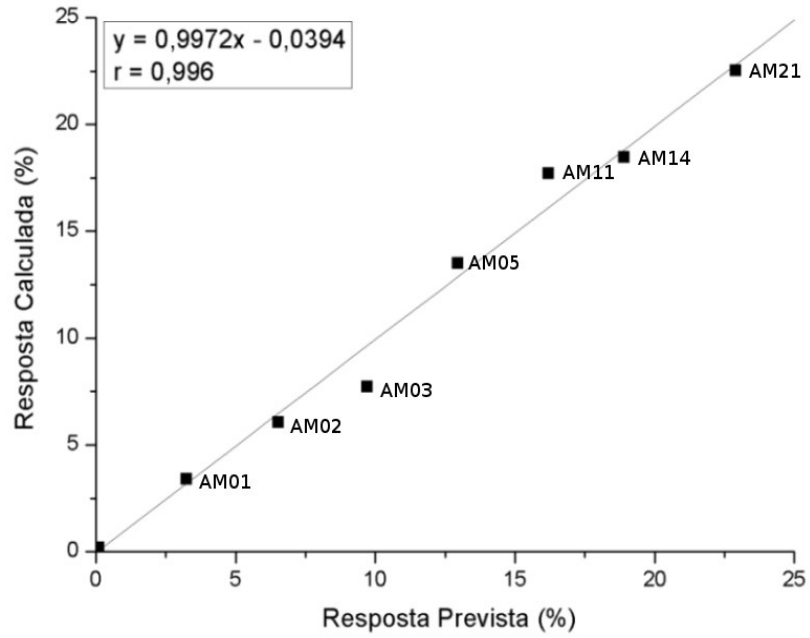
Valores Críticos do Coeficiente de Correlação r de Pearson			Valores Críticos do Coeficiente de Correlação r de Pearson		
n	$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,01$	n	$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,01$
4	0,950	0,999	18	0,468	0,590
5	0,878	0,959	19	0,456	0,575
6	0,811	0,917	20	0,444	0,561
7	0,754	0,875	25	0,396	0,505
8	0,707	0,834	30	0,361	0,463
9	0,666	0,798	35	0,335	0,430
10	0,632	0,765	40	0,312	0,402
11	0,602	0,735	45	0,294	0,378
12	0,576	0,708	50	0,279	0,361
13	0,553	0,684	60	0,254	0,330
14	0,532	0,661	70	0,236	0,305
15	0,514	0,641	80	0,220	0,286
16	0,497	0,623	90	0,207	0,269
17	0,482	0,606	100	0,196	0,256

Para que a correlação seja significativa os valores experimentais de r não podem ser inferiores ao seu valor crítico para um nível de significância e número de amostras determinados. Caso contrário não há evidências para apoiar a existência de uma correlação linear significativa.

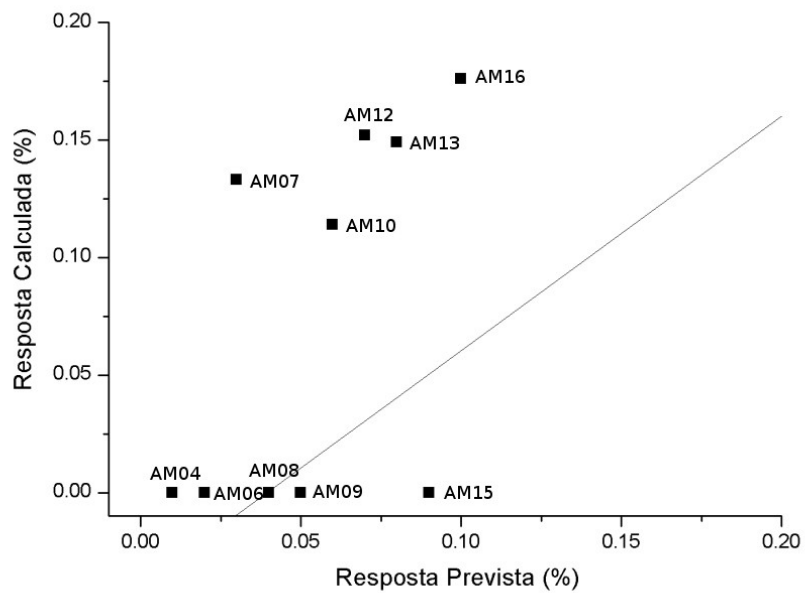
Os diagramas de dispersão mostrados nas **figura 4.1** à **figura 4.13** ilustram a avaliação da exatidão para o elementos em estudo, onde plotou-se as respostas previstas (concentrações pré-determinadas) versus as respostas calculadas (respostas obtidas pelo equipamento pós-calibração) e a ampliação da faixa de traços. Os diagramas são compostos por 16 (dezesseis) pontos para os elementos Mg, Si, Ca e Fe, 17 (dezesete) pontos para os elementos Na, P, Sr e Ba, 19 (dezenove) pontos para Al e 20 (vinte) pontos para S, K, Ti e Mn e exibem o coeficiente de correlação r o coeficiente linear **a** e o coeficiente angular **b**. As faixas das curvas de calibração para os elementos estão descritas na **tabela 4.2**.

Tabela 4.5 – Faixa de calibração para os elementos em estudo.

Analito	Limite Inferior (%)	Limite Superior (%)
Na	0,010	22,897
Mg	0,010	5,920
Al	0,038	14,986
Si	0,030	28,077
P	0,014	15,411
S	0,049	24,669
K	0,020	5,000
Ca	0,010	24,169
Ti	0,010	2,000
Mn	0,010	2,000
Fe	0,010	41,100
Sr	0,010	41,173
Ba	0,010	48,899

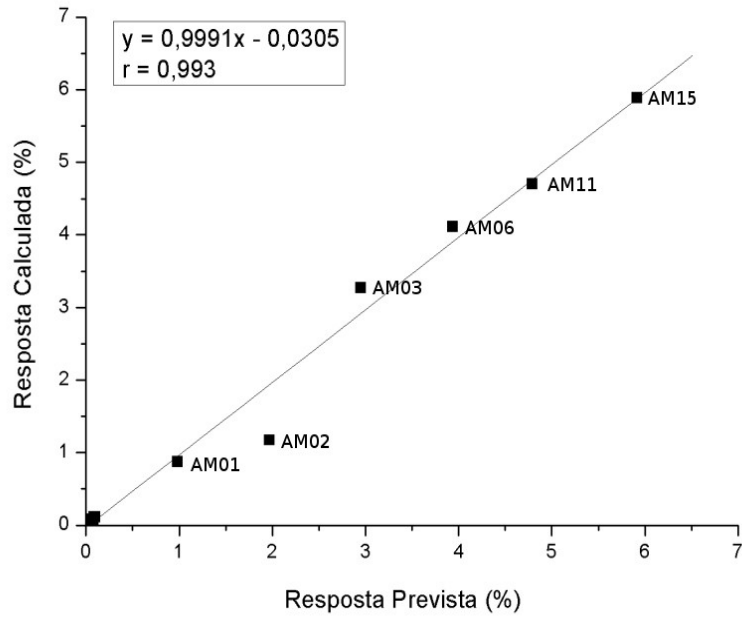


(a)

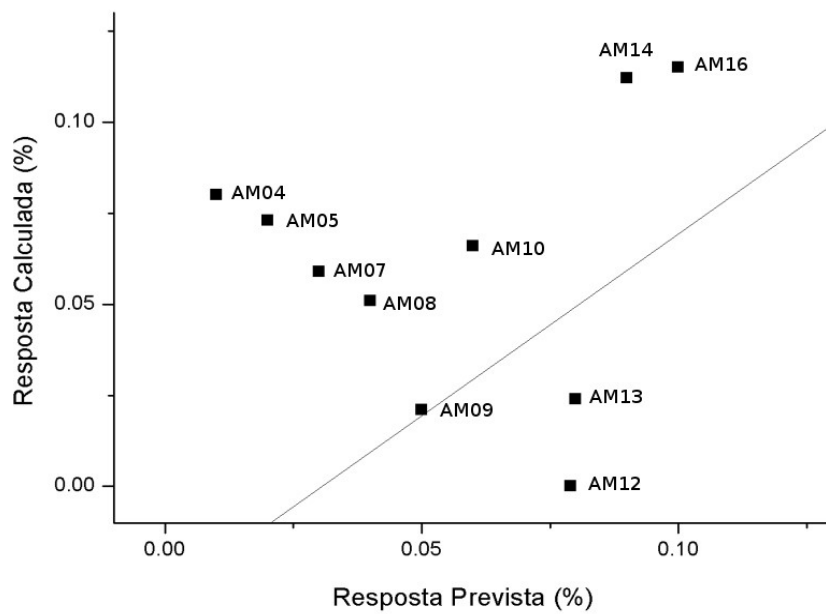


(b)

Figura 4.1 – (a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento sódio.

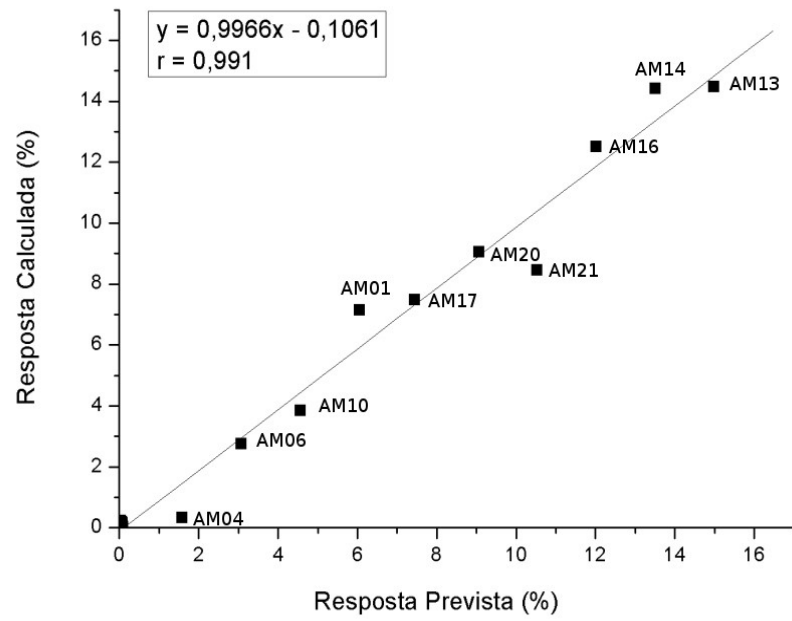


(a)

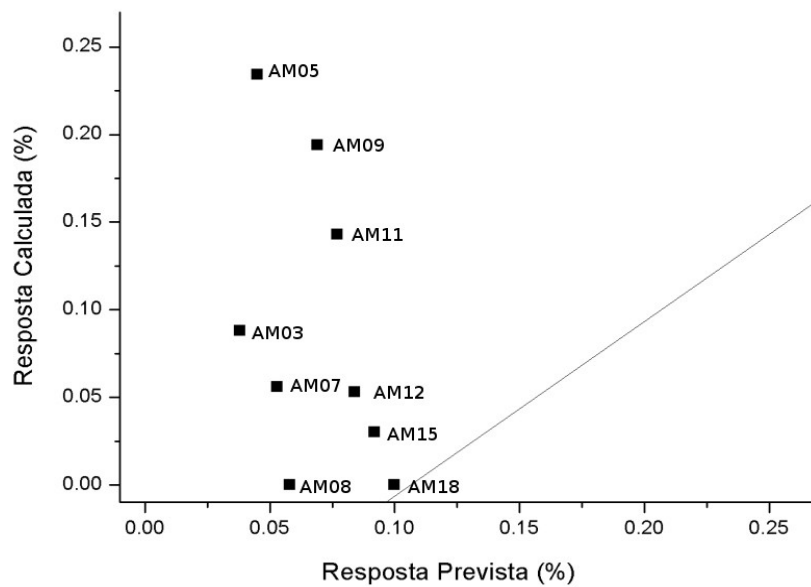


(b)

Figura 4.2 – (a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão na faixa de traços para o elemento magnésio.

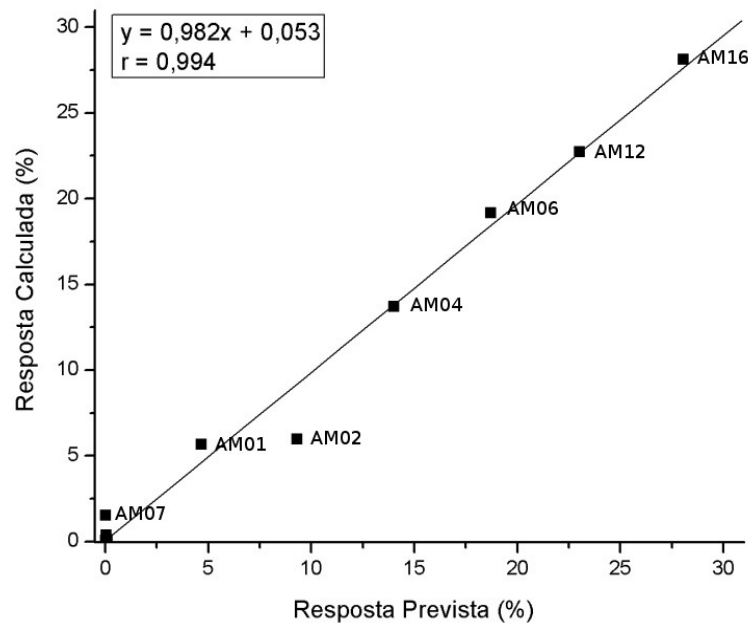


(a)

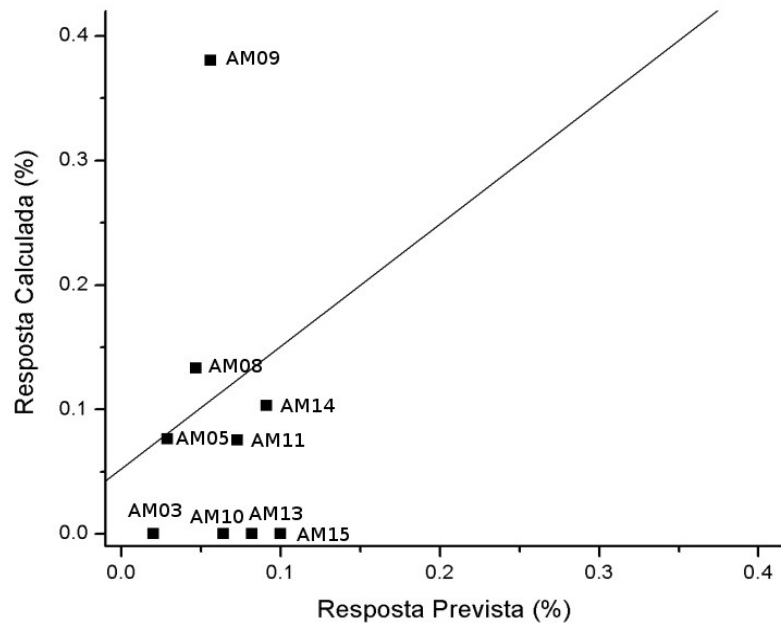


(b)

Figura 4.3 – (a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão na faixa de traços para o elemento alumínio.

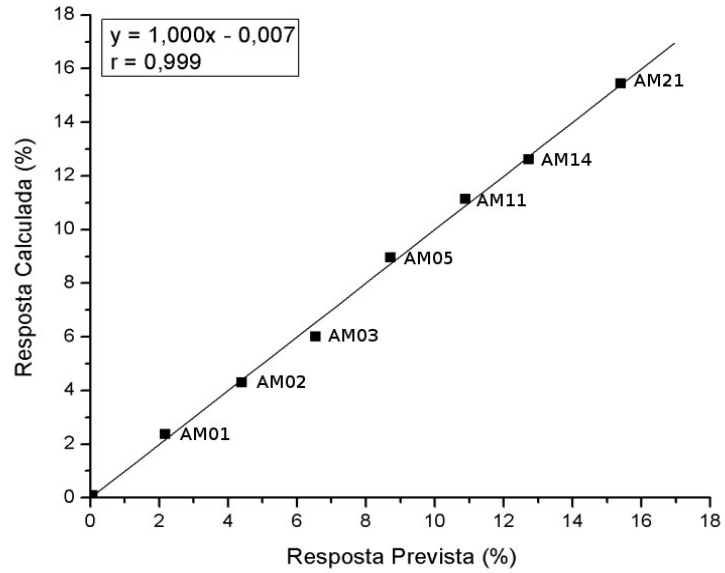


(a)

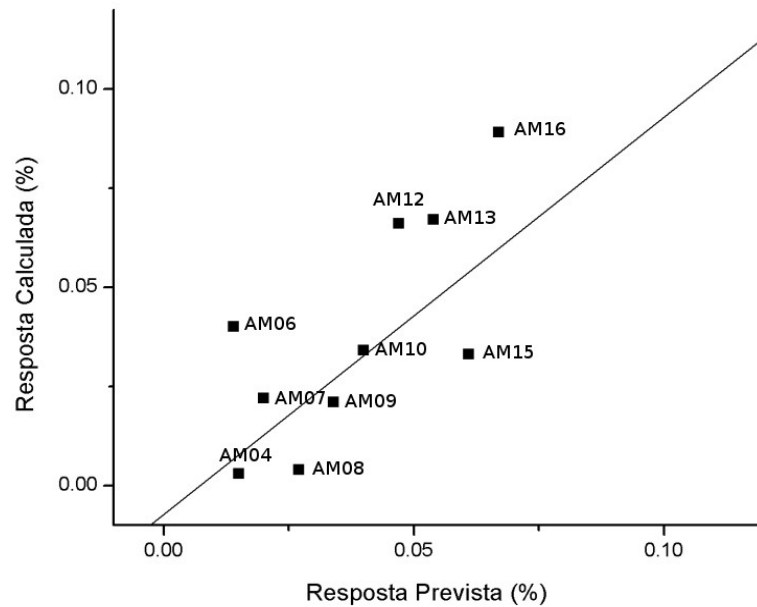


(b)

Figura 4.4 – (a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento silício.

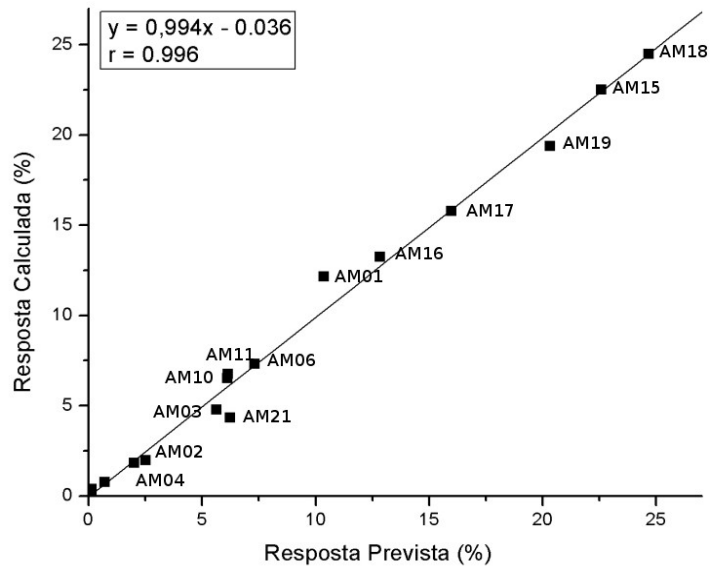


(a)

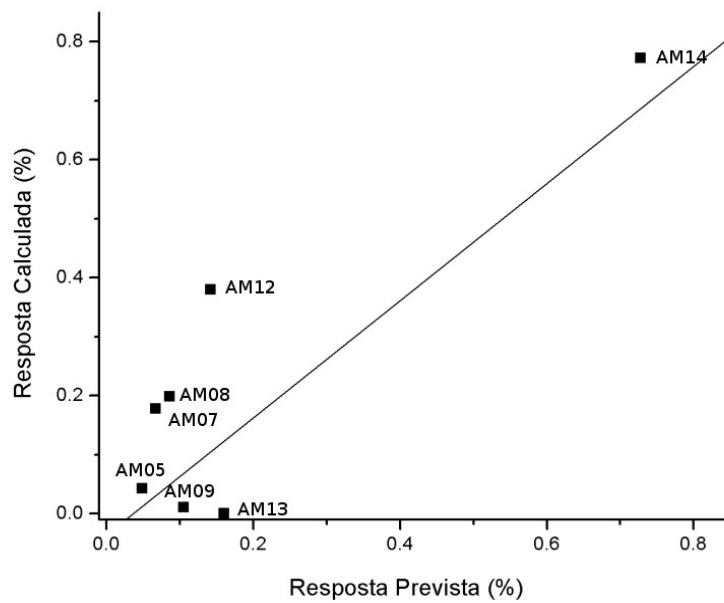


(b)

Figura 4.5 – (a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento fósforo.

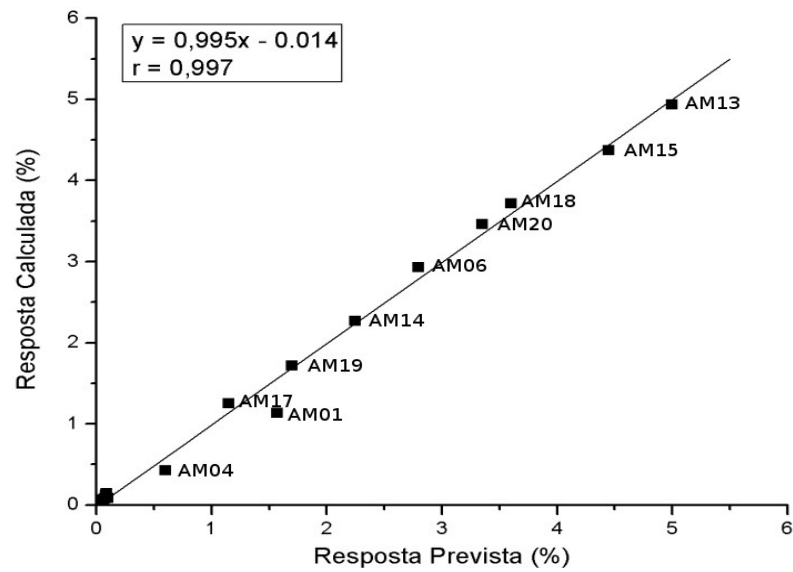


(a)

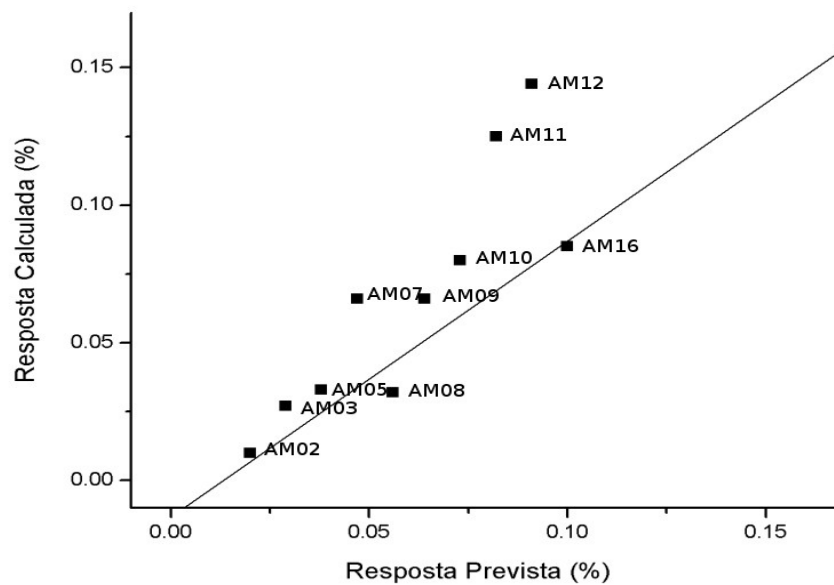


(b)

Figura 4.6 – (a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento enxofre.

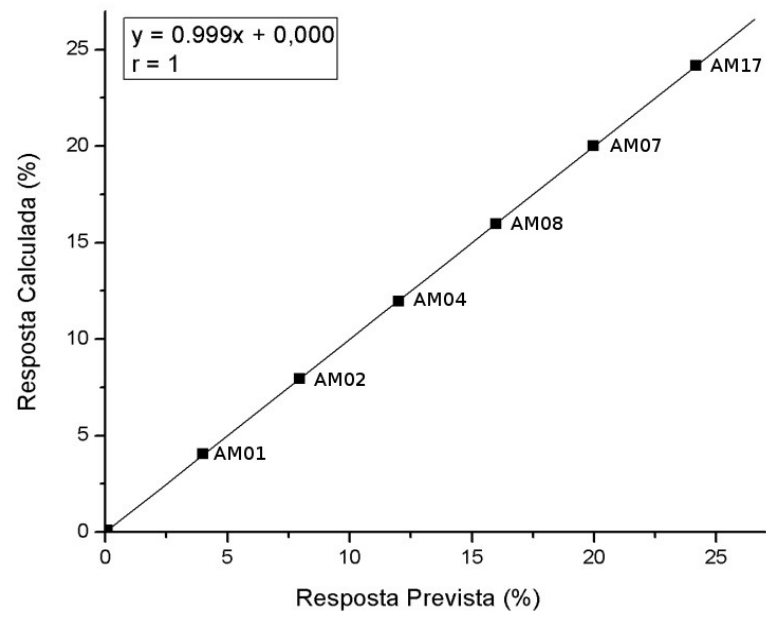


(a)

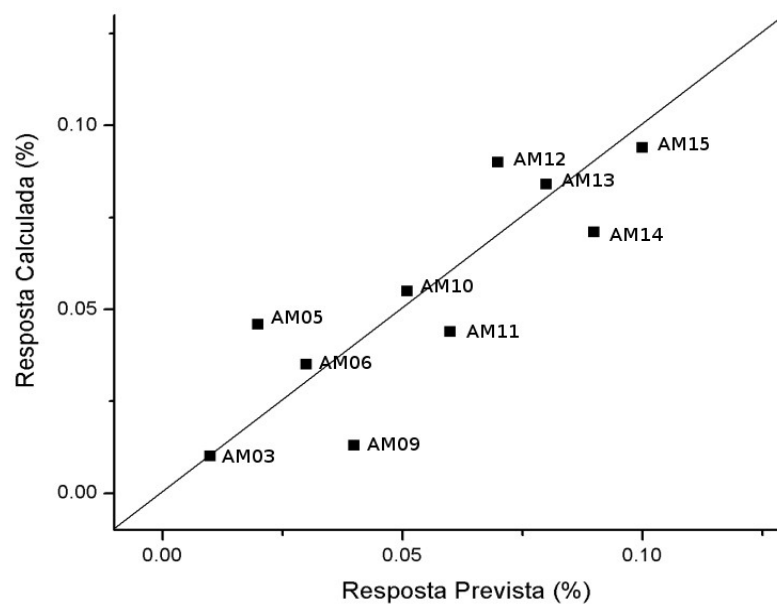


(b)

Figura 4.7 – (a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento potássio.

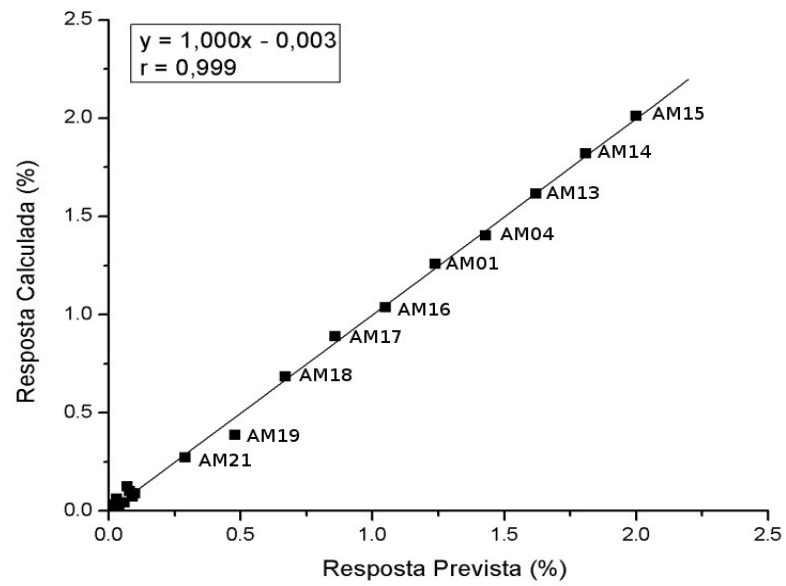


(a)

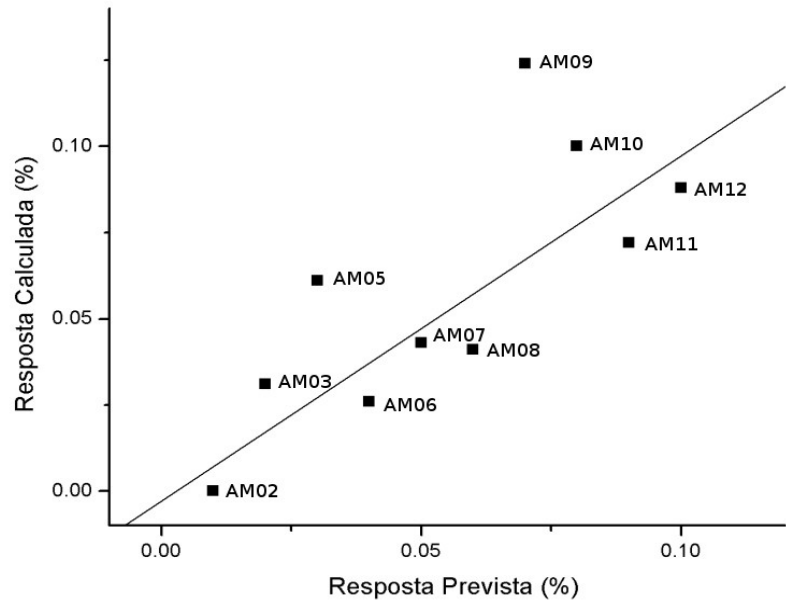


(b)

Figura 4.8 – (a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento cálcio.

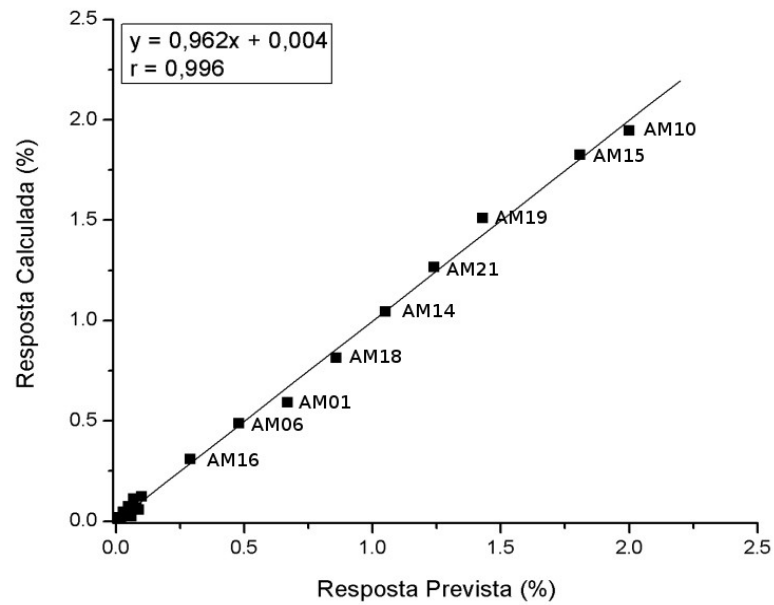


(a)

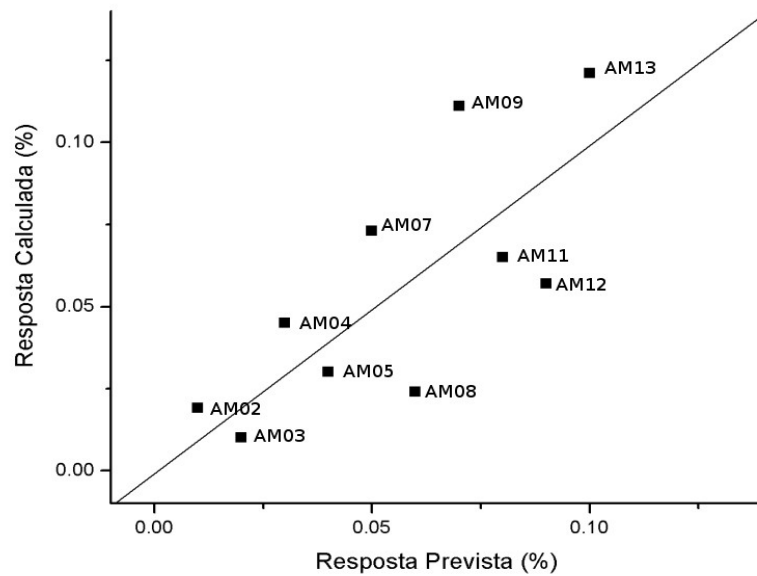


(b)

Figura 4.9 – (a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento titânio.

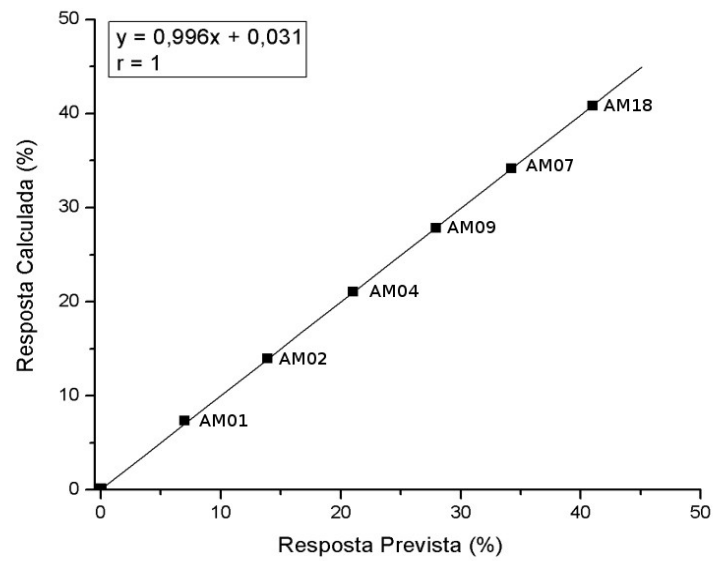


(a)

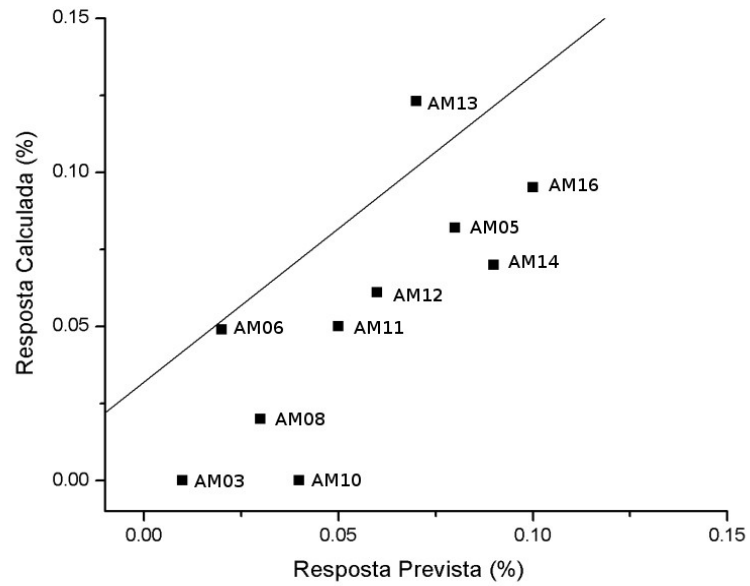


(b)

Figura 4.10 – (a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento manganês.

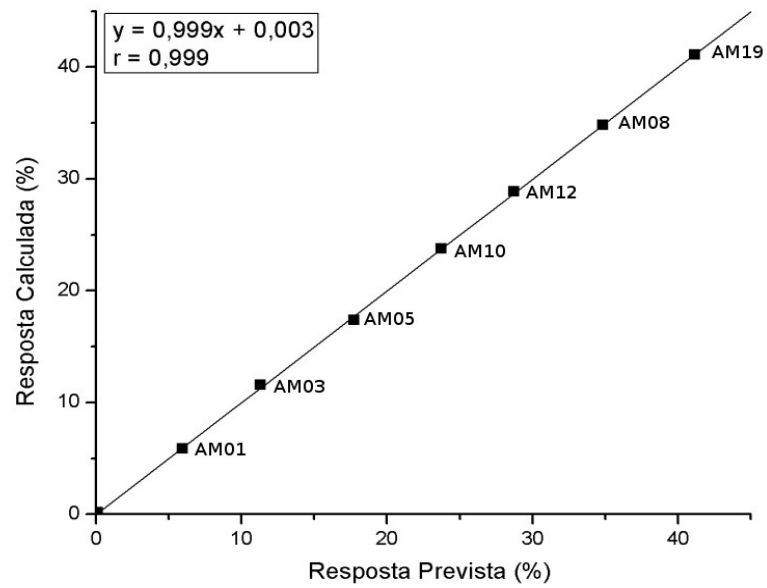


(a)

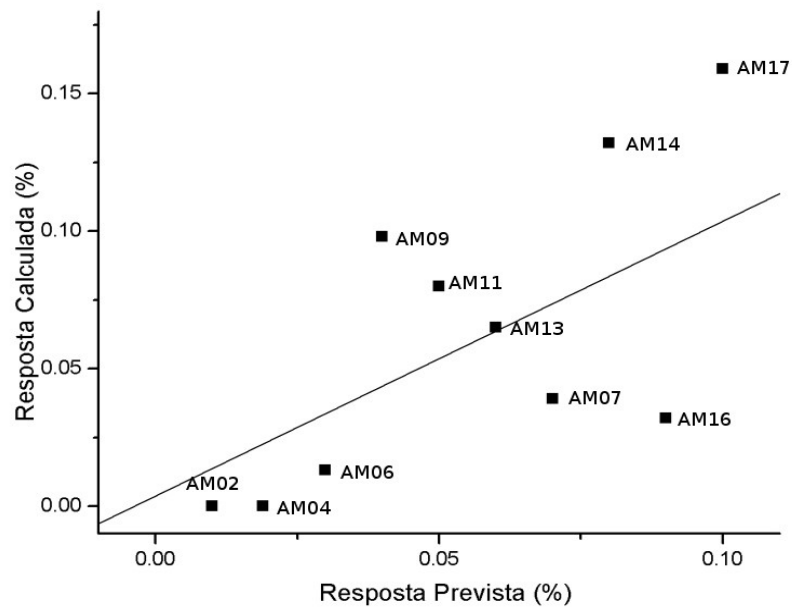


(b)

Figura 4.11 – (a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento ferro.

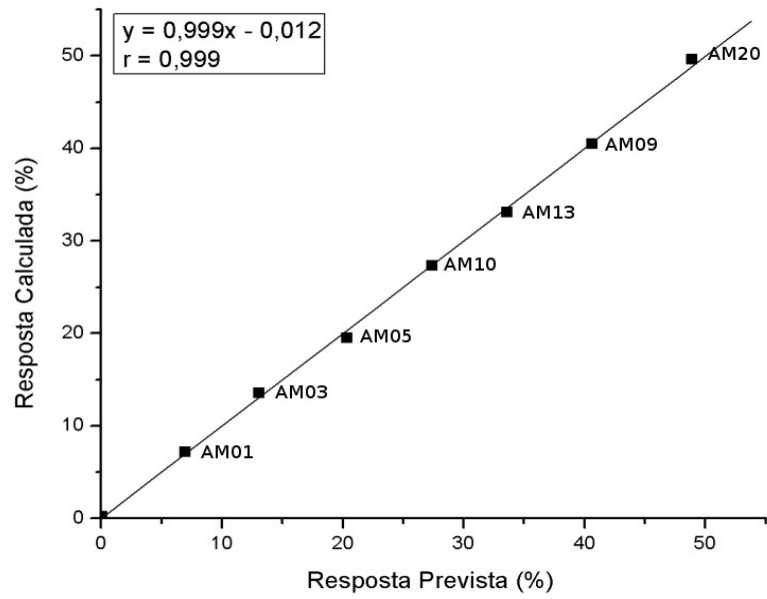


(a)

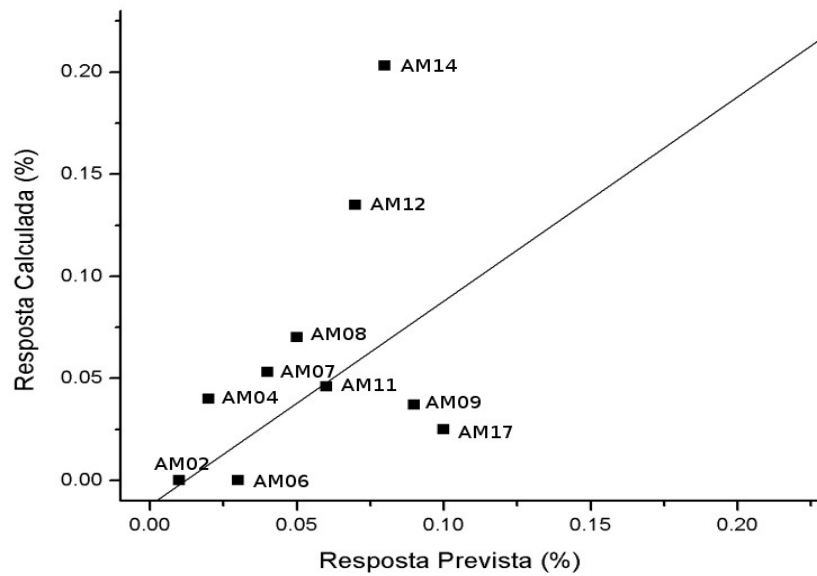


(b)

Figura 4.12 – (a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento estrôncio.



(a)



(b)

Figura 4.13 – (a) Diagrama de dispersão e (b) ampliação do diagrama de dispersão da faixa de traços para o elemento bário.

As **tabelas 4.6 à 4.9** mostram o **erro percentual** entre as respostas calculadas versus respostas prevista.

Tabela 4.6 – Erro percentual das respostas previstas em relação às respostas calculadas para os elementos sódio (a), magnésio (b), silício (c) e alumínio (d).

(a)				(b)			
Análise de Sódio				Análise Para o Magnésio			
Amostra	Resposta Prevista (%)	Raios X		Amostra	Resposta Prevista (%)	Raios X	
		Resposta Calculada (%)	Erro Percentual			Resposta Calculada (%)	Erro Percentual
AM04	0,010	0,000	-100,00	AM04	0,010	0,080	700,00
AM06	0,020	0,000	-100,00	AM05	0,020	0,073	265,00
AM07	0,030	0,133	343,33	AM07	0,030	0,059	96,67
AM08	0,040	0,000	-100,00	AM08	0,040	0,051	27,50
AM09	0,050	0,000	-100,00	AM09	0,050	0,021	-58,00
AM10	0,060	0,114	90,00	AM10	0,060	0,066	10,00
AM12	0,070	0,152	117,14	AM12	0,079	0,000	-100,00
AM13	0,080	0,149	86,25	AM13	0,080	0,024	-70,00
AM15	0,090	0,000	-100,00	AM14	0,090	0,112	24,44
AM16	0,100	0,176	76,00	AM16	0,100	0,115	-11,47
AM01	3,239	3,409	5,25	AM01	0,986	0,873	15,00
AM02	6,540	6,048	-7,52	AM02	1,970	1,170	-40,61
AM03	9,717	7,703	-20,73	AM03	2,950	3,270	10,85
AM05	12,950	13,496	4,22	AM06	3,940	4,111	4,34
AM11	16,194	17,711	9,37	AM11	4,795	4,701	-1,97
AM14	18,913	18,459	-2,40	AM15	5,920	5,887	-0,56
AM21	22,897	22,528	-1,61				

(c)				(d)			
Análise Para Silício				Análise Para Alumínio			
Amostra	Resposta Prevista (%)	Raios X		Amostra	Resposta Prevista (%)	Raios X	
		Resposta Calculada (%)	Erro Percentual			Resposta Calculada (%)	Erro Percentual
AM03	0,020	0,000	-100,00	AM03	0,038	0,088	134,0426
AM05	0,029	0,076	163,89	AM05	0,045	0,234	415,4185
AM07	0,038	1,504	3889,39	AM07	0,053	0,056	5,2632
AM08	0,047	0,133	185,41	AM08	0,058	0,000	-100,0000
AM09	0,056	0,380	584,68	AM09	0,069	0,194	181,9767
AM10	0,064	0,000	-100,00	AM11	0,077	0,143	86,6841
AM11	0,073	0,075	2,32	AM12	0,084	0,053	-37,2038
AM13	0,082	0,000	-100,00	AM15	0,092	0,030	-67,4620
AM14	0,091	0,103	13,06	AM18	0,100	0,000	-100,0000
AM15	0,100	0,000	-100,00	AM04	1,590	0,320	-79,8742
AM01	4,675	5,662	21,11	AM06	3,080	2,752	-10,6494
AM02	9,320	5,966	-35,99	AM10	4,570	3,841	-15,9519
AM04	14,024	13,686	-2,41	AM01	6,060	7,133	17,7063
AM06	18,714	19,138	2,27	AM17	7,450	7,483	0,4430
AM12	23,029	22,728	-1,31	AM20	9,066	9,048	-0,1952
AM16	28,077	28,117	0,14	AM21	10,530	8,441	-19,8386
				AM16	12,020	12,501	4,0017
				AM14	13,510	14,399	6,5803
				AM13	14,986	14,463	-3,4867

Tabela 4.7 – Erro percentual das respostas previstas em relação às respostas calculadas para os elementos fósforo (a), enxofre (b), potássio (c) e cálcio (d).

(a)				(b)			
Análise Para Fósforo				Análise Para Enxofre			
Amostra	Resposta Prevista (%)	Raios X		Amostra	Resposta Prevista (%)	Raios X	
		Resposta Calculada (%)	Erro Percentual			Resposta Calculada (%)	Erro Percentual
AM06	0,014	0,040	196,30	AM05	0,049	0,042	-13,93
AM04	0,015	0,003	-79,87	AM07	0,067	0,178	164,09
AM07	0,020	0,022	8,91	AM08	0,086	0,198	130,23
AM08	0,027	0,004	-85,13	AM09	0,105	0,010	-90,44
AM09	0,034	0,021	-37,69	AM12	0,142	0,380	168,17
AM10	0,040	0,034	-15,84	AM13	0,160	0,000	-100,00
AM12	0,047	0,066	40,13	AM14	0,728	0,772	6,12
AM13	0,054	0,067	24,54	AM04	2,030	1,831	-9,81
AM15	0,061	0,033	-45,54	AM02	2,516	1,964	-21,95
AM16	0,067	0,089	32,24	AM03	5,642	4,779	-15,29
AM01	2,180	2,355	8,03	AM10	6,126	6,502	6,14
AM02	4,402	4,300	-2,31	AM11	6,158	6,751	9,63
AM03	6,540	6,003	-8,21	AM21	6,243	4,319	-30,82
AM05	8,716	8,942	2,59	AM06	7,313	7,318	0,08
AM11	10,900	11,137	2,18	AM01	10,360	12,155	17,33
AM14	12,729	12,604	-0,99	AM16	12,847	13,242	3,08
AM21	15,411	15,441	0,19	AM17	15,986	15,760	-1,41
				AM19	20,337	19,368	-4,76
				AM15	22,598	22,490	-0,48
				AM18	24,669	24,484	-0,75

(c)				(d)			
Análise Para Potássio				Análise Para Cálcio			
Amostra	Resposta Prevista (%)	Raios X		Amostra	Resposta Prevista (%)	Raios X	
		Resposta Calculada (%)	Erro Percentual			Resposta Calculada (%)	Erro Percentual
AM02	0,020	0,010	-50,00	AM03	0,010	0,010	0,00
AM03	0,029	0,027	-6,25	AM05	0,020	0,046	130,00
AM05	0,038	0,033	-12,47	AM06	0,030	0,035	16,67
AM07	0,047	0,066	41,63	AM09	0,040	0,013	-67,50
AM08	0,056	0,032	-42,34	AM10	0,051	0,055	7,42
AM09	0,064	0,066	2,48	AM11	0,060	0,044	-26,67
AM10	0,073	0,080	9,14	AM12	0,070	0,090	28,57
AM11	0,082	0,125	52,07	AM13	0,080	0,084	5,00
AM12	0,091	0,144	58,07	AM14	0,090	0,071	-21,11
AM16	0,100	0,085	-15,00	AM15	0,100	0,094	-6,00
AM04	0,600	0,425	-29,17	AM01	4,005	4,046	1,02
AM17	1,150	1,251	8,78	AM02	7,950	7,951	0,01
AM01	1,570	1,133	-27,83	AM04	12,010	11,963	-0,39
AM19	1,700	1,716	0,94	AM08	16,000	15,972	-0,18
AM14	2,250	2,267	0,76	AM07	19,973	20,008	0,18
AM06	2,800	2,926	4,50	AM17	24,169	24,158	-0,05
AM20	3,350	3,457	3,19				
AM18	3,600	3,714	3,17				
AM15	4,450	4,367	-1,87				
AM13	5,000	4,931	-1,38				

Tabela 4.8 – Erro percentual das respostas previstas em relação às respostas calculadas para os elementos titânio (a), manganês (b), ferro (c) e estrôncio (d).

(a)				(b)			
Análise Para Titânio				Análise Para Manganês			
Amostra	Raios X			Amostra	Raios X		
	Resposta Prevista (%)	Resposta Calculada (%)	Erro Percentual		Resposta Prevista (%)	Resposta Calculada (%)	Erro Percentual
AM02	0,010	0,000	-100,00	AM02	0,010	0,019	90,00
AM03	0,020	0,031	55,00	AM03	0,020	0,010	-50,00
AM05	0,030	0,061	103,33	AM04	0,030	0,045	50,00
AM06	0,040	0,026	-35,00	AM05	0,040	0,030	-25,00
AM07	0,050	0,043	-14,00	AM06	0,480	0,487	1,46
AM08	0,060	0,041	-31,67	AM07	0,050	0,073	46,00
AM09	0,070	0,124	77,14	AM08	0,060	0,024	-60,00
AM10	0,080	0,100	25,00	AM09	0,070	0,111	58,57
AM11	0,090	0,072	-20,00	AM11	0,080	0,065	-18,75
AM12	0,100	0,088	-12,00	AM12	0,090	0,057	-36,67
AM21	0,290	0,271	-6,55	AM13	0,100	0,121	21,00
AM19	0,480	0,386	-19,58	AM16	0,290	0,308	6,21
AM18	0,670	0,683	1,94	AM06	0,480	0,487	1,46
AM17	0,860	0,887	3,14	AM01	0,670	0,591	-11,79
AM16	1,050	1,036	-1,33	AM18	0,860	0,813	-5,47
AM01	1,240	1,258	1,45	AM14	1,050	1,043	-0,67
AM04	1,430	1,401	-2,03	AM21	1,240	1,266	2,10
AM13	1,620	1,614	-0,37	AM19	1,430	1,510	5,59
AM14	1,810	1,820	0,55	AM15	1,810	1,825	0,83
AM15	2,000	2,010	0,50	AM10	2,000	1,946	-2,70

(c)				(d)			
Análise Para Ferro				Análise Para Estrôncio			
Amostra	Raios X			Amostra	Raios X		
	Resposta Prevista (%)	Resposta Calculada (%)	Erro Percentual		Resposta Prevista (%)	Resposta Calculada (%)	Erro Percentual
AM03	0,010	0,000	-100,00	AM02	0,010	0,000	-100,00
AM06	0,020	0,049	145,00	AM04	0,019	-0,019	-197,94
AM08	0,030	0,020	-33,33	AM06	0,030	0,013	-56,67
AM10	0,040	0,000	-100,00	AM09	0,040	0,098	145,00
AM11	0,050	0,050	0,00	AM11	0,050	0,080	60,00
AM12	0,060	0,061	2,52	AM13	0,060	0,065	8,33
AM13	0,070	0,123	75,71	AM07	0,070	0,039	-44,29
AM05	0,080	0,082	2,50	AM14	0,080	0,132	65,00
AM14	0,090	0,070	-22,22	AM16	0,090	0,032	-64,44
AM16	0,100	0,095	-5,00	AM17	0,100	0,159	59,00
AM01	7,000	7,322	4,60	AM01	5,940	5,872	-1,14
AM02	13,906	13,946	0,29	AM03	11,300	11,562	2,32
AM04	21,040	21,042	0,01	AM05	17,759	17,386	-2,10
AM09	27,950	27,826	-0,44	AM10	23,741	23,735	-0,02
AM07	34,252	34,167	-0,25	AM12	28,751	28,869	0,41
AM18	41,000	40,792	-0,51	AM08	34,849	34,824	-0,07
				AM19	41,173	41,111	-0,15

Tabela 4.9 – Erro percentual das respostas previstas em relação às respostas calculadas para bário.

Amostra	Análise Para Bário		
	Resposta Prevista (%)	Raios X	
		Resposta Calculada (%)	Erro Percentual
AM02	0,010	0,000	-100,00
AM04	0,020	0,040	100,00
AM06	0,030	0,000	-100,00
AM07	0,040	0,053	32,50
AM08	0,050	0,070	40,00
AM11	0,060	0,046	-23,33
AM12	0,070	0,135	92,86
AM14	0,080	0,203	153,75
AM16	0,090	0,037	-58,89
AM17	0,100	0,025	-75,00
AM01	6,960	7,185	3,23
AM03	13,100	13,548	3,42
AM05	20,376	19,480	-4,40
AM10	27,407	27,324	-0,30
AM13	33,586	33,070	-1,53
AM09	40,648	40,500	-0,36
AM20	48,899	49,581	1,39

A avaliação da exatidão (ou do erro sistemático) de um procedimento analítico qualquer inicia-se com a análise de certo número de materiais de referência. É importante que os materiais de referência escolhidos tenham características físicas e químicas as mais próximas possíveis das amostras de rotina e que suas concentrações químicas se distribuam representativamente ao longo da faixa de concentração calculada pelo equipamento para o analito.

Os gráficos dos resultados para estudo da variação da exatidão para diferentes níveis de concentração de analitos diversos são preparados de maneira a relacionar a concentração química (eixo das abcissas ou x) com as concentrações calculadas pelo equipamento (eixo das ordenadas ou y). Se a distribuição dos pontos nos diagramas mostrar uma tendência de alinhamento retilíneo, pode-se fazer um estudo através do **modelo de regressão linear**^{20,22,24}.

O **coeficiente de correlação (r ou R)** mede o grau de ajustamento de pontos em uma reta; este valor pode variar de -1 a $+1$ passando por 0 (zero); quanto mais próximo o r estiver de -1 ou $+1$ melhor é o ajustamento dos pontos a reta.

A equação da **reta de regressão**, $y = bx + a$, quantifica a forma como y varia com x^{20} . Através da reta de regressão linear pode-se obter a concentração química calculada em y pelos valores certificados x , isto é, esta reta permite **quantificar o desvio da exatidão** do procedimento analítico para qualquer posição numérica dos teores de rotina na faixa de teores definida pelo eixo das abcissas.

As equações abaixo mostram os cálculos para se obter o r (o coeficiente de correlação), a inclinação da reta b e o coeficiente linear a . O valor de a é o valor da interseção da reta com o eixo y , correspondente ao valor esperado para y quando x for igual a zero; e b refere-se a inclinação da reta ou a taxa de variação de y para um aumento unitário de x .

n = número de amostras

\bar{x} = média das respostas previstas

\bar{y} = média das respostas calculadas

$$r = \frac{SQ_{xy}}{(SQ_{xx} * SQ_{yy})^{1/2}} \quad (13)$$

$$b = SQ_{xy} / SQ_{xx} \quad (14)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (15)$$

Onde:

$$SQ_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \div n \quad (16)$$

$$SQ_{yy} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \div n \quad (17)$$

$$SQ_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum_{i=1}^n x_i y_i - \left[\left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i \right) \div n \right] \quad (18)$$

Para um processo perfeitamente exato o coeficiente de correlação linear tem que ser $r = +1$ (um positivo); neste caso a inclinação da reta seria ascendente e positiva, $b = +1$ (um positivo) e $a = 0$; isto quer dizer que tendo b e a estes valores, $y = x$ (o valor medido será igual ao valor recomendado) e a reta terá uma inclinação de 45° . Em todo caso no ponto em que a reta corta o eixo y (o valor de a) é o valor de um “branco” analítico ou **background**.

Na prática, entretanto, os valores de a e b podem diferir de zero e $+1$, respectivamente. Neste caso, o procedimento analítico sob teste é considerado como portador de um erro sistemático (erro sistemático da exatidão ou desvio da exatidão), o qual é composto de duas partes. A primeira, denominada de *parte constante* ou *translacional*, esta é quantificada pelo valor de a diferente de zero, enquanto a segunda, denominada de *parte proporcional* ou *rotacional*, está quantificada pelo valor de b diferente de $+1$.

A partir da reta de regressão, se define a variação da exatidão do procedimento analítico ao longo da faixa de concentração, indicando se as análises de rotina devem ser ou não corrigidas quanto à exatidão.

Porém a relevância da correção dos resultados de rotina deve ser julgada de acordo com uma abordagem estatística de investigação da exatidão, que prevê se os valores obtidos de “a” e “b” partindo das retas de regressão, **figuras 4.1 à 4.13**, são estatisticamente diferentes de 0 e +1, respectivamente.

Neste intuito, foram calculados os intervalos de confiança (95%) em torno de a e de b, **tabela 4.10**. Dessa forma, o intervalo de confiança que incluiu o zero para a interseção da reta são considerados estatisticamente não perceptíveis e não necessitam de correções para amostras de rotina. Da mesma forma, se o intervalo de confiança para a inclinação da reta incluir o +1, o erro sistemático pode ser considerado estatisticamente não perceptível e as amostras de rotina não necessitam correção pela reta de regressão.

Abaixo estão descritas as fórmulas para a obtenção destes intervalos de confiança:

$$IC(95) \text{ para a interseção} = a \pm t \cdot S_{\text{res}} \left\{ \left(\frac{1}{n} \right) + \left[\frac{(\bar{x})^2}{SQ_{xx}} \right] \right\}^{1/2} \quad (19)$$

$$IC(95) \text{ para a inclinação} = b \pm t \cdot S_{\text{res}} / \left[(SQ_{xx})^{1/2} \right] \quad (20)$$

Onde:

$$S_{\text{res}} = \left[SQR / (n - 2) \right]^{1/2} \quad (21)$$

$$SQR = SQ_{yy} - \left[(SQ_{xy})^2 / SQ_{xx} \right] \quad (22)$$

Tabela 4.10 - Intervalos de confiança para a interseção e para a inclinação.

Analito	Intervalo de confiança (95%) para a	Intervalo de confiança (95%) para b
Na	-0,4002 à 0,3214	0,9583 à 1,0362
Mg	-0,1569 à 0,0958	0,9450 à 1,0532
Al	-0,4836 à 0,2715	0,9408 à 1,0524
Si	-0,4817 à 0,5872	0,9345 à 1,0307
P	-0,0976 à 0,0833	0,9859 à 1,0149
S	-0,4478 à 0,3761	0,9522 à 1,0353
K	-0,0888 à 0,0460	0,9732 à 1,0425
Ca	-0,0124 à 0,0134	0,9983 à 1,0010
Ti	-0,0184 à 0,0155	0,9783 à 1,0185
Mn	-0,0270 à 0,0109	0,9872 à 1,0370
Fe	-0,0192 à 0,0831	0,9930 à 0,9992
Sr	-0,0624 à 0,0696	0,9951 à 1,0029
Ba	-0,1932 à 0,1689	0,9907 à 1,0091

A partir dos resultados obtidos dos intervalos de confiança (95%) para a interseção **a** e para a inclinação **b**, pode-se inferir que os resultados das amostras de rotina não necessitam correções pela reta de regressão. Exceto para análise de ferro, pois seu intervalo de confiança para a inclinação não engloba o +1.

Foi realizada também a análise o erro percentual, **equação 23**, entre os valores das respostas calculadas e respostas previstas, visualizada nas **tabelas 4.6 à 4.9** e **figuras 4.1 à 4.13**. Nota-se que o erro percentual é muito acentuado na faixa de traços, dificultando a distinção do que é sinal e o que é ruído analítico. Gradativamente, o erro percentual vai diminuindo quando a concentração é deslocada para teores mais altos.

$$\text{Erro Percentual} = \frac{\text{Respostas Calculadas}}{\text{Respostas Previstas}} \cdot 100 \quad (23)$$

Os valores de erros percentuais mais baixos para a faixa elementos maiores podem fazer com que os erros para concentrações menores a níveis de ppm (parte por milhão) sejam imperceptíveis analisando somente o coeficiente de correlação e os intervalos de confiança.

Com base nos resultados, pode-se concluir, que a confiabilidade da exatidão das respostas dos elementos traços, é seriamente comprometida quando realiza-se calibração juntamente com elementos maiores na mesma amostra.

5 CONCLUSÃO

- ✓ Neste estudo foi realizada a confecção de materiais de referência, partindo-se de misturas de reagentes inorgânicos P.A., e a calibração do espectrômetro por fluorescência de raios X para análise de produtos de incrustação, utilizando estes materiais de referência;
- ✓ Uma metodologia de preparação de amostras por pastilhas prensadas foi adotada, empregando-se 0,5000 g de amostra e 3,5000 g de cera. Procurou-se dessa forma, definir uma metodologia que requeresse uma quantidade mínima de material de referência, devido às baixas quantidades de amostras de rotina obtidas rotineiramente para a análise de produtos de incrustação em dutos de petróleo;
- ✓ Foi avaliada também a capacidade de analisarem-se quantitativamente elementos traços juntamente com elementos maiores, em uma mesma pastilha.
- ✓ A avaliação da precisão instrumental (capacidade de o equipamento reproduzir o mesmo resultado pela leitura de amostras em replicatas), foi feita usando o cálculo do desvio padrão e coeficiente de variação. Bons resultados foram obtidos para os elementos **Na, S, Al, Si, Ba, Sr, Ca e Fe**. Para os elementos P, Ti, Mg, Mn e K, os resultados não se mostraram satisfatórios, na faixa de concentração aos quais foram analisados.
- ✓ Avaliou-se também a precisão quanto à preparação de amostras através da análise da variabilidade total (variabilidade do equipamento e variabilidade de preparação), onde emprega-se um teste de hipótese F. Bons resultados foram obtidos para os elementos **Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe e Sr**. Os elementos **Na, S e Ba**, não apresentaram resultados satisfatórios neste teste.

- ✓ Foram plotadas as concentrações químicas previstas (valores padrões) versus concentrações calculadas (valores obtidos pelo equipamento) para análise da exatidão através do método de regressão linear. A avaliação da exatidão pelo método de comparação do padrão (utilizando os padrões internos) apontou bons resultados para todos os elementos, exceto para o Fe, cujas amostras de rotina terão que ser corrigidas pela equação da reta de regressão.

- ✓ O cálculo do erro percentual indicou que para elementos na faixa de traços (Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr e Ba), as respostas não podem ser consideradas confiáveis, pois a baixas concentrações os sinais se confundem com o ruído.

REFERÊNCIAS

1. GENTIL, V. **Corrosão**. 2. ed. Rio de Janeiro: Livro Técnico e Científico, 2007. 370 p.
2. NÓBREGA, A. C. V. ; SILVA, D. R. ; PIMENTA, G. S. Proposta de um plano de monitoramento e controle da corrosão para dutos de transporte. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA E EQUIPAMENTOS, 6., 2002. Bahia. **Anais...** Rio de Janeiro: Abraco, 2002.
3. SILVA, J. M. et al. Avaliação da corrosão interna de um duto de gás natural. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA E EQUIPAMENTOS, 6., 2002. Bahia. **Anais...** Rio de Janeiro: Abraco, 2002.
4. WHEELER, B. D., Analysis of limestones and dolomites by X-ray fluorescence. **The Rigaku Journal**, v. 16, n. 1, p. 16-25, 1999.
5. ENZWEILER, J. ; WEBB, P. C. Determinations of trace elements in silicate rocks by X-ray fluorescence spectrometry on 1:5 glass discs: comparison of accuracy and precision with pressed powder pellet analysis. **Chemical Geology**, v. 130, p. 195-202, 1996.
6. LIMA, R. F. S. et al. Utilização da espectrometria de fluorescência de raios X para análises quantitativa de elementos traços em resíduos secos a partir de lixiviados de amostras sólidas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 11., 2007, Atibaia. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade brasileira de geoquímica, 2007. v. Único.
7. ROBIN, G. **Modern analytical geochemistry: an introduction to quantitative chemical analysis techniques for earth, environmental and materials scientists**. London: Addison Wesley Longman Limited, 1997. 329 p.
8. LEYDEN, D. E. **Fundamentals of X-ray spectrometry: as applied to energy dispersive techniques**. California: Trator X-Ray INC, 1984. 78 p.
9. ZHANG, Y. et. al. The kinetics of carbonate scaling: application for th prediction of downhole carbonate scaling. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 29, p. 85-95, 2001.
10. CHEN, T. ; NEVILLE, A. ; YUAN, M. Calcium carbonate scale formation: assenssing the initial stages of precipitation and deposition. **Journal of Petroleum Science an Engineering**, v. 46, p. 185 – 194, 2005.
11. TOMSON, M. B. et. al. Mechanism of mineral scale inhibition. In: OILFIELD SCALE SYMPOSIUM, 2002, Aberdeen. **Anais...** Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2002. p. 12.

12. NÓBREGA, A. C. V. ; BARBOSA, A. F. F. ; SILVA, D. R. Monitoramento e controle de corrosão interna de dutos transportadores de gás natural. **Petro & Química**, São Paulo, n. 250, p. 54-58, 2003.
13. GOMES, C. B. ; FORMOSO, M. L. L.; TRESCASSES, J. J. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1985. 218 p.
14. BLEICHER, L. ; SASAKI, José Marcos . Desenvolvimento de uma apostila de introdução à difração de raios-x direcionada a novos alunos de iniciação científica. In: ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 13., 2000. João Pessoa - PB. **Anais...** João Pessoa: Editora Universitária UFPB, 2000. p. 61-61.
15. FORMOSO, M. L. L. Difratomia de raios X. In: FORMOSO, M. L. L. ; DUTRA, C. V. ; GOMES, C. B. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1985.
16. POTTS, P. I. **A handbook of silicate rock analysis**. Londres: Ed. Blakie, 1987. 226 p.
17. JENKINS, R. **An introduction to X-ray spectrometry**. New York: Heyden, 1974. 160 p.
18. DUTRA, C.V. ; GOMES, C. B. A Fluorescência de raios X na geologia. In: FORMOSO, M. L. L. ; DUTRA, C. V. ; GOMES, C. B. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1983.
19. ROUSSEAU, R. M. et al. Practical XRF Calibration procedures for major and trace elements. **X-Ray Spectrometry**. Vol. 25, p. 179-189, 1996.
20. TIWARI, M. K. ; SINGH, A. K. ; SAWHNEY, K. J. S. Sample preparation for evaluation of detection limits in X-ray fluorescence spectrometry. **Analytical Science**, v. 21, p. 143-147, 2005.
21. LIMA, R. F. S. ; MELO JUNIOR, G. ; SÁ, J. M. . Avaliação da precisão de diferentes métodos de preparação de pastilhas prensadas para análise por fluorescência de raios x. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, 12., 1997. Fortaleza. **Anais...** São Paulo: Sociedade brasileira de geologia, 1997. v. ÚNICO. p. 319-323.
22. OHNO, K. ; YAMAZAKI, M. Accuracy evaluation of results obtained by fundamentals parameter method in X-ray fluorescence spectrometry. **The Rigaku Journal**, v. 7, n. 02, p. 16-21, 1990.
23. ARAI, T. Analytical precision and accuracy in X-ray fluorescence analysis. **The Rigaku Journal**, v. 21, n. 02, p. 26-38, 2004.
24. SCHRAMM, R. Chemometric methods in energy dispersive X-ray fluorescence. **Analytica Chimica Acta**, v. 420, p. 197-203, 2000.

25. NAGATA, N. ; BUENO, M. I. M. S. ; ZAMORA, P. G. P. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementar na análise quantitativa por fluorescência de raios X. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.
26. SCHIMIDT, F. ; BUENO, M. I. M. S.; POPPI, R. J. Aplicação de alguns modelos quimiométricos à espectrometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva. **Química Nova**, v 25, n. 6, p. 949-956, 2002.
27. TRIOLA, F. M. **Introdução à estatística**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livro Técnicos e Científicos, 1999. 410 p.
28. NETO, B. B. ; SCARMÍNIO, I. S. ; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001, p. 69.
29. WOOD, R. How to validate analytical methods. **Trends Analytical Chemistry**, v. 18, p. 624-632, 1999.

ANEXO

- As tabelas abaixo incluem valores quanto a composição química, o reagente utilizado na mistura e a massa de cada reagente para cada analito distribuidos nas 21 (vinte e uma) amostras de referência.

AM01				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	3,2389	Na ₂ HPO ₄	10,0000	2,00000
Mg	0,9861	MgSO ₄ ·7H ₂ O	10,0000	2,00000
Al	6,0600	Al ₂ O ₃	11,4502	2,29004
Si	4,6750	SiO ₂	10,0015	2,00030
P	2,1800	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	10,3598	S(puro)	8,7121	1,74242
K	1,5700	K ₂ Cr ₂ O ₇	5,9065	1,18130
Ca	4,0050	CaCO ₃	10,0017	2,00034
Ti	1,2400	TiO ₂	2,0689	0,41378
Mn	0,6700	MnSO ₄	1,8415	0,36830
Fe	7,0000	Fe ₂ O ₃	10,0081	2,00162
Sr	5,9400	SrCO ₃	10,0081	2,00162
Ba	6,9600	BaCO ₃	10,0014	2,00028
				20,00000
Somatório	54,8848	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM02				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	6,5400	Na ₂ HPO ₄	20,1919	4,03838
Mg	1,9700	MgSO ₄ ·7H ₂ O	19,9777	3,99554
Al	0,0030	Al ₂ O ₃	0,0057	0,00114
Si	9,3200	SiO ₂	19,9388	3,98776
P	4,4018	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	2,5164	S(puro)	-	-
K	0,0200	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,0752	0,01504
Ca	7,9500	CaCO ₃	19,8537	3,97074
Ti	0,0100	TiO ₂	0,0167	0,00334
Mn	0,0100	MnSO ₄	0,0275	0,00550
Fe	13,9058	Fe ₂ O ₃	19,8816	3,97632
Sr	0,0100	SrCO ₃	0,0168	0,00336
Ba	0,0100	BaCO ₃	0,0144	0,00288
				20,00000
Somatório	46,6670	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM03				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	9,7170	Na ₂ HPO ₄	30,0006	6,00012
Mg	2,9500	MgSO ₄ ·7H ₂ O	29,9158	5,98316
Al	0,0376	Al ₂ O ₃	0,0710	0,01420
Si	0,0200	SiO ₂	0,0428	0,00856
P	6,5401	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	5,6415	S(puro)	1,8703	0,37406
K	0,0288	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,1083	0,02166
Ca	0,0100	CaCO ₃	0,0250	0,00500
Ti	0,0200	TiO ₂	0,0334	0,00668
Mn	0,0200	MnSO ₄	0,0550	0,01100
Fe	0,0100	Fe ₂ O ₃	0,0143	0,00286
Sr	11,3000	SrCO ₃	19,0390	3,80780
Ba	13,1000	BaCO ₃	18,8245	3,76490
				20,00000
Somatório	49,3950	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM04				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	0,0100	Na ₂ HPO ₄	0,0309	0,00618
Mg	0,0100	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,1014	0,02028
Al	1,5900	Al ₂ O ₃	3,0042	0,60084
Si	14,0238	SiO ₂	30,0019	6,00038
P	0,0149	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	2,0302	S(puro)	2,0000	0,40000
K	0,6000	K ₂ Cr ₂ O ₇	2,2573	0,45146
Ca	12,0100	CaCO ₃	29,9928	5,99856
Ti	1,4300	TiO ₂	2,3860	0,47720
Mn	0,0300	MnSO ₄	0,0825	0,01650
Fe	21,0400	Fe ₂ O ₃	30,0816	6,01632
Sr	0,0194	SrCO ₃	0,0327	0,00654
Ba	0,0200	BaCO ₃	0,0287	0,00574
				20,00000
Somatório	52,8283	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM05				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	12,9500	Na ₂ HPO ₄	39,9823	7,99646
Mg	0,0200	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,2028	0,04056
Al	0,0454	Al ₂ O ₃	0,0858	0,01716
Si	0,0288	SiO ₂	0,0616	0,01232
P	8,7161	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	0,0488	S (puro)	-	-
K	0,0377	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,1418	0,02836
Ca	0,0200	CaCO ₃	0,0499	0,00998
Ti	0,0300	TiO ₂	0,0501	0,01002
Mn	0,0400	MnSO ₄	0,1099	0,02198
Fe	0,0800	Fe ₂ O ₃	0,1144	0,02288
Sr	17,7591	SrCO ₃	29,9216	5,98432
Ba	20,3758	BaCO ₃	29,2798	5,85596
				20,00000
Somatório	60,1517	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM06				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	0,0200	Na ₂ HPO ₄	0,0617	0,01234
Mg	3,9400	MgSO ₄ ·7H ₂ O	39,9554	7,99108
Al	3,0800	Al ₂ O ₃	5,8196	1,16392
Si	18,7137	SiO ₂	40,0353	8,00706
P	0,0135	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	7,3125	S (puro)	2,0111	0,40222
K	2,8000	K ₂ Cr ₂ O ₇	10,5338	2,10676
Ca	0,0300	CaCO ₃	0,0749	0,01498
Ti	0,0400	TiO ₂	0,0667	0,01334
Mn	0,4800	MnSO ₄	1,3193	0,26386
Fe	0,0200	Fe ₂ O ₃	0,0286	0,00572
Sr	0,0300	SrCO ₃	0,0505	0,01010
Ba	0,0300	BaCO ₃	0,0431	0,00862
				20,00000
Somatório	36,5097	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM07				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	0,0300	Na ₂ HPO ₄	0,0926	0,01852
Mg	0,0300	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,3042	0,06084
Al	0,0532	Al ₂ O ₃	0,1005	0,02010
Si	0,0377	SiO ₂	0,0807	0,01614
P	0,0202	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	0,0674	S (puro)	-	-
K	0,0466	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,1753	0,03506
Ca	19,9730	CaCO ₃	49,8789	9,97578
Ti	0,0500	TiO ₂	0,0834	0,01668
Mn	0,0500	MnSO ₄	0,1374	0,02748
Fe	34,2522	Fe ₂ O ₃	48,9716	6,85044
Sr	0,0700	SrCO ₃	0,1179	0,02358
Ba	0,0400	BaCO ₃	0,0575	0,01150
				20,00000
Somatório	54,7203	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM08				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	0,0400	Na ₂ HPO ₄	0,1235	0,02470
Mg	0,0400	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,4056	0,08112
Al	0,0581	Al ₂ O ₃	0,1098	0,02196
Si	0,0466	SiO ₂	0,0997	0,01994
P	0,0269	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	0,0860	S (puro)	-	-
K	0,0555	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,2088	0,04176
Ca	16,0000	CaCO ₃	39,9570	7,99140
Ti	0,0600	TiO ₂	0,1001	0,02002
Mn	0,0600	MnSO ₄	0,1649	0,03298
Fe	0,0300	Fe ₂ O ₃	0,0429	0,00600
Sr	34,8491	SrCO ₃	58,7159	11,74318
Ba	0,0500	BaCO ₃	0,0718	0,01436
				20,00000
Somatório	51,4022	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM09				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	0,0500	Na ₂ HPO ₄	0,1544	0,03088
Mg	0,0500	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5070	0,10140
Al	0,0688	Al ₂ O ₃	0,1300	0,02600
Si	0,5550	SiO ₂	0,1187	0,02374
P	0,0337	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	0,1046	S (puro)	-	-
K	0,0644	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,2423	0,04846
Ca	0,0400	CaCO ₃	0,0999	0,01998
Ti	0,0700	TiO ₂	0,1168	0,02336
Mn	0,0700	MnSO ₄	0,1924	0,03848
Fe	27,9500	Fe ₂ O ₃	39,9611	7,99222
Sr	0,0400	SrCO ₃	0,0674	0,01348
Ba	40,6475	BaCO ₃	58,4100	11,68200
				20,00000
Somatório	69,7440	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM10				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	0,0600	Na ₂ HPO ₄	0,1852	0,03704
Mg	0,0600	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,0685	0,01370
Al	4,5700	Al ₂ O ₃	8,6349	1,72698
Si	0,0644	SiO ₂	0,1378	0,02756
P	0,0404	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	6,1259	S (puro)	4,8821	0,97642
K	0,0733	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,2758	0,05516
Ca	0,0512	CaCO ₃	0,1279	0,02558
Ti	0,0800	TiO ₂	0,1335	0,02670
Mn	2,0000	MnSO ₄	5,4971	1,09942
Fe	0,0400	Fe ₂ O ₃	0,0572	0,01144
Sr	23,7408	SrCO ₃	40,0000	8,00000
Ba	23,8360	BaCO ₃	40,0000	8,00000
				20,00000
Somatório	60,7420	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM11				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	16,1940	Na ₂ HPO ₄	49,9980	9,99960
Mg	4,7954	MgSO ₄ ·7H ₂ O	48,6295	9,72590
Al	0,0766	Al ₂ O ₃	0,1447	0,02894
Si	0,0733	SiO ₂	0,1568	0,03136
P	10,8996	Na ₂ HPO ₄		0,00000
S	6,1580	S (puro)		0,00000
K	0,0822	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,3092	0,06184
Ca	0,0600	CaCO ₃	0,1498	0,02996
Ti	0,0900	TiO ₂	0,1502	0,03004
Mn	0,0800	MnSO ₄	0,2199	0,04398
Fe	0,0500	Fe ₂ O ₃	0,0715	0,01430
Sr	0,0500	SrCO ₃	0,0842	0,01684
Ba	0,0600	BaCO ₃	0,0862	0,01724
				20,00000
Somatório	38,6691	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM12				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	0,0700	Na ₂ HPO ₄	0,2161	0,04322
Mg	0,0788	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,0799	0,01598
Al	0,0844	Al ₂ O ₃	0,1595	0,03190
Si	23,3648	SiO ₂	49,9856	9,99712
P	0,0471	Na ₂ HPO ₄		0,00000
S	0,1467	S (puro)		0,00000
K	0,0911	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,3427	0,06854
Ca	0,0700	CaCO ₃	0,1748	0,03496
Ti	0,1000	TiO ₂	0,1669	0,03338
Mn	0,0900	MnSO ₄	0,2474	0,04948
Fe	0,0595	Fe ₂ O ₃	0,0850	0,01700
Sr	28,7510	SrCO ₃	48,4415	9,68830
Ba	0,0700	BaCO ₃	0,1006	0,02012
				20,00000
Somatório	53,0234	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM13				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	0,0800	Na ₂ HPO ₄	0,2470	0,04940
Mg	0,0800	MgSO ₄ .7H ₂ O	0,8113	0,16226
Al	14,9855	Al ₂ O ₃	28,3145	5,66290
Si	0,0822	SiO ₂	0,1759	0,03518
P	0,0538	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	0,1604	S (puro)	-	-
K	5,0000	K ₂ Cr ₂ O ₇	18,8104	3,76208
Ca	0,0800	CaCO ₃	0,1998	0,03996
Ti	1,6200	TiO ₂	2,7030	0,54060
Mn	0,1000	MnSO ₄	0,2749	0,05498
Fe	0,0700	Fe ₂ O ₃	0,1001	0,02002
Sr	0,0600	SrCO ₃	0,1011	0,02022
Ba	33,5855	BaCO ₃	48,2620	9,65240
				20,00000
Somatório	55,9574	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM14				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	18,9127	Na ₂ HPO ₄	58,3917	11,67834
Mg	0,0900	MgSO ₄ .7H ₂ O	0,9127	0,18254
Al	13,5100	Al ₂ O ₃	25,5267	5,10534
Si	0,0911	SiO ₂	0,1949	0,03898
P	12,7294	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	0,7275	S (puro)	-	-
K	2,2500	K ₂ Cr ₂ O ₇	8,4647	1,69294
Ca	0,0900	CaCO ₃	0,2248	0,04496
Ti	1,8100	TiO ₂	3,0200	0,60400
Mn	1,0500	MnSO ₄	2,8860	0,57720
Fe	0,0900	Fe ₂ O ₃	0,1287	0,02574
Sr	0,0800	SrCO ₃	0,1348	0,02696
Ba	0,0800	BaCO ₃	0,1150	0,02300
				20,00000
Somatório	51,5107	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM15				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	0,0900	Na ₂ HPO ₄	0,2779	0,05558
Mg	5,9200	MgSO ₄ .7H ₂ O	60,0345	12,00690
Al	0,0822	Al ₂ O ₃	0,1742	0,03484
Si	0,1000	SiO ₂	0,2139	0,04278
P	0,0606	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	22,5975	S (puro)	13,9966	2,79932
K	4,4500	K ₂ Cr ₂ O ₇	16,7413	3,34826
Ca	0,1000	CaCO ₃	0,2497	0,04994
Ti	2,0000	TiO ₂	3,3370	0,66740
Mn	1,8100	MnSO ₄	4,9749	0,99498
Fe	-	Fe ₂ O ₃	-	-
Sr	-	SrCO ₃	-	-
Ba	-	BaCO ₃	-	-
				20,00000
Somatório	37,2203	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM16				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	0,1000	Na ₂ HPO ₄	0,3087	0,06174
Mg	0,1000	MgSO ₄ .7H ₂ O	1,0141	0,20282
Al	12,0200	Al ₂ O ₃	22,7117	4,54234
Si	28,0769	SiO ₂	60,0664	12,01328
P	0,0673	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	12,7358	S (puro)	12,5500	2,51000
K	0,1000	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,3762	0,07524
Ca	-	CaCO ₃	-	-
Ti	1,0500	TiO ₂	1,7519	0,35038
Mn	0,2900	MnSO ₄	0,7971	0,15942
Fe	0,1000	Fe ₂ O ₃	0,1430	0,02860
Sr	0,0900	SrCO ₃	0,1516	0,03032
Ba	0,0900	BaCO ₃	0,1293	0,02586
				20,00000
Somatório	54,8200	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM17				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	-	Na ₂ HPO ₄	-	-
Mg	-	MgSO ₄ .7H ₂ O	-	-
Al	7,4500	Al ₂ O ₃	14,0765	2,81530
Si	-	SiO ₂	-	-
P	-	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	15,9855	S (puro)	15,0400	3,00800
K	-	K ₂ Cr ₂ O ₇	4,3264	0,86528
Ca	24,1690	CaCO ₃	60,3575	12,07150
Ti	0,8600	TiO ₂	1,4349	0,28698
Mn	1,6200	MnSO ₄	4,4525	0,89050
Fe	-	Fe ₂ O ₃	-	-
Sr	0,1000	SrCO ₃	0,1685	0,03370
Ba	0,1000	BaCO ₃	0,1437	0,02874
				20,00000
Somatório	50,2845	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM18				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	-	Na ₂ HPO ₄	-	-
Mg	-	MgSO ₄ .7H ₂ O	-	-
Al	0,1000	Al ₂ O ₃	0,1889	0,03778
Si	-	SiO ₂	-	-
P	-	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	24,6687	S (puro)	24,1668	4,83336
K	3,6000	K ₂ Cr ₂ O ₇	13,5435	2,70870
Ca	-	CaCO ₃	-	0,00000
Ti	0,6700	TiO ₂	1,1179	0,22358
Mn	0,8600	MnSO ₄	2,3637	0,47274
Fe	41,0000	Fe ₂ O ₃	58,6192	11,72384
Sr	-	SrCO ₃	-	-
Ba	-	BaCO ₃	-	-
				20,00000
Somatório	70,8987	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM19				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	-	Na ₂ HPO ₄	-	-
Mg	-	MgSO ₄ .7H ₂ O	-	-
Al	-	Al ₂ O ₃	-	-
Si	-	SiO ₂	-	-
P	-	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	20,3370	S (puro)	19,5024	3,90048
K	1,7000	K ₂ Cr ₂ O ₇	6,3955	1,27910
Ca	-	CaCO ₃	-	-
Ti	0,4800	TiO ₂	0,8009	0,16018
Mn	1,4300	MnSO ₄	3,9304	0,78608
Fe	-	Fe ₂ O ₃	-	-
Sr	41,1730	SrCO ₃	69,3708	13,87416
Ba	-	BaCO ₃	-	-
				20,00000
Somatório	65,1200	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM20				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	-	Na ₂ HPO ₄	-	-
Mg	-	MgSO ₄ .7H ₂ O	-	-
Al	9,0657	Al ₂ O ₃	17,1292	3,42584
Si	-	SiO ₂	-	-
P	-	Na ₂ HPO ₄	-	-
S	-	S (puro)	-	-
K	3,3500	K ₂ Cr ₂ O ₇	12,6030	2,52060
Ca	-	CaCO ₃	-	-
Ti	-	TiO ₂	-	-
Mn	-	MnSO ₄	-	-
Fe	-	Fe ₂ O ₃	-	-
Sr	-	SrCO ₃	-	-
Ba	48,8994	BaCO ₃	70,2678	14,05356
				20,00000
Somatório	61,3151	Somatório	100,0000	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

AM21				
Analito	% Analito	Reagente	% Reagente	Massa a ser adicionada (g)
Na	47,4600	Na₂HPO₄	70,6936	14,13872
Mg	-	MgSO₄.7H₂O	-	-
Al	10,5300	Al₂O₃	19,8961	3,97922
Si	-	SiO₂	-	-
P	-	Na₂HPO₄	-	-
S	6,2419	S (puro)	5,5192	1,10384
K	-	K₂Cr₂O₇	-	-
Ca	-	CaCO₃	-	-
Ti	0,2900	TiO₂	0,4839	0,09678
Mn	1,2400	MnSO₄	3,4082	0,68164
Fe	-	Fe₂O₃	-	-
Sr	-	SrCO₃	-	-
Ba	-	BaCO₃	-	-
				20,00000
Somatório	65,7619	Somatório	100,0010	MASSA TOTAL DA AMOSTRA

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)