



Marlin Jeannette Pedrozo Peñafiel

**Determinação de silício e alumínio em
petróleo por espectrometria de
fluorescência de raios-X por dispersão
de energia**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa
de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Ricardo Queiroz Aucelio

Co-orientadora: Dra. Adriana Doyle

Rio de Janeiro
Julho de 2016



Marlin Jeannette Pedrozo Peñafiel

**Determinação de silício e alumínio em
petróleo por espectrometria de
fluorescência de raios-X por dispersão
de energia**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa
de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo
assinada.

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Orientador
Departamento de Química - PUC-Rio

Dra. Adriana Doyle

Co-orientadora
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre

Departamento de Química - PUC-Rio

Dra. Maria Luiza Bragança Tristão

Petrobras

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 8 de Julho de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Marlin Jeannette Pedrozo Peñafiel

Graduou-se em Química pela Escola de Química da Universidade do Atlântico em dezembro de 2013.

Ficha Catalográfica

Pedrozo Peñafiel, Marlin Jeannette

Determinação de silício e alumínio em petróleo por espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão de energia/ Marlin Jeannette Pedrozo Peñafiel; orientador: Ricardo Queiroz Aucélio; co-orientadora: Adriana Doyle. – 2016.

114 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2016.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Espectrometria de fluorescência de raios-x por dispersão de energia. 3. Análise de petróleo. 4. Silício. 5. Alumínio. 6. Amostragem no substrato sólido. I. Aucélio, Ricardo Queiroz. II. Doyle, Adriana. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

A Deus meu motor de força e seu filho que deu sua vida por mim. Ao professor Ricardo, por abrir as portas do Brasil para mim, por seu apoio, confiança, ajuda, exemplo e por ser um excelente orientador. À Dra Adriana Doyle, por sua colaboração, compreensão e orientação.

A meus pais, por seu eterno amor. A meus irmãos Nini e Edwin, meus exemplos e apoio. A meu sobrinho, o grande Daniel, minha motivação e alegria. À minha prima Evelin, por sua incondicional amizade e coração puro. À minha avó, pelo amor. À Karen e à família Jimenez Guzman, pois são minha segunda família.

À Leila, por sua total ajuda e disposição para o desenvolvimento deste trabalho.

À Fátima, pela amizade, ajuda incondicional e disposição.

Ao departamento de pós-graduação de Química, pelo apoio.

À Petrobras, pelo apoio e concessão da bolsa.

A toda a família LEEA, por seu apoio e colaboração durante o transcurso da pesquisa.

A minhas amigas e irmãs de coração Diana, Lizeth e Jaremis, por todos os anos de sincera amizade.

A minha família Brasileira-Colombiana: Luis Miguel, Jarol, Stephanie, Wendy, Jesica, M. Fernanda, Carlos, Wenndy, Mauricio, Leonardo, Josy, Jeferson, Druval, Rafael, Jose, Evelina, Veronica, Oliver, Rosangela.

Resumo

Pedrozo Peñafiel, Marlin Jeannette; Aucelio, Ricardo Queiroz; Doyle, Adriana. **Determinação de silício e alumínio em petróleo por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia.** Rio de Janeiro, 2016. 114p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A determinação de diferentes níveis de silício e alumínio em petróleo é importante porque pequenas quantidades destes elementos podem produzir efeitos adversos nas refinarias devido à corrosão de equipamento ou afetar a qualidade dos produtos refinados. A espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) foi utilizada para desenvolver um método para a determinação de Si e Al em petróleo, onde estes elementos se encontram principalmente sob a forma de partículas sólidas de aluminossilicatos dispersas na amostra. Uma vez que os analitos não puderam ser determinados sem interferência diretamente no óleo, a fusão das amostras de petróleo foi realizada utilizando tetraborato de lítio. Em seguida, as amostras fundidas foram colocadas no centro de papéis de filtro de 10 mm de diâmetro, que foi colocado entre duas folhas de filme de polipropileno, para então ser fixado à cubeta para as medições no instrumento. A quantificação foi feita por meio de curvas analíticas no intervalo de concentração de 0 a 40 mg kg⁻¹ (para ambos os elementos) no material fundido final. O método desenvolvido, não sofreu interferência matriz uma vez que as amostras foram completamente decompostas e, posteriormente secas no substrato. Os resultados para os elementos foram estatisticamente comparáveis com os obtidos por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Além disso, os resultados concordaram com os obtidos nas amostras de programas de proficiência da ASTM. Amostras reais de petróleo, fornecidas pela Petrobras, também foram analisadas. As recuperações alcançadas se encontram entre 71 e 100% para as diferentes amostras, o qual pode ser considerado satisfatório devido à dificuldade em se determinar esses elementos. Os limites de quantificação (10 vezes o desvio-padrão, n=10) encontrados para o Si e Al no petróleo foram de 0,7

e $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, mostrando o potencial do método proposto para a determinação de amostras com valores mais elevados destes elementos.

Palavras-chave

Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia; análise de petróleo; silício; alumínio; amostragem no substrato sólido.

Abstract

Pedrozo Peñafiel, Marlin Jeannette; Aucelio, Ricardo Queiroz (Advisor); Doyle, Adriana (Co-advisor). **Determination of silicon and aluminum in crude oil using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry**. Rio de Janeiro, 2016. 114p. MSc. Dissertation- Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

It is important to determine silicon and aluminum at different levels in crude oils because of trace amounts of these elements may produce adverse effects in oil refining either by causing corrosion or by contaminating and affecting the quality of the refined products. Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) was used to enable a reliable method for determination of Si and Al in crude oil, where these elements are found mainly in the form of solid aluminosilicate particles dispersed in the sample. Since the analytes could not be determined directly in the oil without interference, the fusing the crude oil samples was made using lithium tetraborate. Then, the fused samples were placed in the center of 10 mm diameter filter paper that were sandwiched between two polypropylene film foils and attached to the instrument cell for measurements. Quantification was made by using analytical curves in the concentration range from 0 to 40 mg kg⁻¹ (for both elements) in the final fused material. The method developed did not suffer from matrix effect once the sample matrix was completely decomposed and the sample solution dried in the substrate before measurements. The results for the elements were statistically comparable to the ones obtained by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). In addition, for proficiency test samples, the results were in accordance to the ones reported by ASTM proficiency programs. Real samples of oil provided by Petrobras Company also were analyzed. Recoveries were achieved between 71 and 100% for different samples, which can be considerable satisfactory because of the difficulty in determine those elements. The limits of quantification (10 times the standard deviation. N = 10) found for silicon and aluminum in the oil were of 0.7 and 1.1 mg kg⁻¹, respectively, showing

the potential of the proposed method to screen for samples with higher amounts of these elements.

Keywords

Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry; petroleum analysis; silicon; aluminum; solid substrate sampling.

Sumário

1	Introdução	19
1.1.	Composição do petróleo	19
1.2.	Argila e aluminossilicatos	20
1.3.	Água e sedimentos no petróleo	21
1.4.	Um breve comentário sobre alguns métodos de quantificação de Si e Al	22
1.5.	Fundamentos da espectrometria de fluorescência de raios-X	25
1.5.1.	Espectrômetro de fluorescência de raios-X	29
1.5.2.	Interferências	32
1.5.3.	Análises quantitativas por XRF	34
2	Objetivos	36
2.1.	Objetivo geral	36
2.2.	Objetivos específicos	36
3	Materiais e Métodos	37
3.1.	Materiais	37
3.2.	Instrumentação	38
3.3.	Procedimentos	38
3.3.1.	Simulação da presença de Al e Si em petróleo	38
3.3.2.	Preparo de amostra para determinação de Si e Al por FAAS	40
3.3.3.	Espectrometria de absorção atômica	40
3.3.4.	Análise Elementar por CHNO	41
3.3.5.	Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X em amostras líquidas e amostras sobre substrato sólido	41

3.3.6. Análise por fluorescência de raios-X utilizando o substrato sólido de celulose	45
3.3.6.1. Curvas de sensibilidade com padrões orgânicos em óleo mineral utilizando substrato sólido de celulose	47
3.3.7. Fusão das amostras	48
4 Resultados e Discussão	50
4.1. Teste de homogeneidade das amostras	51
4.2. Resposta analítica por EDXRF em amostras líquidas	54
4.2.1. Metodologia utilizando padrões orgânicos em óleo mineral: Análise direta do óleo	55
4.2.2. Metodologia com padrões orgânicos e argila em óleo mineral: Análise direta do óleo	63
4.2.3. Metodologia usando parâmetros fundamentais: Análise direta no óleo	67
4.3 Metodologias com uso de substrato sólido de celulose	68
4.3.1 Padrões orgânicos em óleo mineral sobre substrato sólido de celulose utilizando a aplicação de curvas analíticas	69
4.3.2. Padrões orgânicos em óleo mineral sobre substrato sólido de celulose utilizando a aplicação de parâmetros fundamentais	76
4.3.3 Curva analítica com padrões inorgânicos em tetraborato de lítio utilizando substrato sólido de celulose	77
4.4 Características de desempenho do método	86
4.4.1 Resposta analítica	86
4.4.2. Precisão instrumental	87
4.4.3 Limite de detecção e quantificação	87
4.4.4 Avaliação do Z-score e erro relativo	87
5 Conclusão	90

6	Referências bibliográficas	93
7	Anexo I Certificado das Amostras ASTM interlaboratoriais	97

Lista de Figuras

- Figura 1. Diagrama parcial de níveis de energia que mostra as transições $K\alpha$ e $K\beta$ produzindo raios-X. 28
- Figura 2. Esquema básico da EDXRF. 31
- Figura 3. A. Curva analítica de Al utilizando padrões orgânicos em óleo mineral: $I_{XRF} = (8,6 \times 10^1 \pm 6,3 \times 10^{-6})C - (9,6 \times 10^{-5} \pm 2,7 \times 10^{-4})$; $R^2 = 0,986$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica. 56
- Figura 4. A. Curva analítica de Si, utilizando padrões orgânicos em óleo mineral: $I_{XRF} = (1,8 \times 10^2 \pm 4,3 \times 10^{-6})C + (2,8 \times 10^{-4} \pm 4,8 \times 10^{-4})$; $R^2 = 0,994$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica. 57
- Figura 5. A. Curva analítica de V, utilizando padrões orgânicos em óleo mineral: $I_{XRF} = (6,6 \times 10^3 \pm 1,1 \times 10^{-4})C + (2,5 \times 10^{-3} \pm 2,3 \times 10^{-2})$; $R^2 = 0,998$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica. 59
- Figura 6. Espectro de XRF de um padrão preparado em óleo mineral contendo Al ($40 \mu\text{g g}^{-1}$), Si ($60 \mu\text{g g}^{-1}$) e S ($300 \mu\text{g g}^{-1}$). 61
- Figura 7. A. Curva analítica de Al, utilizando padrões feitos com argila em óleo mineral: $I_{XRF} = (3,9 \times 10^3 \pm 2,1 \times 10^{-4})C + (5,9 \times 10^{-3} \pm 3,2 \times 10^{-3})$; $R^2 = 0,989$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica. 64
- Figura 8. A. Curva analítica de Si, utilizando padrões orgânicos e argila em óleo mineral: $I_{XRF} = (5,9 \times 10^3 \pm 1,2 \times 10^{-4})C + (1,7 \times 10^{-2} \pm 2,7 \times 10^{-2})$; $R^2 = 0,982$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica. 65
- Figura 9. A. Curva analítica de Al, utilizando padrões orgânicos em óleo mineral, sobre substrato sólido: $I_{XRF} = (4,5 \times 10^1 \pm 2,5 \times 10^{-6})C + (1,9 \times 10^{-4} \pm 8,2 \times 10^{-4})$; $R^2 = 0,963$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica.
- Figura 10. A. Curva analítica de Si, utilizando padrões orgânicos em óleo mineral, sobre substrato sólido: $I_{XRF} = (1,3 \times 10^2 \pm 4,7 \times 10^{-6})C - (1,9 \times 10^{-4} \pm 1,1 \times 10^{-4})$; $R^2 = 0,986$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica. 71

Figura 11. A. Curva analítica de V, utilizando padrões orgânicos em óleo mineral, sobre substrato sólido: $I_{XRF} = (1,2 \times 10^3 \pm 1,0 \times 10^{-5})C - (2,7 \times 10^{-3} \pm 2,6 \times 10^{-3})$; $R^2 = 0,999$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica.

72

Figura 12. A. a) Curva analítica de Al, utilizando padrões inorgânicos em meio aquosos com tetraborato de lítio sobre substrato sólido: $I_{XRF} = (2,9 \times 10^3 \pm 6,7 \times 10^{-6})C + (4,7 \times 10^{-5} \pm 1,1 \times 10^{-4})$; $R^2 = 0,996$. b) Curva analítica de Al, utilizando padrões inorgânicos em meio aquoso sobre substrato sólido: $I_{XRF} = (1,2 \times 10^2 \pm 5,4 \times 10^{-5})C - (1,0 \times 10^{-3} \pm 4,0 \times 10^{-4})$; $R^2 = 0,825$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica a.

80

Figura 13. A. a) Curva analítica de Si, utilizando padrões inorgânicos em meio aquosos com tetraborato de lítio sobre substrato sólido: $I_{XRF} = (1,3 \times 10^3 \pm 2,4 \times 10^{-5})C + (4,3 \times 10^{-5} \pm 3,9 \times 10^{-4})$; $R^2 = 0,998$. b) Curva analítica de Si, utilizando padrões inorgânicos em meio aquoso sobre substrato sólido: $I_{XRF} = (1,0 \times 10^3 \pm 1,4 \times 10^{-4})C - (2,3 \times 10^{-6} \pm 7,9 \times 10^{-5})$; $R^2 = 0,807$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica a.

81

Figura 14. A. a) Curva analítica de V, utilizando padrões inorgânicos em meio aquosos com tetraborato de lítio sobre substrato sólido: $I_{XRF} = (1,8 \times 10^4 \pm 3,2 \times 10^{-4})C + (1,7 \times 10^{-2} \pm 1,8 \times 10^{-2})$; $R^2 = 0,998$. b) Curva analítica de V, utilizando padrões inorgânico em meio aquoso sobre substrato sólido: $I_{XRF} = (1,7 \times 10^4 \pm 3,2 \times 10^{-3})C + (2,0 \times 10^{-1} \pm 1,0 \times 10^{-2})$; $R^2 = 0,144$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica.

83

Figura 15. Gráfico Z-Score para diferentes amostras ASTM interlaboratoriais, F61001, F61109, F61005, (Silício: ■, Alumínio: ▲).

88

Lista de Imagens

Imagem 1. Amostra líquida de petróleo na cela.	42
Imagem 2. Carrossel para amostras do espectrômetro de EDXRF.	43
Imagem 3. Alvo com a câmera do espectrômetro de EDXRF.	43
Imagem 4. Amostra de óleo cru na cela.	46
Imagem 5. Amostras de óleo na cela depois de ser submetidas à fusão.	48

Lista de Tabelas

Tabela 1. Resultado das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) medidas por EDXRF no estudo de homogeneização em amostras de óleo mineral com argila.	53
Tabela 2. Medição do sinal de Al e Si por EDXRF em função do tempo após a homogeneização mecânica (10 min) das amostras.	53
Tabela 3. Resultado médio e desvio padrão obtido por EDXRF (com $n=3$) para a amostra de óleo combustível ASTM F61101 (certificado anexo) utilizando a curva analítica com padrões orgânicos em óleo mineral	60
Tabela 4. Resultado médio e desvio padrão obtido por EDXRF ($n=3$) para a amostra de óleo combustível ASTM F61201 (certificado anexo) utilizando a curva analítica com padrões orgânicos em óleo mineral.	60
Tabela 5. Influência do enxofre na determinação de alumínio e silício em um padrão orgânico de Al e Si em óleo mineral.	62
Tabela 6. Resultado médio e desvio padrão obtido por EDXRF ($n=3$) para a amostra de óleo combustível ASTM F61101 (certificado anexo) utilizando a curva analítica com padrões orgânicos enriquecidos com argila.	66
Tabela 7. Resultado médio e desvio padrão obtido por EDXRF ($n=3$) para a amostra de óleo combustível ASTM F61201 (certificado anexo) utilizando a curva analítica com padrões orgânicos enriquecidos com argila.	66
Tabela 8. Resultados obtidos para amostras de óleo combustível ASTM utilizando PF com curvas de sensibilidade com padrões orgânicos em óleo mineral.	67
Tabela 9. Resultado médio e desvio padrão das determinações de Al, Si e V em amostras de óleo da ASTM (certificado anexo) utilizando EDXRF ($n=3$) com deposição em substrato sólido e usando curvas analíticas com padrões orgânicos.	75

Tabela 10. Resultados das determinações de Al, Si e V em amostras de petróleo do sistema Petrobras utilizando EDXRF com deposição em substrato sólido e usando curvas analíticas com padrões orgânicos.	76
Tabela 11. Resultados das determinações de Al, Si e V em amostras de óleo combustível ASTM utilizando EDXRF com deposição em substrato sólido e usando parâmetros fundamentais com padrões orgânicos.	77
Tabela 12. Resultado médio e desvio padrão das determinações de Al, Si e V em amostras de óleo combustível da ASTM (certificado anexo) utilizando EDXRF (n=4) com deposição de amostras submetidas a fusão e solução depositada em substrato sólido. Curva analítica assemelhada com adição de tetraborato de lítio.	84
Tabela 13. Resultado médio e desvio padrão das determinações de Al, Si e V em amostras de petróleo do sistema Petrobras utilizando EDXRF com deposição de solução de amostra, após fusão, em substrato sólido e usando curvas analíticas com padrões inorgânicos, em solução contendo tetraborato de lítio, depositadas em substrato.	85
Tabela 14. Erro relativo das amostras ASTM interlaboratoriais.	88

Lista de abreviaturas

ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
BSW	Água Livre e Sedimento - <i>Basic Sediment and Water</i>
DPR	Desvio Padrão Relativo
EDXRF	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - <i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy</i>
ETAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica - <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectroscopy</i>
ETAAS-HR-CS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica de Alta Resolução e Fonte Contínua - <i>High Resolution Continuum Source Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização em Chama - <i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i>
ICP OES	Espectrometria de Emissão ótica com Plasma Indutivamente Acoplado - <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
ICP MS	Espectroscopia de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado - <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IP	<i>Institute of Petroleum- Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products</i>
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
WDXRF	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda - <i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy</i>

Esa semilla que crees ínfima,
contiene un árbol,
que contiene un bosque.

Alejandro Jodorowsky

1 Introdução

1.1. Composição do petróleo

O petróleo é uma mistura complexa constituída, na sua maior parte, de hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos, contendo também quantidades menores de compostos nitrogenados, oxigenados e sulfurados. As porcentagens típicas desses principais elementos do petróleo são: carbono (93% - 97%), hidrogênio (10% - 14%), nitrogênio (0,1% - 2%), oxigênio (0,1% - 1,5%) e enxofre (0,5% - 6%). Os hidrocarbonetos normalmente estão presentes como compostos parafínicos (15% - 60%), naftênicos (30% - 60%), aromáticos (3% a 30%), com os asfaltenos perfazendo o restante da composição. Campos petrolíferos em diferentes localizações geográficas têm petróleos brutos com características diversas e, dependendo da percentagem total de cada hidrocarboneto, a coloração e a viscosidade do óleo cru são diferentes.

Além dos elementos representativos citados, há também quantidades traço de metais e de metaloides tanto na forma de compostos metalo-orgânicos quanto de espécies inorgânicas. Dentre os elementos metálicos pode-se destacar vanádio, níquel e ferro (OJEDA, 1993). Apenas para citar um exemplo, a presença destes elementos no petróleo pode ser uma fonte de envenenamento dos catalisadores utilizados no processo de refino, além disso, contribuem na formação de depósitos em sistemas de combustão e equipamento de produção. Portanto a caracterização química quantitativa de contaminantes inorgânicos do petróleo é de grande relevância para o controle de processos de forma a garantir produtos com alta qualidade (OJEDA, 1993).

Vale também ressaltar que os aditivos utilizados nos produtos derivados de petróleo podem conter uma grande variedade de elementos (KORN *et al.*, 2007; DU, 1997), incluindo o silício, advindo da adição do silicone, que é utilizado como antiespumante na etapa de produção do petróleo. De uma maneira geral, mesmo que estas espécies estejam presentes em quantidades baixas, a emissão destes durante os processos de combustão contribui de forma significativa para a poluição ambiental, particularmente em áreas urbanas. Portanto, controlar e monitorar as concentrações de vários elementos em combustíveis e em outros produtos petroquímicos é fundamental para a garantia da qualidade (DOS SANTOS *et al.*, 2006). Por exemplo, as especificações de qualidade de combustíveis impactam diretamente o consumidor por conta de seu efeito direto no funcionamento do motor, no aumento do consumo e nos custos de manutenção de veículos automotores (DIAS, 2010). Nesse contexto, a determinação de certos elementos presentes no petróleo é essencial e deve ser feito desde a etapa de pré-refino até após a utilização, por conta da avaliação dos impactos ambientais decorrente do consumo de petróleo e de seus produtos.

1.2.

Argila e aluminossilicatos

Elementos como alumínio e silício podem estar presentes em quantidades relevantes no petróleo prospectado, sendo principalmente encontrados na forma de aluminossilicatos, que são minerais que contêm alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2). A alumina e a sílica são os dois dos minerais mais abundantes da crosta terrestre e a classe de minerais que os contém é chamada de silicatos de alumínio ou aluminossilicatos (PANSU, 2007). O grupo da caulinita, um importante argilomineral, tem a composição $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, sendo os minerais arranjados em camadas (MELO *et al.*, 2006). Este tipo de material pode também ser incorporado (contaminantes) ao petróleo ao longo do tratamento primário.

As zeólitas, por sua vez, são aluminossilicatos hidratados, possuindo estrutura porosa que pode acomodar cátions, como o Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}

(KIM *et al.*, 2014), que são fracamente ligados à estrutura, podendo ser prontamente substituídos por outros íons. As zeólitas são utilizadas nos processos catalíticos no processamento do petróleo.

Argila é uma rocha (agregado de cristais de um ou mais minerais) constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. Os argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas, isto é, constituídas por camadas contínuas de SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com camadas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (VIEIRA *et al.*, 2007). A maioria dos argilominerais é constituída essencialmente por partículas (cristais) com dimensões geralmente abaixo de $2 \mu\text{m}$, porém, alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões na faixa nanométrica (de 1 a 100 nm). Os aluminossilicatos são muitas vezes considerados como derivados de silicatos, devido à substituição de íons Si^{4+} por íons Al^{3+} , que, devido à diferença de cargas positivas, requerem cátions adicionais, a fim de se atingir a neutralidade elétrica na estrutura.

1.3. Água e sedimentos no petróleo

Os elementos Al e Si contidos no petróleo são determinados indiretamente como sedimentos através do parâmetro denominado BSW (*basic sediment and water*). Esse parâmetro faz parte da especificação técnica de qualidade de água livre presente no petróleo.

O petróleo prospectado está frequentemente associado a sais, água, gás, sedimentos e outros contaminantes. A água produzida com o petróleo bruto, e que contém sais, pode-se encontrar livre ou emulsionada no óleo (FORTUNY *et al.*, 2008). A fração livre é facilmente separada, porém a fração emulsionada requer um processo mais específico para promover a sua separação, sendo que o petróleo que segue para o processamento sempre terá um teor de água residual emulsionado. Esses sais se encontram dissolvidos nas pequenas gotas de água que estão dispersas no petróleo. Considerar a presença de água e sedimentos em petróleo é

de relevante importância porque eles podem trazer dificuldades nas etapas de refino, como por exemplo, a corrosão de equipamentos, o funcionamento irregular da unidade de destilação, bloqueios em trocadores de calor e efeitos adversos sobre a qualidade do produto (SPEIGHT; WILEY, 2002). Vale salientar que a composição química da água livre ou emulsionada, associada ao petróleo, pode variar em função da característica do reservatório, variando inclusive entre zonas de um mesmo campo de petróleo (BRADLEY, 1992) e das condições operacionais de produção, por exemplo, a injeção de água para recuperação de petróleo. A composição química destes varia, mas a maior parte é quase sempre cloreto de sódio, com menores quantidades de cloreto de cálcio e cloreto de magnésio, além de uma fração menor de sulfatos.

1.4.

Um breve comentário sobre alguns métodos de quantificação de Si e Al

A quantificação de elementos metálicos, metalóides e de alguns não-metais em petróleo e derivados é mais frequentemente feita por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) ou, em casos específicos, com atomização eletrotérmica (ETAAS) (DUYCK *et al.*, 2007; KORN *et al.*, 2007)(BETINELLY, 1994) e por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (DUYCK, 2007; KORN de 2007; AMORIN, 2007).

Para os elementos Si e Al existem métodos oficiais adotados por organizações internacionais tal como ASTM D-5184 (*Standard Test Methods for Determination of Aluminum and Silicon in Fuel Oils by Ashing, Fusion, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, and Atomic Absorption Spectrometry*), da ASTM International, que descreve o protocolo para a determinação desses dois elementos em óleos combustíveis, em concentrações entre 5 e 150 mg kg⁻¹ (Al) e de 10 a 250 mg kg⁻¹ (Si) usando as técnicas de FAAS e ICP-OES. Neste protocolo, uma quantidade de amostra deve ser previamente homogeneizada vigorosamente e transferida para cápsula de platina, para ser levada ao

forno mufla para aquecimento em alta temperatura. O resíduo obtido é fundido com uma quantidade determinada de fluoreto de lítio ou de tetraborato de lítio, e a massa resultante é dissolvida em uma solução aquosa de ácido tartárico e de ácido clorídrico. Outros protocolos similares são descritos pelo IP Test Methods do USA Energy Institute: IP 501 (*Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, sodium, calcium, zinc and phosphorus in residual fuel oil by ashing, fusion and inductively coupled plasma emission spectrometry*) e IP 470 (*Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, calcium, zinc and sodium in residual fuel oil by ashing, fusion and atomic absorption spectrometry*).

No contexto dessas determinações de traço de elementos em petróleo, a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) oferece: i) a capacidade de executar determinações multi-elementares, no caso, proporcionando a determinação de Si e Al juntamente com outros elementos; ii) a capacidade de análise qualitativa rápida; iii) potencial para análise quantitativa por abordagens semi-absolutas (NAGATA *et al.* 2001). Além disso, a técnica, idealmente, pode proporcionar análises diretamente nas amostras na sua forma original, ou após tratamento mínimo. No entanto, para resultados precisos em análise quantitativa por XRF, especialmente na técnica por dispersão de energia (EDXRF), são necessárias estratégias para compensar a interferência imposta pelo efeito de matriz por conta da absorção da energia de excitação (fluorescência primária da fonte) ou da fluorescência secundária por outros elementos que compõem a matriz.

A criação de um filme fino de amostra sobre um substrato é uma estratégia para reduzir tal efeito da matriz. O uso de um substrato para suportar o filme fino para análises de XRF tem sido proposto na literatura. YANG *et al.* 2002 desenvolveram um método para a determinação de metais Fe, Cu, Zn, Pb e Cr em óleo usado. Uma pequena quantidade de óleo foi misturada com ácido para dissolver o material proveniente de desgaste físico e colocada sobre um disco de extração em fase sólida C-18, para ser analisados por EDXRF. Os limites de detecção obtidos foram: 5 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Fe), 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Cu), 4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Zn), 2 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Pb) e 4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Cr). Esta

abordagem proporcionou uma superfície homogênea e reprodutível da amostra. Como resultado, o método proporcionou maior precisão e exatidão do que os métodos convencionais. Além disso, as amostras no disco puderam ser armazenadas e re-analisadas posteriormente, pois os sinais resultantes da análise dos discos e as curvas de calibração construídas a partir deles foram estáveis por pelo menos dois meses.

GORDEVA *et al.* 2003 propuseram um método para a pré-concentração de elementos As, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, V and Zn em água potável utilizando filtros de celulose tratados com uma fina camada de parafina, que foram colocados diretamente no equipamento de EDXRF para a análise dos elementos, os limites de detecção obtidos foram de 0,1-4,0 μg do elemento sobre o papel filtro. TEXEIRA *et al.* 2007 também determinaram Fe e Cu em amostras de gasolina. As amostras foram destiladas e resíduos de destilação foram colocados em discos de papel celulose produzindo um filme fino e homogêneo, o limite de detecção para o elemento ferro foi de 10 μgL^{-1} e 15 μgL^{-1} para Cobre.

NAKANO *et al.* 2009 desenvolveram um método para a pré-concentração dos elementos K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb em água mineral utilizando o polímero natural ágar, para logo ser determinados diretamente no equipamento de EDXRF. Os limites de detecção foram 1,4 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para K, 0,26 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Ca, 0,088 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para V, 0,029 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Mn, 0,11 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Fe, 0,016 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Ni, 0,030 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Cu, 0,017 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Zn, 0,20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Cd, e 0,066 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Pb.

MARGUÍ *et al.* 2010 apresentaram, num artigo de revisão, uma visão geral dos métodos de pré-concentração de amostras líquidas em substrato sólido para XRF, usando filtros ou membranas como adsorventes sólidos, que geralmente são materiais orgânicos como celulose, acetato de celulose, nitrocelulose, poliestireno, poliamidas e nylon, os quais são funcionalizadas com moléculas químicas adequadas para permitir a retenção efetiva dos elementos de interesse. Segundo as pesquisas incluídas na mencionada revisão, o processo de pré-concentração melhora o limite de detecção, aumentando a sensibilidade por várias ordens de grandeza, melhora a precisão dos resultados, oferece um elevado grau de

seletividade e diminui a influência da matriz sobre os resultados das medições. Porém, a pré-concentração aumenta o tempo necessário para análises e pode envolver riscos de contaminação e perdas de certas espécies. De um modo geral, os métodos de pré-concentração utilizados em técnicas de espectrometria de raios-X estão agrupados em duas categorias principais: métodos de pré-concentração física (secagem por congelamento, secagem) e métodos de pré-concentração química (co-precipitação, eletrodeposição, extração líquido-líquido, extração líquido-sólido).

Entre outras pesquisas desenvolvidas para a determinação de diferentes elementos em petróleo ou derivados de petróleo, utilizando-se a técnica de EDXRF, pode-se encontrar o método desenvolvido por GAZULLA *et al.* 2013 para a determinação de Al, Ca, Ba, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Si, Ti, V e Zn em derivados de petróleo usando espectrometria XRF dispersivo de comprimento de onda (WDXRF). As amostras foram misturadas com ácido bórico, usado como um aglutinante, e foram prensadas para formar discos. Os valores de LD para a maioria dos elementos foram da ordem de décimos de mg kg^{-1} .

1.5.

Fundamentos da espectrometria de fluorescência de raios-X

A região espectral dos raios-X compreende a faixa de comprimentos de onda que variam da ordem de 10 nm a 0,01 nm (na faixa entre 0,1 e 100 keV). Os raios-X originam de dois processos físicos diferentes. Um deles é pela desaceleração de um feixe de elétrons de alta energia, em tubos de raios-X em que parte ou toda a energia cinética dos elétrons é convertida em raios-X (contínuo de energia de Bremsstrahlung). Esse processo é o que usualmente gera os fótons de raios-X na fonte primária (tubos de raios catódicos) do instrumento. A transição de elétrons entre as camadas mais internas dos átomos também produz raios-X e é a fonte dos raios-X secundários emitidos pela amostra excitada pelos raios-X primários.

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica que se baseia na medição das intensidades (fótons detectados por unidade de tempo) dos raios-X característicos (secundários) emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios-X emitidos pela fonte de radiação (fótons primários) excitam os elementos que constituem a amostra, os quais emitem radiações com energias características de cada um dos elementos em questão, e cujas intensidades, idealmente, deveriam estar diretamente relacionadas com a concentração ou quantidade dos mesmos na amostra (IAEA, 1998).

Quando átomos de um elemento de uma amostra são excitados com fótons de raios-X estes ganham energia e ionizam com a ejeção de elétrons de camadas atômicas mais internas do átomo, formando íons no estado excitado. Elétrons dos níveis atômicos mais externos dos íons excitados sofrem transição para ocupar as vacâncias em níveis mais internos, liberando o excesso de energia, preferencialmente (dependendo de elemento) na forma de fótons de raios-X secundários (PETER, 2010), tornando o sistema mais estável energeticamente. Os fótons de raios-X primários têm a capacidade de penetração na amostra, quando estes incidem com ângulo acima do ângulo crítico de reflexão total. Já os fótons emitidos na forma de raios-X têm energia característica para cada elemento e sua emissão é isotrópica. As energias características dos fótons de raios-X emitidos são proporcionais às diferenças de energia entre dois níveis envolvidos em tais transições, sendo, portanto, características dos átomos que as produziram (JENKINS, 1988).

Tais transições ocorrem num intervalo de 10^{-12} e 10^{-14} s após da criação da vacância. O resultado deste processo numa população de átomos é a geração simultânea de transições, uma série de raios-X, formando um espectro característico para cada elemento. As linhas do espectro de fluorescência de um elemento são agrupadas em séries. Comumente é utilizada a nomenclatura dada por Siegbhan, que consiste em usar o símbolo do elemento químico, o símbolo da série do decaimento de energia (K, L, M, ...) que indica a camada onde se encontra a vaga que

foi preenchida, e uma letra grega (α , β , γ , ...) usualmente com um subscrito indicando a linha particular de cada serie (LOMBARDO, 2012).

No diagrama da Figura 1 são mostradas as linhas da série K, após o átomo é ionizado após a ejeção de um elétron desse primeiro nível quântico principal. A transição de um elétron do nível L até o nível K produz um fóton de radiação K. As séries de linhas L são produzidas quando um elétron é ejetado do segundo nível quântico principal e o decaimento de energia decorre da transição de elétrons de níveis de maior energia para o nível L. O processo é similar para o caso da ejeção de elétrons de outros níveis quânticos, obviamente até o nível eletrônico anterior ao que tem os elétrons de valência. É importante lembrar que a escala de energia faz com que a diferença de energia entre os níveis L e K seja significativamente maior do que aquela entre os níveis M e L e assim por diante. Portanto, as linhas K aparecem em comprimentos de onda mais curtos. É também importante citar que as diferenças de energia entre as transições designadas por α_1 e α_2 , como aquelas entre β_1 e β_2 , são tão pequenas que apenas uma linha é observada mesmo nos espectrômetros com razoável resolução. As diferenças de energia entre os níveis aumentam regularmente com o número atômico por esta razão, a radiação da série K ocorrem com energias maiores para elementos mais pesados. O efeito da carga nuclear do elemento se reflete no aumento do potencial mínimo necessário para excitar átomos destes elementos (FILHO, 1999).

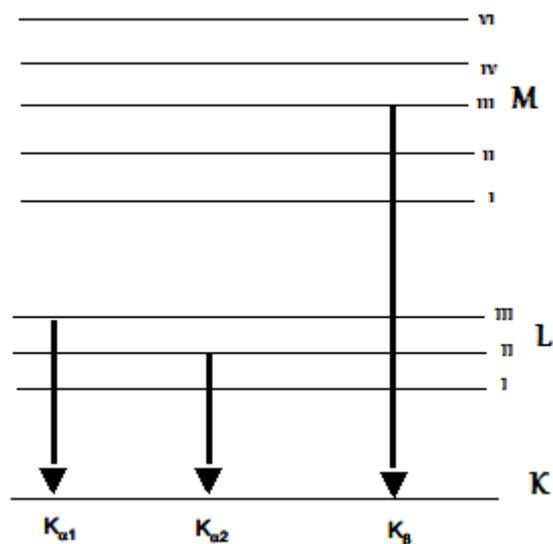


Figura 1. Diagrama parcial de níveis de energia que mostra as transições $K\alpha$ e $K\beta$ produzindo raios-X.

Quando os raios-X incidem na amostra, uma fração é dispersa por espalhamento elástico (Rayleigh) e não elástico (Compton) não sendo absorvidos pelos átomos do analito para gerar a fluorescência característica, o que contribui para a diminuição da fluorescência medida de um elemento químico de interesse. O espalhamento Compton acontece quando um fóton atinge diretamente um elétron numa camada eletrônica superior numa órbita específica, sendo espalhado com direção específica. Nesta colisão ocorre uma troca sutil de energia fazendo com que o fóton espalhado tenha energia levemente inferior ou superior à que ele tinha antes da colisão. Já o espalhamento Rayleigh é observado quando os fótons colidem com elétrons fortemente ligados ao átomo e a energia adquirida é elasticamente (na mesma frequência do fóton incidente) espalhada de forma isotrópica, ou seja, em todas as direções (PETER B., 2010).

1.5.1. Espectrômetro de fluorescência de raios-X

A configuração básica de todos os espectrômetros de fluorescência de raios-X (XRF) consiste em uma fonte de radiação, que é em geral um tubo de raios-X; um compartimento de amostra; um sistema de detecção. O espectro de XRF mostra a intensidade resultante dos raios-X secundários emitidos pelos átomos do analito (geralmente em contagens por segundo) em função da energia característica desses átomos (geralmente em keV). Os tipos de equipamentos disponíveis estão descritos a seguir.

1.5.1.1. Fluorescência de raios-X com dispersão por comprimento de onda

A fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) foi desenvolvida nos meados da década de 1960. No WDXRF usam-se cristais que difratam os raios-X, dependendo do comprimento de onda em ângulos que estão sujeitos a sua energia (Lei de Bragg). Com um arranjo mecânico adequado, a radiação da amostra chega ao detector de forma monocromática. A técnica é baseada na dispersão por comprimento de onda e necessita de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector, aumentando a complexidade do sistema. Os espectrômetros com dispersão de comprimento de onda são constituídos de colimadores, fonte de raios-X, cristal monocromador, detectores, goniômetro e conversor/amplificador de sinal. A função dos cristais é difratar a fluorescência emitida pela amostra. De fato, a difração dos raios-X característicos é a essência da análise química em espectrômetros do tipo WDXRF, pois permite a separação da radiação secundária através do espalhamento em ângulos distintos, permitindo analisar a composição química dos materiais. Os detectores de raios-X têm a função de converter a energia dos fótons emitidos pela amostra em pulsos elétricos (JENKING, 1988). Este sistema, não tem a necessidade de um detector de alta resolução (como os detectores semicondutores), que discrimine os comprimentos de onda ou as energias dos vários fótons de raios-X emitidos

pela amostra. O detector deve ter um baixo tempo morto, e por isso normalmente se utiliza um detector proporcional ou cintilador sólido, e não o detector Geiger-Mueller. (SOUZA, 2012).

1.5.1.2.

Fluorescência de raios-X por dispersão de energia

A fluorescência de raios-X com dispersão de energia (EDXRF) foi desenvolvida posteriormente à introdução do WDXRF, graças à evolução dos detectores semicondutores de silício e germânio, capazes de discriminar raios-X de energias próximas. Com isso, a seleção de radiação incidente não é requerida, simplificando a instrumentação e possibilitando a construção de equipamentos mais compactos (CIENFUEGOS, 2000).

A maioria dos instrumentos de EDXRF consiste somente de duas partes básicas: a fonte de excitação e o sistema de detecção, que geralmente emprega um detector semicondutor de Si(Li) acoplado a sistemas eletrônicos que tem a capacidade de discriminar fótons de energias diferentes (JENKING, 1981). Assim, não há necessidade de rotação síncrona entre o detector e o cristal de difração, e portanto não há partes móveis. Essa técnica analítica é multielementar, sendo o termo “dispersão de energia” dizendo respeito ao modo de detecção simultânea dos raios-X emitidos pela amostra, que é efetuada no detector semicondutor que gera um espectro de intensidade em função da energia.

A intensidade da energia característica emitida pelos componentes da amostra está relacionada com a concentração de cada elemento presente na amostra (PETER, 2010). Nesta técnica pode-se quantificar tipicamente desde alguns $\mu\text{g g}^{-1}$ até a faixa de percentagem. O desenho básico de um espectrômetro do tipo EDXRF é mostrado na Figura 2.

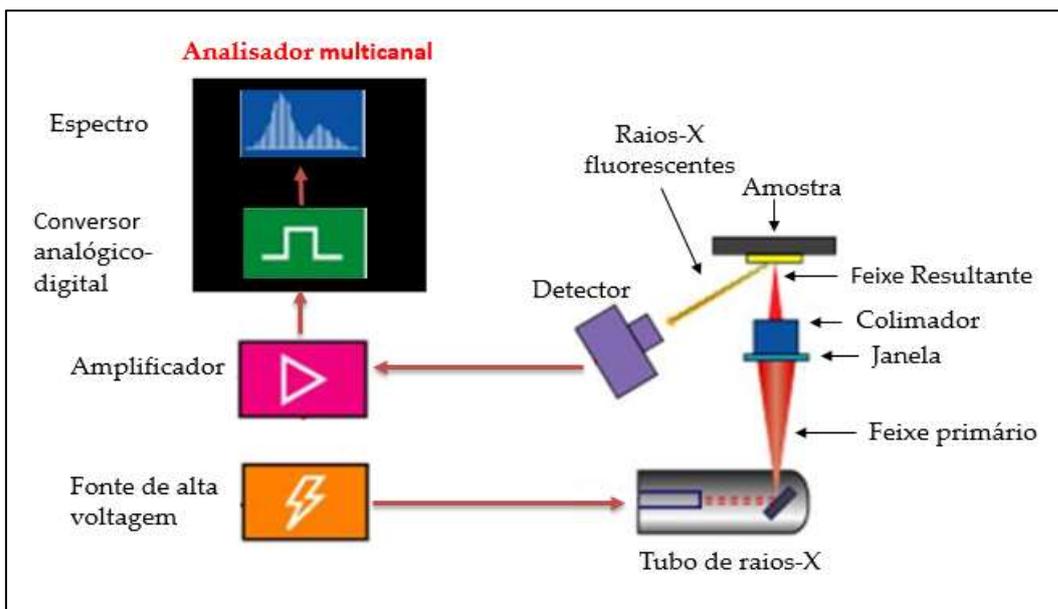


Figura 2. Esquema básico da EDXRF. Adaptado de:

<http://www.thermo.com/com/cda/technology/detail/0,2165,12705,00.html>.

1.5.1.3. Fluorescência de Raios-X com Reflexão Total

A Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF) é uma variante da técnica de EDXRF, em que as diferenças se encontram na configuração do equipamento. No TXRF, o feixe de radiação atinge a amostra com um ângulo de incidência muito pequeno (ângulo crítico de reflexão total) minimizando a sua interação com o substrato. A radiação emitida é detectada perpendicularmente e bem próxima à amostra, maximizando o número de fótons coletados pelo detector. Para isso, a amostra deve estar na forma de um filme depositado sobre um suporte muito limpo e plano, geralmente de quartzo (FILHO, 1999). A grande vantagem da TXRF é a de produzir espectro que não requer correção para interferências de matriz, pois a radiação interroga a superfície do filme fino de amostra (líquida ou em solução usualmente), que devido à diminuta espessura não há ocorrência dos efeitos de absorção de componentes da matriz (JENKING, 1988).

1.5.2. Interferências

Em geral, a técnica de FRX é susceptível a três tipos de interferências (NAGATA *et al.* 2001). A primeira delas é a interferência física da matriz, sendo geralmente provocada pela heterogeneidade física das amostras. Este fenômeno ocorre em amostras sólidas e é acentuado pela diferença na granulação das partículas presentes em amostras em relação aos padrões. A diferença de granulometria (da ordem de micrometros) dificulta a irradiação homogênea, gerando uma área de sombra nas partículas menores, quando estas encontram-se nas proximidades de partículas significativamente maiores. Este tipo de interferência pode ser minimizado por um processo de pulverização da amostra sólida, tornando as partículas menores e mais homogêneas (JENKINS, 1988). No caso das amostras de petróleo, esse tipo de interferência não é esperado mesmo considerando a presença de partículas de aluminossilicatos, que estão presentes em escalas muito pequenas para provocar tal tipo de interferência.

A interferência espectral é a sobreposição total ou parcial de linhas de emissão, em geral, envolvendo a principal linha de emissão do elemento de interesse e outra linha de emissão de outro elemento. No entanto, por causa da relativa simplicidade do espectro de emissão de raios-X e das características do sistema instrumental, os problemas derivados deste tipo de interferência costumam ser pouco comuns. Em geral, a técnica permite a determinação simultânea de misturas bastante complexas difíceis de serem determinadas através de outras técnicas espectroscópicas. Quando este tipo de interferência se manifesta, várias alternativas podem ser utilizadas para contornar os seus efeitos. Dentre as mais importantes destacam-se: i) a escolha de uma linha espectral alternativa; ii) uso processos de separação química das espécies; iii) uso de métodos matemáticos (deconvolução espectral, calibração multivariada, etc) para resolver a interferência quando ela é decorrente de sobreposição parcial (LEYDEN, 1984).

As interferências de matriz são as que ocorrem quando os outros elementos que compõem a matriz da amostra causam fenômenos de diminuição (por conta da absorção) ou de reforço (intensificação) do sinal emitido pelo analito, quando comparado àquele esperado na ausência desses interferentes. Este é um efeito também conhecido como efeito interelemento (JENKINS, 1988).

As interferências de reforço são provocadas por fótons de raios-X secundários emitidos por outros componentes da amostra e que são reabsorvidos, provocando a excitação no seu percurso na amostra, de outros átomos de analito presentes. Esse processo provoca um reforço da radiação característica detectada, impondo erro sistemático nas quantificações. O conhecimento prévio da composição média da matriz ajuda a selecionar parâmetros de correção de interferência e facilita a previsão de interferências para sua correção por métodos matemáticos apropriados. Um exemplo disso é o uso de parâmetros fundamentais (PF) (SHERMAN, 1955).

Na amostra, a quantidade de radiação absorvida por cada espécie interferente é uma função da capacidade particular de cada elemento, representada pelo respectivo coeficiente de absorção mássico. O efeito de absorção pode se manifestar de duas maneiras, denominadas primária e secundária. A absorção primária é decorrente da absorção de fótons provenientes da fonte primária, por todos os elementos que compõem a matriz amostral. Assim, a distribuição da intensidade em função do comprimento de onda dos fótons disponíveis para a excitação do elemento de interesse pode ser modificada pela competição com outros elementos presentes na matriz. Obviamente que, em função da significativa absorção por parte de outras espécies da matriz, a radiação disponível para excitar o analito de interesse é menor que o do contínuo fornecido originalmente pela fonte primária (JENKINS, 1988). Já o efeito de absorção secundária está relacionado com a absorção da radiação característica emitida pelo elemento de interesse, por parte de outros elementos presentes na matriz. Neste caso é possível que grande parte da emissão da espécie de

interesse seja absorvida, podendo inviabilizar a determinação (NAGATA, et al. 2001).

1.5.3. Análises quantitativas por XRF

A fim de permitir determinações quantitativas usando EDXRF, na maioria dos casos são utilizadas duas estratégias: i) utilizando a interpolação de fluorescência do analito numa curva analítica ou ii) usando o método de parâmetros fundamentais.

O uso da curva analítica é factível quando a matriz dos padrões de calibração é similar à composição da matriz da amostra (ajuste de matriz). Em tal forma, as interferências impostas pela amostra são compensadas nos padrões de calibração. Para amostras de petróleo bruto, o uso de óleo mineral, na maioria dos casos, fornece um bom assemelhamento de matriz. A fim de melhorar a sensibilidade da resposta analítica pode-se incluir os valores de percentagem de elementos principais (C, H, N, O e S) para realizar a correção do sinal (abordagem matemática disponível no software do instrumento). Esta é uma correção importante, especialmente para elementos com baixos rendimentos quânticos como os elementos leves. Desse modo, a interpolação do sinal produz resultados com menor possibilidade de erro sistemático (MARKOWICZ, 2011, Doyle *et al.*, 2012).

A quantificação utilizando o método de PF se assemelha à quantificação absoluta, dado que esta abordagem relaciona diretamente a quantidade de analito da amostra com o sinal analítico medido (BERTIN, 1970). A metodologia de PF permite calcular a composição analítica de uma amostra, a partir da medida de intensidade da linha de emissão do analito e dos valores tabelados de três parâmetros fundamentais: distribuição espectral primária (fonte), coeficiente de absorção (fotoelétrico e de massa), e rendimento de fluorescência. O coeficiente de absorção (μ) é uma constante que relaciona a perda de intensidade de fluorescência quando a radiação atravessa uma amostra, dividido pela espessura da mesma. No entanto, o coeficiente de absorção de massa (μ_m) que é uma

função de μ dividido pela densidade do material (elemento), é uma constante mais útil (JENKINS, 1999). As aplicações destes métodos envolvem dois passos: calibração e análise. O primeiro passo é baseado nas medições de amostras do elemento puro para calcular as intensidades relativas para cada analito. Usando o cálculo iterativo no segundo passo, que envolve a comparação dos resultados teóricos com os dados experimentais, as concentrações dos elementos são encontradas. Os principais problemas da aplicação dos métodos de PF são a avaliação da primeira estimativa da composição e a necessidade para normalizar as concentrações para 100% (o que é evidentemente impossível quando os elementos muito leves, como C, N, O estão presentes numa amostra) (MARKOWICZ, 2011).

Na prática, vários métodos de PF (com base em algoritmos matemáticos específicos) estão disponíveis e são incorporados no software dos espectrômetros XRF, e normalmente desconsideram a radiação dispersiva. Como o controle absoluto sobre todos os parâmetros indicados é geralmente impossível, para obter um método mais confiável, deve-se ter uma boa informação sobre a composição da matriz da amostra (EWING, 1972; BIRKS, 1969).

2 **Objetivos**

2.1. **Objetivo geral**

A proposta do trabalho foi desenvolver um método para determinação de silício e alumínio em petróleo por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia.

2.2. **Objetivos específicos**

- ✓ Identificar os pontos críticos para o desenvolvimento de um método analítico por fluorescência de raio-X por dispersão de energia, para quantificação de silício e alumínio em petróleo.
- ✓ Validar o método analítico desenvolvido, incluindo a comparação dos resultados com os obtidos por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

3 Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Os seguintes padrões inorgânicos, em meio aquoso, foram usados: alumínio (referência ICP-01N-10X-1); silício (referência ICP-52W-10X-1); enxofre (referência ICP-56W-10W-1); vanádio (referência ICP-67N-10X-1) todos da Accustandard (EUA). O padrão de argila branca, utilizado para simular os aluminossilicatos, foi obtido do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A (Brasil) - Divisão de Química e Engenharia Química, Centro de Padrões Analíticos. Os padrões orgânicos dos analitos foram: alumínio (referência WN-75-CST-01-5X); silício (referência WM-75CST-52-5X); enxofre (referência SWMO-500X-100ML); vanádio (referência WM-75CST-67-5X), todos da Accustard.

A água ultrapura (resistividade mínima de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ usada) para preparo das soluções foi obtida de um ultra purificador de água da marca Millipore (EUA), modelo Mili-Q A10 Gradiente. O tetraborato de lítio foi obtido da Merck (Alemanha) e o ácido nítrico P.A. foi da Vetec (Brasil) e o óleo mineral da Sigma Aldrich (EUA).

Amostras de óleo combustível F61009, F61201, F61001, F61109, F61005 e F61101, todos de programas de proficiência da ASTM International (EUA) foram utilizados nesse estudo. Também foram utilizadas amostras de petróleo fornecidas pela Petrobras, codificadas internamente da seguinte maneira: Pétroleo-10, Pétroleo-20, Pétroleo-30, Pétroleo-40, Pétroleo-50, Pétroleo-80.

O papel filtro tipo Whatman Número 41 (W41), utilizado como substrato de celulose no método por EDXRF, foi obtido da Whatman (Reino Unido). As capsulas de platina, usadas para o processo de fusão da amostra, foram obtidas da Heures (EUA). O filme de polipropileno ($5 \mu\text{m}$

de espessura) e células de polietileno (31 mm de diâmetro), utilizadas foram da Spex (EUA).

3.2. Instrumentação

As determinações foram realizadas num espectrômetro de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) da marca Shimadzu (Japão), modelo EDX 800HS, com tubo de Rh (fonte) e detector semicondutor de Si(Li). A determinação elementar (de C, H e N) nas amostras foi realizada em um analisador elementar Flash EA 1112 (Thermo Electron Co). Para a análise de oxigênio foi usado Flash EA 1110 (Thermo Electron Co). As determinações de Si, Al, S e V nas amostras fundidas, depois solubilizadas em água, foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica de fonte contínua de alta resolução, modelo Contra 300 (Analytik Jena, Alemanha), com atomização em chama de C_2H_2/N_2O .

A homogeneização das amostras foi realizada com auxílio de um dispersor Ultra Turrax IKA T18 (Alemanha). Quando as amostras não eram fluidas o suficiente para a homogeneização, as mesmas eram aquecidas a 60°C em estufa para ficarem mais fluidas, e então homogeneizadas e utilizadas. A pipeta de deslocamento positivo (AutoRep E, Mettler-Toledo, USA) foi usada para adicionar os padrões/amostras sobre o substrato sólido.

3.3. Procedimentos

3.3.1. Simulação da presença de Al e Si em petróleo

Para simular a presença de aluminossilicatos no petróleo, utilizou-se amostras certificadas de argila, finamente pulverizadas. Essas amostras foram adicionadas ao óleo mineral e às amostras de petróleo, em quantidades conhecidas. Em seguida, a mistura foi homogeneizada (ver seção 3.3.1.1.). Tanto o óleo mineral quanto a amostra de petróleo foram

previamente analisados para verificar se havia quantidades detectáveis dos elementos de interesse.

3.3.1.1. Homogeneização

Os testes para verificar o grau de homogeneização das amostras de óleo fortificadas com aluminossilicato foram feitos como descrito a seguir:

- Amostras que não foram homogeneizadas tiveram alíquotas coletadas do topo, meio e fundo do frasco, com auxílio de uma pipeta, e colocadas em celas apropriadas para determinação por EDXRF.

- Amostras que foram submetidas a uma homogeneização manual e vigorosa durante 20 min tiveram alíquotas coletadas, com uma pipeta, do topo, do meio e do fundo do frasco e colocadas em celas apropriadas para determinação por EDXRF em função do tempo.

- Amostras que foram submetidas a uma homogeneização mecânica, a 1300 rpm, com um homogeneizador tipo ultra-Turrax por 10 min tiveram alíquotas coletadas, com uma pipeta, do topo, do meio e do fundo do frasco e colocadas em celas apropriadas para determinação por EDXRF em função do tempo.

Após a determinação da melhor forma de homogeneização das amostras foi necessário avaliar por quanto tempo as amostras permaneceriam homogêneas e, para isso, as amostras foram homogeneizadas com o ultra-Turrax a 1300 rpm durante 10 min. Ao final, uma alíquota do fundo foi retirada do frasco da amostra e colocada numa cela para a primeira medição no EDXRF. Após essa medição, a mesma cela foi deixada no aparelho e utilizada para medições posteriores. Esses testes foram realizados para as seguintes amostras: i) amostras do sistema Petrobras, que apresentaram alguma concentração de Al e Si (aluminossilicatos) nas determinações realizadas por FAAS, elementos estes, provavelmente presentes na forma de micropartículas sólidas; ii) óleos que não apresentaram presença detectável de Al e Si pelo método

de FAAS, e os mesmos foram adicionados através de material certificado de argila.

3.3.2.

Preparo de amostra para determinação de Si e Al por FAAS

A decomposição de amostra para determinação de Si e Al em óleo consistiu em pesar uma massa de amostra (aproximadamente 12 g), previamente homogeneizada, e colocada numa cápsula de platina limpa e aquecida em forno mufla a uma temperatura de $550 \pm 25^\circ\text{C}$, para carbonizar o material orgânico, por um período de 2 h. O resíduo obtido foi misturado com 0,6 g de tetraborato de lítio e recolocado no forno mufla, a uma temperatura de 1000°C , para se completar a fusão. Ao final, após resfriamento em dessecador, 10 mL de água Milli-Q e 2,5 mL de HNO_3 , foram adicionados com aquecimento e agitação até que o resíduo se dissolvesse completamente. A solução obtida foi colocada num tubo de centrífuga de polipropileno, com capacidade para 50 mL.

3.3.3.

Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica com atomização em chama foi usada como a técnica comparativa. Curvas analíticas para cada elemento (utilizando padrões aquosos) foram preparadas. Para o silício, para cada 10 mL de solução foi adicionado 500 μL de cloreto de potássio para supressão de ionização. A determinação de Si foi feita em 251,61 nm com vazão de gases da chama de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ de 280 L h^{-1} . Para a determinação de Al não foi necessária a utilização do supressor, trabalhando-se no comprimento de onda de 396,15 nm e vazão de gases da chama de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ de 270 L h^{-1} .

3.3.4. Análise Elementar por CHNO

Com o propósito de se corrigir o efeito de matriz nas determinações por EDXRX, a análise para se determinar as quantidades típicas de C, H, N e O nos óleos foi realizada de modo a se introduzir os valores no modelo de calibração do método. Essas quantidades foram obtidas por análise elementar que foram feitas sob atmosfera de He (140 mL min^{-1}) utilizando um detector de condutividade térmica, temperatura do forno a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (para C, H, N e S) e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (para O) e temperatura da coluna de 60°C . Para a determinação de C, H e N e S, as amostras foram introduzidas em cápsulas de estanho. A calibração foi realizada usando quatro padrões, listados a seguir: 2,5-Bis(5-tert-butil-2-benzoxazolil)tiofeno (BBTO) (6,51% N; 75,52% C; 6,09% H; 7,44% S), sulfanilamida (16,26% N; 41,85% C; 4,68% H; 18,62 S), cistina (11,66% N; 29,99% C; 13,43% H; 3,42% S) e um padrão de óleo lubrificante (1,29% N; 81,00% C; 13,43% H; 3,42% S). A metionina (9,39% N; 40,25% C; 7,43% H; 21,49% S) foi usada como padrão de verificação. Para oxigênio as amostras foram colocadas em cápsulas de platina. A calibração foi realizada usando quatro padrões, listados a seguir: 2,5-Bis(5-tert-butil-2-benzoxazolil)tiofeno (BBTO) (7,43% O), sulfanilamida (18,58% O) e cistina (26,63% O). A metionina (21,45% O) foi usada como padrão de verificação.

3.3.5. Análise por espectrometria de fluorescência de raios-X em amostras líquidas e amostras sobre substrato sólido

As condições instrumentais para as determinações por espectrometria de EDXRF foram: 100 s tempo de irradiação; colimador de 10 mm; 100 μA de corrente elétrica e diferença de potencial 50 kV para V e 15 kV para Al, Si e S; fonte de raios-X operando com 100 mA. As linhas analíticas $K\alpha$, em keV, foram: 1,487 para Al, 1,740 para Si, 2,308 para S e 4,950 para V. A determinação dos elementos foi feita em vácuo para amostras sobre substrato sólido. Para amostras na forma líquida foi usada uma atmosfera de hélio.

Quando diretamente analisadas (forma líquida), as amostras de petróleo foram previamente homogeneizadas com o ultra-turrax (1300 rpm durante 10 min). Uma quantidade de aproximadamente 3 mL de cada amostra foi recolhida com a pipeta de deslocamento positivo, transferida à cela de polietileno e fechada com um filme de polipropileno (Imagem 1), sendo, em seguida, colocada no carrrossel de amostras do equipamento, para a determinação dos elementos de interesse. Após colocar as celas no carrrossel de amostras do equipamento (Imagem 2), a câmera (Imagem 3) foi usada para ajustar o feixe de raios-X no centro da amostra.

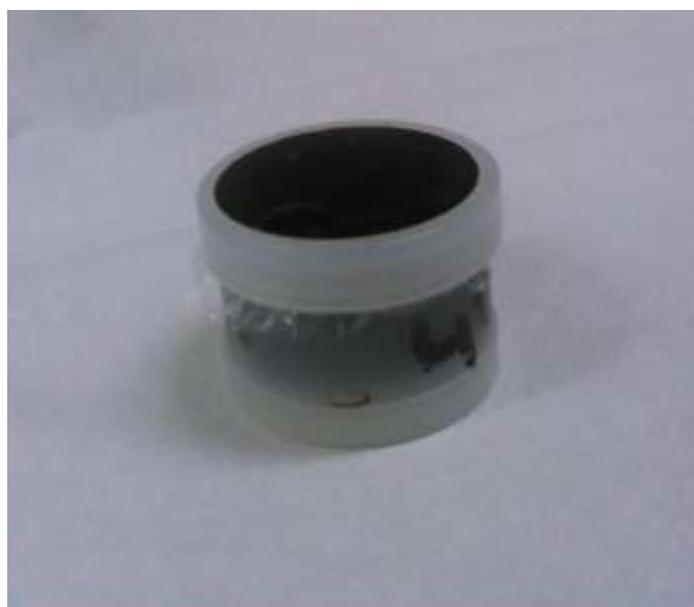


Imagem 1. Amostra líquida de petróleo na cela.



Imagem 2. Carrossel para amostras do espectrômetro de EDXRF.



Imagem 3. Alvo com a câmera do espectrômetro de EDXRF.

Todos os métodos nessa dissertação foram realizados utilizando: i) curva analítica – em que se mede a intensidade de cada padrão para construir a curva analítica na qual se interpola o valor medido da amostra; ii) parâmetros fundamentais, disponível no *software* do equipamento, baseado no modelo de Shiraiwa e Fujino (Shiraiwa and Fujino, 1966), o qual é derivado da equação fundamental de Sherman. Neste modelo mede-se a fluorescência dos analitos que se encontram na amostra de matriz com composição conhecida, considerando a fluorescência primária e secundária, sem considerar a contribuição da radiação espalhada (Van Grieken, 2002 e Sitko *et al.*, 2012). Uma curva de intensidade teórica em função da intensidade medida é feita para averiguar a validade do modelo (curva de sensibilidade). No caso de parâmetros fundamentais, pode-se utilizar apenas um padrão até vários padrões para preparar a curva de sensibilidade, desde que tenham composição conhecida e que a concentração seja próxima da concentração a ser determinada.

3.3.5.1.

Curvas analíticas com padrões orgânicos em óleo mineral

Curvas analíticas foram preparadas com quantidades apropriadas de padrões orgânicos para os elementos S, V, Al e Si em um tubo de polipropileno, para, em seguida adicionar óleo mineral até a massa final de 10,00 g. As curvas foram preparadas na faixa de concentração de 0 a 80 mg kg⁻¹ para o elemento Al, de 0 a 250 mg kg⁻¹ para o Si e numa faixa de 0 a 500 mg kg⁻¹ para os elementos S e V. Após homogeneização, cada padrão foi coletado com pipeta de deslocamento positivo (aproximadamente 3 mL) e colocado diretamente em celas de polietileno, que foram fechadas com um filme de polipropileno. As celas foram colocadas no carrossel do equipamento para medição. As curvas analíticas foram construídas utilizando cinco réplicas de cada padrão.

3.3.5.2.

Curvas analítica com padrões orgânicos e argila em óleo mineral

Curvas analíticas foram preparadas com quantidades apropriadas de padrões orgânicos para os elementos S e V, e com adição de quantidades apropriadas de argila branca para os elementos Al e Si em um tubo de polipropileno, para, em seguida adicionar óleo mineral até a massa final de 10,00 g. As curvas foram preparadas na faixa de concentração de 0 a 100 mg kg⁻¹ para os elementos Al e Si e numa faixa de 0 a 500 mg kg⁻¹ para os elementos S e V. Após homogeneização, cada padrão foi coletado com pipeta de deslocamento positivo (aproximadamente 3 mL) e transferido diretamente em celas de polietileno, que foram fechadas com um filme de polipropileno. As celas foram colocadas no carrossel do equipamento para medição. As curvas analíticas foram obtidas utilizando cinco réplicas de cada padrão.

3.3.6.

Análise por fluorescência de raios-X utilizando o substrato sólido de celulose

As análises por EDXRF foram também realizadas após a adição de amostras na superfície de um substrato sólido (papel de filtro W41), de tal forma a se ter um filme fino, reduzindo o efeito de matriz no resultado analítico. Além disso, o substrato poderia garantir a homogeneidade em longo prazo da amostra após a deposição no substrato.

No caso das amostras de óleo sem tratamento prévio, 500 µL de cada amostra, previamente homogeneizada, foi transferida para tubos Eppendorf, usando uma pipeta de deslocamento positivo. Um volume de 500 µL de tolueno foi adicionado e misturado vigorosamente (agitação manual) com a amostra, de modo a se obter um material homogêneo e com maior fluidez. Desta solução, retirou-se uma alíquota de 10 µL, com o auxílio de uma micropipeta, que foi depositada no centro de um papel W41 com 10 mm de diâmetro, o mesmo tamanho da abertura do colimador de tal forma a permitir que toda a superfície do filme de amostra fosse irradiada pelo feixe de raios-X. O volume de amostra foi escolhido para permitir que

o líquido preenchesse toda a área superficial do papel de filtro de modo uniforme, evitando que a amostra ultrapassasse os limites do papel. Desta maneira garantiu-se que toda amostra ficasse retida no substrato. Depois de seco na estufa, a 50 °C (30 min), o substrato foi colocado entre duas folhas de filme de polietileno e preso à cela de polietileno e colocadas no carrossel do instrumento para realizar as determinações.

No caso das amostras de óleo que foram previamente submetidas ao processo de fusão com tetraborato de lítio, 12 alíquotas de 10 μL da solução da amostra líquida (após fusão) foram transferidas, com uma micropipeta, para o centro dos discos de papel de filtro W41. Cada alíquota foi adicionada após 20 s da adição da alíquota anterior, de tal forma a permitir que a solução previamente colocada fosse absorvida pelo substrato. Após a adição das alíquotas (120 μL no total), o substrato foi seco em estufa (30 min a 50 °C) antes de ser acomodado entre duas folhas de filme de polipropileno. Em seguida, o “sanduiche” filme-substrato (Imagem 4) foi colocado na célula de polietileno e, em seguida, no carrossel do instrumento.



Imagem 4. Amostra de óleo cru na cela.

3.3.6.1.

Curvas de sensibilidade com padrões orgânicos em óleo mineral utilizando substrato sólido de celulose

As curvas analíticas em substrato sólido foram feitas adicionando quantidades apropriadas de padrões orgânicos dos elementos V, S, Si e Al num tubo Eppendorf, seguido de 500 μL de óleo mineral (medido em pipeta de deslocamento positivo). Em seguida, adicionou-se 500 μL de tolueno para, em seguida, homogeneizar a mistura com agitação manual vigorosa. Da mistura (o padrão), retirou-se uma alíquota de 10 μL , depositando esse volume no centro do papel W41. Os substratos com os padrões foram secos em estufa (30 min a 50 °C) antes de serem colocados entre duas folhas de filme de polietileno. Esse sanduiche de filme-substrato foi preso à cela de polietileno e colocado no carrossel do equipamento para se fazer as determinações. As curvas de sensibilidade utilizando parâmetros fundamentais foram montadas utilizando cinco réplicas de cada padrão.

3.3.6.2.

Curva analítica com padrões inorgânicos em tetraborato de lítio utilizando substrato sólido de celulose

As curvas analíticas usadas para a determinação dos elementos de interesse nas amostras submetidas a fusão com tetraborato de lítio (ver seção 3.3.7) foram preparadas com padrões inorgânicos aquosos. Quantidades apropriadas para cada padrão foram misturadas com solução de tetraborato de lítio. A concentração aproximada da solução foi 7 mol L^{-1} , sendo preparada 1,2 g tetraborato de lítio e 5 mL de ácido nítrico concentrado, avolumando-se a solução para 100 mL com água ultrapura.

A solução padrão teve o pH ajustado com adição de ácido nítrico de tal forma a se obter soluções que tivessem o pH próximo ao das soluções das amostras de óleo submetidas à fusão. Um total de 12 alíquotas da solução, de 10 μL cada, foram adicionadas ao substrato, sendo que cada alíquota foi adicionada após 20 s da adição da alíquota anterior, de tal forma a permitir que a solução previamente colocada fosse absorvida pelo substrato. Após a adição das alíquotas (120 μL no total), o substrato foi

seco em estufa (30 min a 50 °C) antes de ser acomodado entre duas folhas de filme de polipropileno. Em seguida, o “sanduiche” filme-substrato (Imagem 5) foi colocado na célula de polietileno e, em seguida, no carrossel do instrumento. As curvas analíticas foram montadas utilizando cinco réplicas de cada padrão.



Imagem 5. Amostras de óleo na cela depois de ser submetidas à fusão.

3.3.7. Fusão das amostras

Em uma cápsula de platina foram pesados 12 g de amostra de petróleo previamente homogeneizada. Adicionou-se 3 mL de ácido sulfúrico e misturando-se suavemente o ácido com a amostra. A cápsula foi coberta com papel de filtro dobrado em forma de cone, com uma pequena abertura na extremidade, de modo a impedir que a amostra fosse projetada para fora da cápsula durante o aquecimento. A cápsula foi lentamente aquecida numa placa de aquecimento até quase secura. Quando a amostra atingiu esse estágio, ela foi queimada num bico de Meeker até a eliminação total de fumos e remoção parcial da matéria orgânica. Após resfriada, a amostra foi colocada no forno mufla a 550 °C ± 25 °C até a queima da matéria orgânica (cerca de 8 h). Após retirada do forno e acomodação num dessecador, até que a temperatura ambiente

fosse atingida, adicionou-se 0,6 g de tetraborato de lítio ao resíduo na cápsula, que foi recolocada no forno mufla, pré-aquecido a 1000 °C. A cápsula foi deixada sob aquecimento até a fusão completa das cinzas (cerca de 2 h). Após o esfriamento, adicionou-se à capsula 10 mL de água ultrapura e 2,5 mL de ácido nítrico concentrado. Essa mistura foi aquecida numa placa de aquecimento sob agitação mecânica. A temperatura foi elevada gradualmente até a dissolução total dos resíduos. Em seguida a solução foi transferida para um tubo de centrifuga e seu volume completado para 50,00 mL com água ultrapura.

4 Resultados e Discussão

No presente capítulo os diferentes métodos desenvolvidos para a determinação de silício e alumínio em petróleo por EDXRF são apresentados. No primeiro item (4.1) são mostrados os resultados do para garantir a homogeneidade das amostras de petróleo. No item 4.2 são apresentados três estudos diferentes para a determinação dos elementos Si e Al nas amostras líquidas: i) Metodologia utilizando padrões orgânicos em óleo mineral (4.2.1); Metodologia utilizando padrões orgânicos e argila em óleo mineral (4.2.2); Metodologia usando parâmetros fundamentais (4.2.3).

Posteriormente, no item 4.3 descreve-se o uso de substrato de celulose para desenvolver: Metodologia com depósito de padrões orgânicos em óleo mineral para curvas analíticas na análise de amostras de petróleo (4.3.1); Metodologia com depósito de padrões orgânicos em óleo mineral com a aplicação de parâmetros fundamentais na análise de amostras de petróleo (4.3.2); Metodologia com depósito de padrões inorgânicos em tetraborato de lítio para a criação de curvas analíticas na análise de amostras submetidas à fusão química (4.3.3).

Finalmente, no item 4.4 são apresentadas as características de desempenho do método que se mostrou mais adequado para a determinação de Si e Al em óleo cru por EDXRF.

4.1. Teste de homogeneidade das amostras

As presenças de Si e Al se dão, principalmente, por conta dos aluminossilicatos que fazem parte do BSW do óleo. Assim, num primeiro momento, pensou-se em preparar padrões analíticos usando alíquotas de argilas, com valores certificados pelo IPT, dispersas em óleo mineral para se obter um assemelhamento tanto de matriz como de forma química do analito em relação ao que se espera na amostra.

Os resultados para amostras com adição de argila em óleo mineral são apresentados na Tabela 1. Notou-se claramente que quando a amostra fortificada ainda não tinha sido apropriadamente homogeneizada, ou seja, apenas misturada manualmente por um curto período de tempo, a maior parte dos sólidos ficou no fundo (ocasionando fracionamento) visto que a intensidade nessa porção de amostra foi bem alta tanto para ambos os elementos em relação às amostragens feitas no topo e no meio do frasco da amostra.

Pode-se verificar que a homogeneização da amostra tanto por agitação manual (20 min) quanto por agitação mecânica (por 10 min com o agitador do tipo Ultra-turrax) produziram resultados mais homogêneos. A agitação mecânica, em especial, pareceu ser a mais eficiente, como pode ser avaliado pelo menor valor de desvio padrão relativo alcançado. Isso garantiu que topo, meio e fundo dos frascos de amostra tivessem quantidades equivalentes dos analitos, permitindo a retirada de alíquota de qualquer local do frasco de amostra para realização das análises.

Testes para avaliar a estabilidade da dispersão de argila no óleo, após a homogeneização mecânica, foram realizados com medições dos sinais de Al e Si nos óleos amostrados no fundo do frasco. As amostras foram colocadas diretamente na cela do instrumento e as medições feitas em intervalos de tempo definidos de modo a se avaliar se havia variação significativa das concentrações de analito no intervalo do estudo. O teste envolveu amostras de petróleo do sistema Petrobras que apresentaram algum conteúdo detectável de Al e Si, muito provavelmente como aluminossilicatos, e um petróleo do sistema Petrobras que não tinha

quantidades detectáveis (por EDXRF) de Al e Si e que por isso foi fortificado com argila. Cabe ressaltar que todas as amostras utilizadas em cada um destes testes descritos acima (Tabela 1 e Tabela 2) são amostras diferentes.

Os resultados da Tabela 2 indicaram que para Si, tanto na amostra original quanto para a amostra fortificada, um aumento sistemático da concentração medida desse analito foi detectado (aumentos de 83% para a amostra original e de 49% para a amostra fortificada, ao longo de quase 60 min). Esse resultado indicou que existiu um fracionamento do silício na amostra com rápida deposição do material no fundo da cela, o que provocou o aumento de sinal medido. Mesmo considerando apenas 8 min de intervalo, esse aumento já era da ordem de 17% e 9% respectivamente para os petróleos original e fortificado.

No caso do Al, um claro perfil de aumento de sinal também foi observado na amostra original (uma taxa menor de crescimento, provavelmente por conta da menor quantidade de Al em relação ao Si, comum nas amostras utilizadas no trabalho). No entanto, para as amostras de petróleo fortificado, o resultado não foi conclusivo por conta de uma variação aleatória da concentração medida até sua estabilização a partir de 40 min. Tal resultado não seguiu a tendência esperada em relação aos outros experimentos.

Sendo assim, concluiu-se que para se realizar as análises diretamente nas amostras é requerido que as medições sejam feitas logo após a homogeneização das amostras.

Tabela 1. Resultado das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) medidas por EDXRF no estudo de homogeneização em amostras de óleo mineral com argila.

	Não homogeneizada		Homogeneização manual (20 min)		Homogeneização mecânica com agitador Ultra-Turrax (10 min)	
	Al	Si	Al	Si	Al	Si
	($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)
Topo	231	141	22311	14508	17444	11220
Meio	311	181	24812	15963	17038	10930
Fundo	13271	8370	27257	17387	17037	10620
%DPR	163,0	163,6	10,0	9,0	1,4	2,7

Tabela 2. Medição do sinal de Al e Si por EDXRF em função do tempo após a homogeneização mecânica (10 min) das amostras.

Amostra	Elemento	Intensidade medida (cps) em relação ao tempo (minutos)						
		t=0	t=8	t=16	t=24	t=32	t=40	t=48
Petróleo original (aluminossilicato original)	Al	0,0097	0,0099	0,0102	0,0123	0,0126	0,0110	0,0138
	Si	0,0161	0,0188	0,0248	0,0293	0,0319	0,0290	0,0295
Petróleo fortificado (Argila)	Al	0,0063	0,0031	0,0041	0,0027	0,0047	0,0047	0,0045
	Si	0,0113	0,0123	0,0128	0,0153	0,0156	0,0169	0,0168

4.2.

Resposta analítica por EDXRF em amostras líquidas

Nesta etapa do estudo foram feitas curvas analíticas usando: i) padrões orgânicos de alumínio e silício em óleo mineral e ii) argila dispersa em óleo mineral para simular a forma como se encontra o silício e alumínio no petróleo (aluminossilicato). A abordagem usando método de parâmetros fundamentais (PF) também foi testada já que a literatura recente mostra uma diversificada aplicação do PF na análise de matrizes complexas por XRF. O método de PF, além de constituir uma boa alternativa para contornar o problema advindo da absorção de constituintes maiores da matriz da amostra, permite, na maioria dos casos, minimizar significativamente as interferências de reforço (JENKINS, 1988). Vale salientar que curvas com vanádio também foram feitas e mostradas para comparação de desempenho em relação às curvas de Si e Al, pois para V, a experiência laboratorial indica que seus sinais se comportam muito bem quando medidos de amostras de petróleo. Os valores de S (também foram determinados por XRF) e são reportados como dado adicional nas determinações analíticas nos óleos da ASTM por conta da proximidade da linha K_{α} desse elemento (2,308 keV) com a do Si (1,740 keV).

A seguir são apresentadas as diferentes curvas analíticas e a curva de PF obtidas com as metodologias mencionadas. Vale ressaltar que para todas essas curvas, as determinações foram realizadas homogeneizando cada um dos padrões e realizando a determinação logo em seguida. Para se compensar o efeito imposto pelos coeficientes de absorção dos componentes principais das amostras de petróleo no sinal dos analitos, valores percentuais típicos do petróleo (valores percentuais médios de C, H, N e O, obtidos pela análise elementar de amostras de Ensaio de Proficiência da ASTM) foram inseridos no modelo de resposta do instrumento. Os valores percentuais médios obtidos pela análise elementar, para as amostras de Ensaio de Proficiência da ASTM foram: H (10,50%), N (0,36%) e O (1,50%). O valor para C (87,64%) foi obtido por diferença, considerando a presença majoritária desses quatro elementos em relação

aos outros na amostra. Estes valores foram utilizados para a correção de matriz em todas as determinações por EDXRF desenvolvidas neste trabalho.

4.2.1.

Metodologia utilizando padrões orgânicos em óleo mineral: Análise direta do óleo

As curvas analíticas dos elementos silício, alumínio e vanádio foram construídas com padrões orgânicos em óleo mineral. A faixa de concentração escolhida para o alumínio foi entre 0 e 80 $\mu\text{g g}^{-1}$ e, para o silício utilizou-se uma faixa entre 0 e 250 $\mu\text{g g}^{-1}$. No caso de vanádio, a faixa foi entre 0 e 500 $\mu\text{g g}^{-1}$. Cada curva foi construída com três réplicas de cada ponto e são mostradas na Figura 3 (Al), Figura 4 (Si) e Figura 5 (V).

Na curva analítica do alumínio (Figura 3A) obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,986 e sensibilidade de $8,6 \times 10^1$ cps. O gráfico de resíduos (Figura 3B), obtidos com os pontos da curva analítica, mostrou uma dispersão de valores homogêneos, (magnitude de dispersão similar) e sem tendência (pontos aleatoriamente distribuídos ao redor do eixo das concentrações). Esse perfil de dispersão de resíduos mostra que a resposta com padrão linear foi obtida, apesar do valor de R^2 menor do que 0,990. As variâncias neste conjunto de dados apresentaram um comportamento homocedástico, o qual também foi verificado utilizando o teste de homogeneidade de variâncias de Cochran.

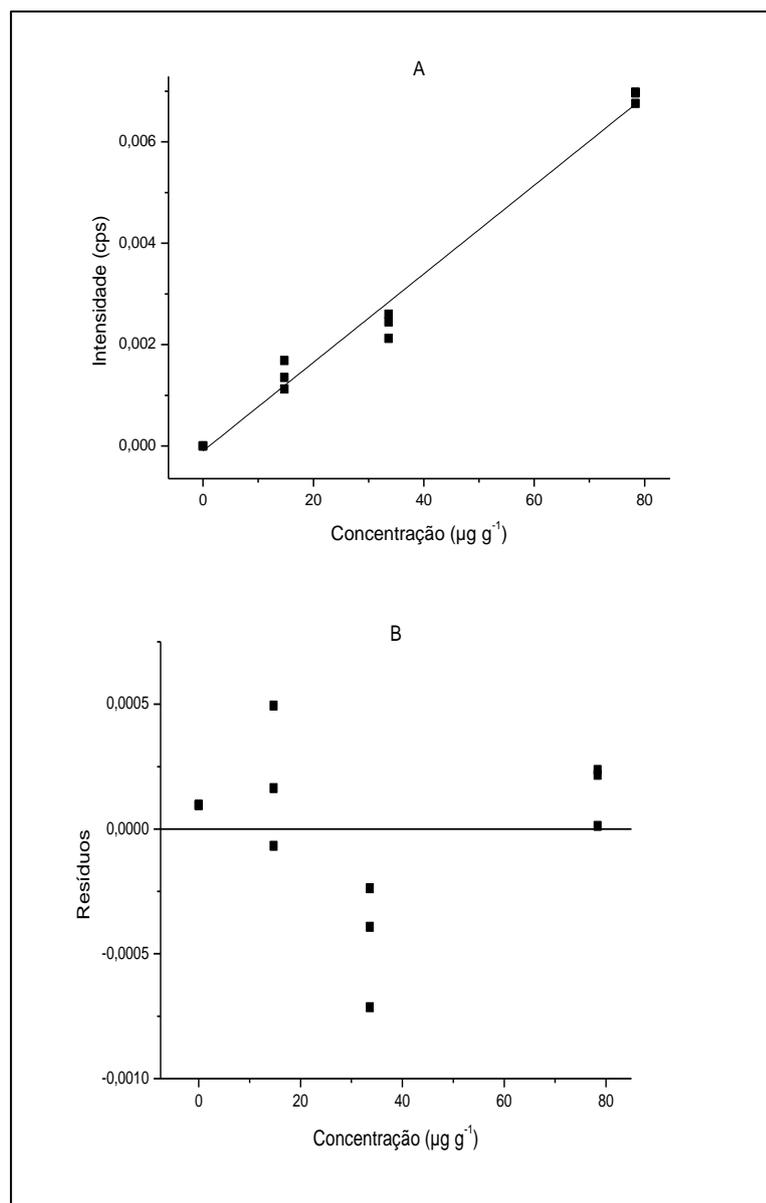


Figura 3. A. Curva analítica de Al utilizando padrões orgânicos em óleo mineral: $I_{XRF} = (8,6 \times 10^1 \pm 6,3 \times 10^{-6})C - (9,6 \times 10^{-5} \pm 2,7 \times 10^{-4})$; $R^2 = 0.986$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica.

No caso da curva analítica construída para o silício (Figura 4A), observou-se um valor para R^2 de 0,994 com sensibilidade de $1,8 \times 10^2$ cps. O gráfico de resíduos (Figura 4B) da curva analítica confirmou o perfil de resposta linear, sendo o comportamento homocedástico, confirmado também com o teste de Cochran.

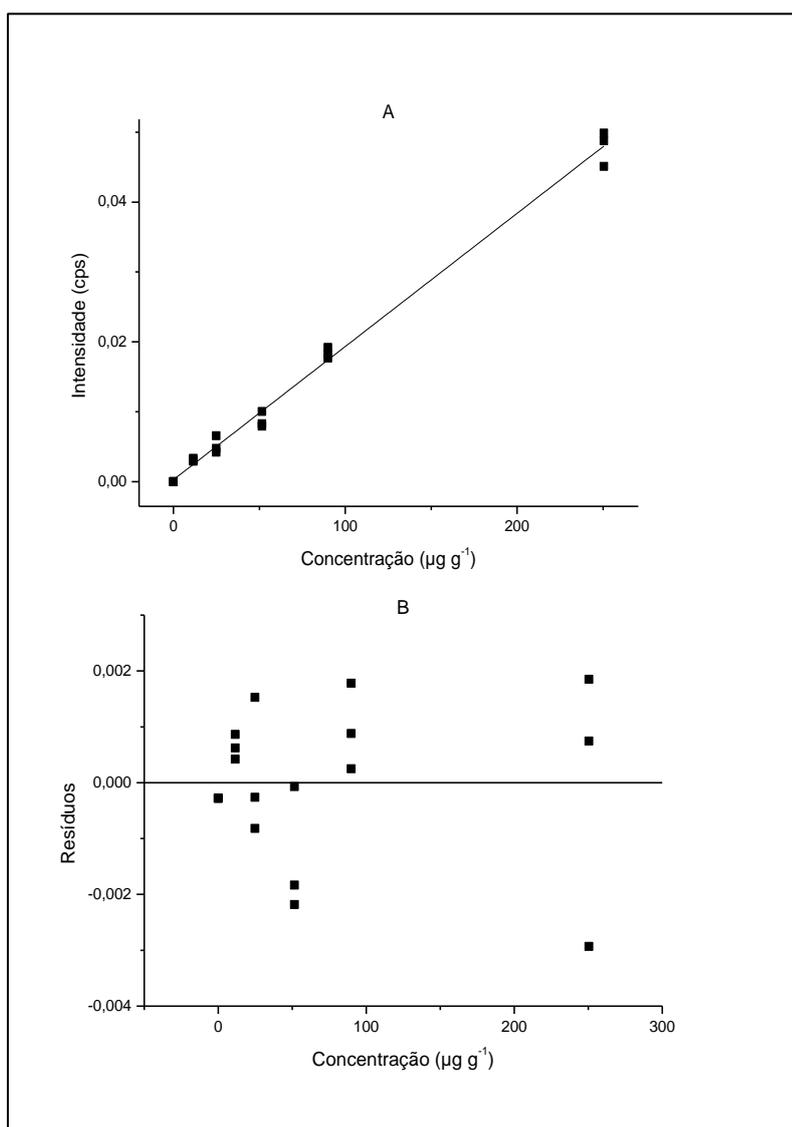


Figura 4. A. Curva analítica de Si, utilizando padrões orgânicos em óleo mineral: $I_{XRF} = (1,8 \times 10^2 \pm 4,3 \times 10^{-6})C + (2,8 \times 10^{-4} \pm 4,8 \times 10^{-4})$; $R^2 = 0,994$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica.

Por conta da experiência do laboratório em determinar vanádio em amostras de petróleo e por conta de sua boa resposta analítica, decidiu-se determina-lo de tal forma a se ter uma base de comparação para os resultados obtidos para alumínio e silício. Ademais, vanádio é um elemento naturalmente presente no petróleo e não está associado ao material particulado, sendo portanto seu monitoramento útil para se verificar quaisquer problemas associados com o instrumento ou metodologia. Na Figura 5A, a curva analítica para vanádio resultou em um valor de R^2 de 0,998 e sensibilidade de $6,6 \times 10^3$ cps. O gráfico de resíduos (Figura 5B), feito com os pontos da curva analítica do vanádio, apresentou uma dispersão homogênea e aleatória de valores. O teste de Cochran provou a homocedasticidade dos resultados. Em comparação, o comportamento das curvas de Al e Si foram ligeiramente menores que a do V em termos de valores de R^2 , mas em essência foram bastante aceitáveis em relação ao que se observou para V.

Com base nos modelos de calibração obtidos procedeu-se a análise de amostras de óleo combustível. Duas amostras da ASTM (com valores certificados para Al, Si e V por meio de testes interlaboratoriais) foram selecionadas: ASTM F61101 e ASTM F61201. Os resultados obtidos utilizando as curvas analíticas feitas com padrões orgânicos são apresentados a seguir na Tabela 3 e na Tabela 4. As médias e os desvios padrões dos resultados experimentais foram comparadas com os valores médios e os desvios padrões atribuídos para os elementos nas amostras ASTM (ver certificados no Anexo). O teste estatístico *t*-Student para variâncias similares (equação 1), verificados previamente usando o teste de Fisher-Snedocor ou “teste F”, foi usado para comparar os valores médios dos resultados de cada método. O teste estatístico considerou um limite de confiança de 95% (duas caudas, cada uma com $\alpha = 0,025$).

$$\sigma_{x_1-x_2} = \sigma_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}} \quad (1)$$

onde
$$\sigma_p = \frac{(n_1-1)\sigma_1^2 + (n_2-1)\sigma_2^2}{n_1+n_2-2}$$

E σ_1 , σ_2 correspondem às variâncias populacionais, enquanto que n_1 , n_2 é o número de amostras. No teste de hipótese está se testando se $x_1 - x_2 = 0$, ou seja se $x_1 = x_2$. Assim, σ_p é um valor ponderado de σ_1 e σ_2 , considerando o tamanho de um conjunto de onde as variâncias foram obtidas.

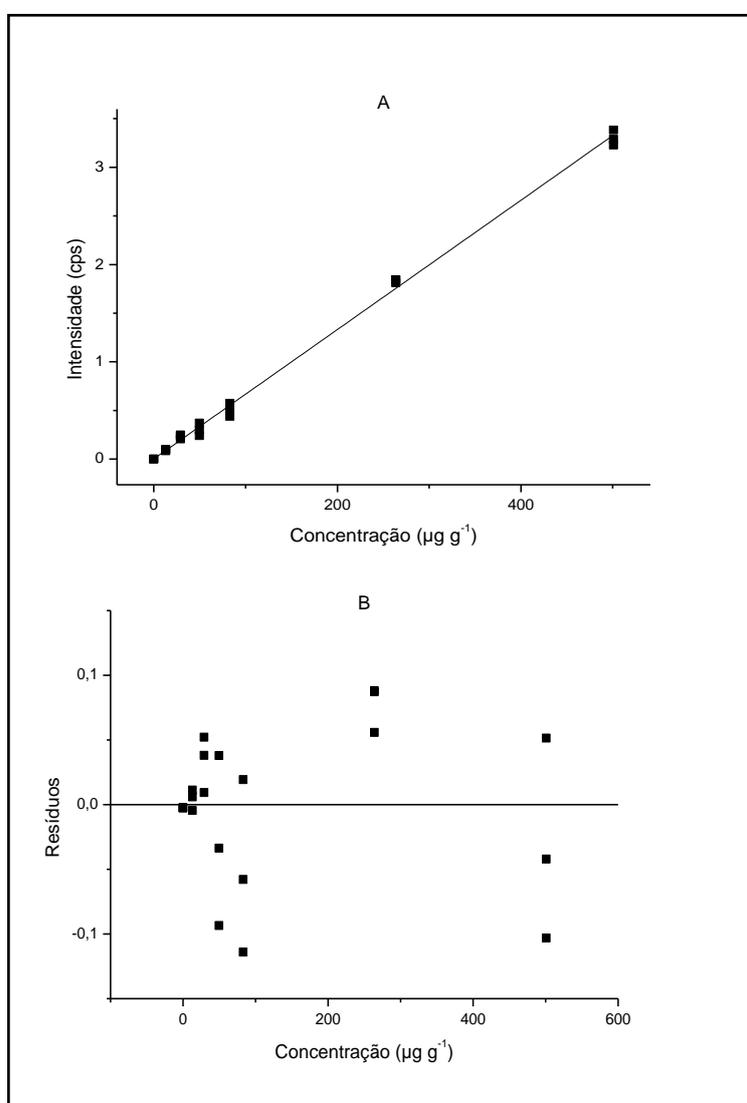


Figura 5. A. Curva analítica de V, utilizando padrões orgânicos em óleo mineral: $I_{XRF} = (6,6 \times 10^3 \pm 1,1 \times 10^{-4})C + (2,5 \times 10^{-3} \pm 2,3 \times 10^{-2})$; $R^2 = 0,998$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica.

Tabela 3. Resultado médio e desvio padrão obtido por EDXRF (com n=3) para a amostra de óleo combustível ASTM F61101 (certificado anexo) utilizando a curva analítica com padrões orgânicos em óleo mineral.

Elemento	Resultado EDXRF ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valores certificados ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Teste-t (95%)	Conclusão
Al	36,3 \pm 2,4	16,7 \pm 2,5	$t_1 > t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente diferentes
Si	19,1 \pm 6,2	18,2 \pm 4,6	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
V	124 \pm 11	129 \pm 13	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais

Tabela 4. Resultado médio e desvio padrão obtido por EDXRF (n=3) para a amostra de óleo combustível ASTM F61201 (certificado anexo) utilizando a curva analítica com padrões orgânicos em óleo mineral.

Elemento	Resultado EDXRF ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valores certificados ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Teste-t (95%)	Conclusão
Al	58,5 \pm 9,1	31,6 \pm 7,1	$t_1 > t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente diferentes
Si	51,4 \pm 4,5	33 \pm 6,1	$t_1 > t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente diferentes
V	83,4 \pm 6,1	89 \pm 6,9	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais

Vale salientar que os resultados para enxofre atribuídos para as amostras F61101 e F61201 foram 2,51 \pm 0,07% e 1,97 \pm 0,06%, respectivamente. Os resultados obtidos experimentalmente por EDXRF (usando curvas analíticas com padrões orgânicos em óleo mineral) foram 2,1 \pm 0,27% (F61101) e 2,4 \pm 0,10% (F61201). O espectro obtido por

EDXRF para um padrão da curva analítica utilizando padrões orgânicos em óleo mineral é mostrado na Figura 6.

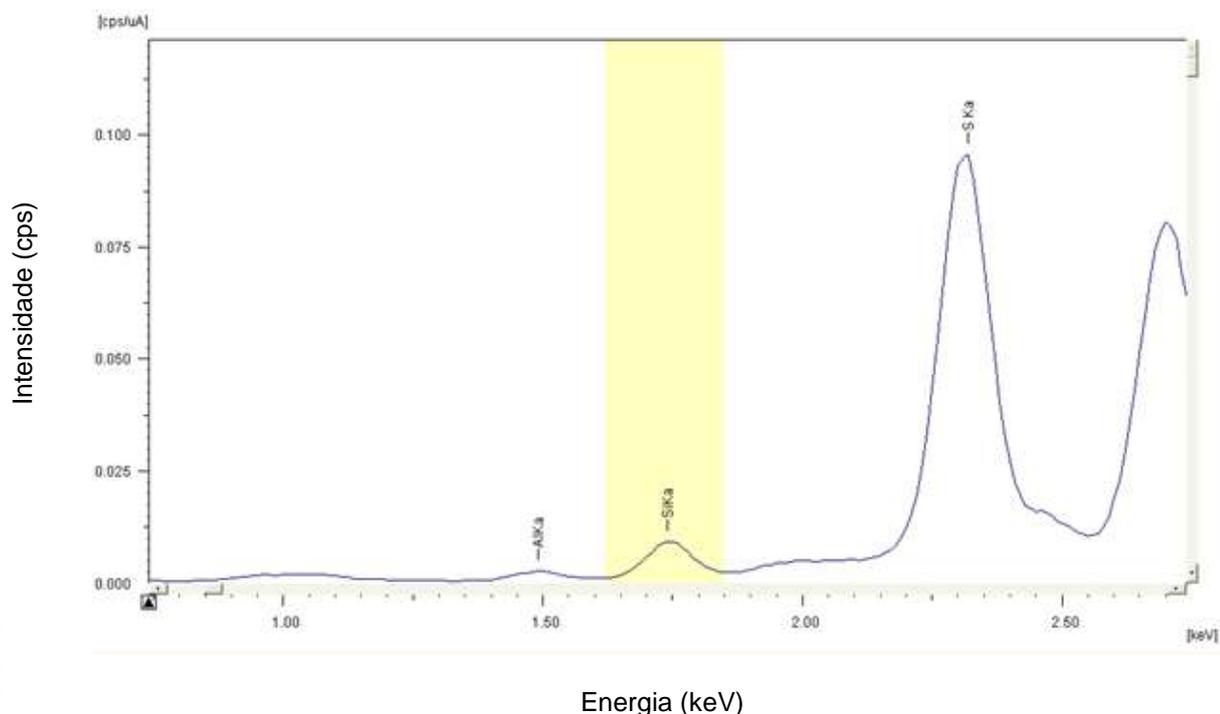


Figura 6. Espectro de XRF de um padrão preparado em óleo mineral contendo Al ($40 \mu\text{g g}^{-1}$), Si ($60 \mu\text{g g}^{-1}$) e S ($300 \mu\text{g g}^{-1}$).

Os resultados mostrados na Tabela 3 indicaram que o método foi adequado para a determinação de vanádio (como esperado) e de silício na amostra ASTM F61101, já que o teste estatístico indicou a exatidão dos resultados considerando o limite de confiança de 95%. No caso do alumínio, houve uma recuperação elevada (217%), indicando um erro sistemático positivo. Poder-se-ia atribuir tal erro sistemático a uma interferência de reforço ou mesmo a uma interferência de sobreposição espectral parcial da linha do enxofre, no entanto, se esse fosse o caso, o elemento silício também seria afetado. O espectro da Figura 6 mostra os picos de cada elemento (Si, Al e S), permitindo afirmar que não há possibilidade de ter ocorrido sobreposição espectral alguma por conta da maior magnitude do pico do enxofre. Para os resultados obtidos na amostra

F61201 (Tabela 4), as recuperações de ambos, alumínio e silício, foram acima do esperado (respectivamente 185% e 156%).

Um experimento adicional foi feito com a adição de enxofre em um padrão da curva de Si e de Al para se avaliar qualquer influência desse elemento no sinal obtido dos analitos. As quantidades de S usadas foram da ordem de grandeza esperada nas amostras testadas de petróleo. Na Tabela 5 os resultados do teste são apresentados, e que confirmam que nas amostras que contém enxofre, um reforço de sinal dos elementos Al e Si ocorre. Tal reforço produziu os erros sistemáticos nas quantificações.

Tabela 5. Influência do enxofre na determinação de alumínio e silício em um padrão orgânico de Al e Si em óleo mineral.

Mistura de padrões	Elementos	Concentração recuperada ($\mu\text{g g}^{-1}$)
1	Al	54,4
2	Al com S	81,3
3	Si	8,8
4	Si com S	23,06

Avaliados conjuntamente, os resultados da Tabela 3 e Tabela 4, mostraram que a análise por EDXRF produziu diferenças estatísticas significativas na determinação dos elementos alumínio e silício. Isso indicou que mesmo tendo as curvas analíticas (feitas com os padrões orgânicos em óleo mineral) de bom comportamento em termos de resposta analítica, a aplicação das mesmas não foi eficaz na quantificação desses dois elementos em petróleo, por conta da intensificação ou reforço dos sinais do Al e Si ocasionado pelo enxofre contido nas amostras.

4.2.2.

Metodologia com padrões orgânicos e argila em óleo mineral: Análise direta do óleo

No petróleo os conteúdos de alumínio e de silício estão majoritariamente presentes na forma de material sólido fino que se encontra disperso nas amostras. Sendo assim, curvas analíticas também foram construídas usando óleo mineral fortificado com argila. As curvas analíticas de alumínio e de silício foram ambas preparadas na faixa entre 0 e 100 $\mu\text{g g}^{-1}$, por meio da adição de quantidades apropriadas de argila branca (material certificado pelo IPT) que foi dispersa no óleo mineral, para ser medido imediatamente. As curvas analíticas e seus gráficos de resíduos são mostrados na Figura 7 (Al) e na Figura 8 (Si).

Para a curva analítica do alumínio (Figura 7A), o valor obtido para R^2 foi 0,989 e a sensibilidade foi de $3,9 \times 10^3$ cps (bem mais sensível que a observada para a curva com padrão orgânico de Al em óleo mineral). Tal aumento de sinal provavelmente se deu por conta da concentração de material particulado no fundo da célula (onde o feixe incidente de raios-X sonda a amostra). De fato, uma inspeção da amostra após a medição mostrou a presença de sólidos no fundo da célula. No gráfico de resíduos (Figura 7B), ainda que os pontos se encontrem aleatoriamente distribuídos ao redor do eixo das concentrações, o que indica comportamento homoscedástico, existe uma maior dispersão entre os pontos de cada triplicata, quando comparada com a curva analítica de alumínio utilizando padrões orgânicos. Isto pode ser explicado pela variabilidade produzida por conta da decantação do material ao longo das medições e também, em parte, pela diferença de tamanhos nas partículas de argila, o que provoca considerável diferença nos sinais obtidos para a construção da curva.

A curva analítica construída para o elemento silício (Figura 8A) produziu um valor de R^2 de 0,982 com sensibilidade de $4,0 \times 10^3$ cps (valor este também mais elevado que o observado para a curva feita com padrões orgânicos de silício). O gráfico de resíduos (Figura 8B) da curva analítica mostrou comportamento homoscedástico com padrão de dispersão maior

do que o observado para a curva feita com padrão orgânico, semelhante ao observado com os padrões de alumínio feitos com argila.

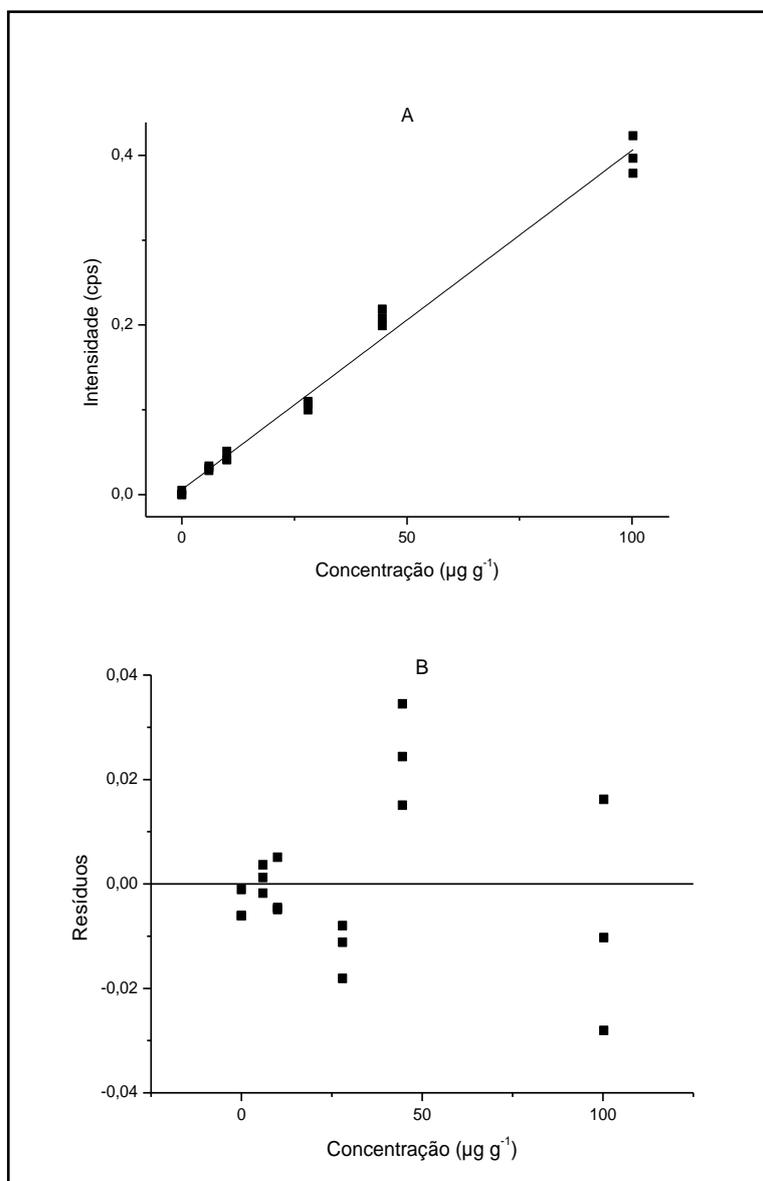


Figura 7. A. Curva analítica de Al, utilizando padrões feitos com argila em óleo mineral: $I_{\text{XRF}} = (3,9 \times 10^3 \pm 2,1 \times 10^{-4})C + (5,9 \times 10^{-3} \pm 3,2 \times 10^{-3})$; $R^2 = 0,989$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica.

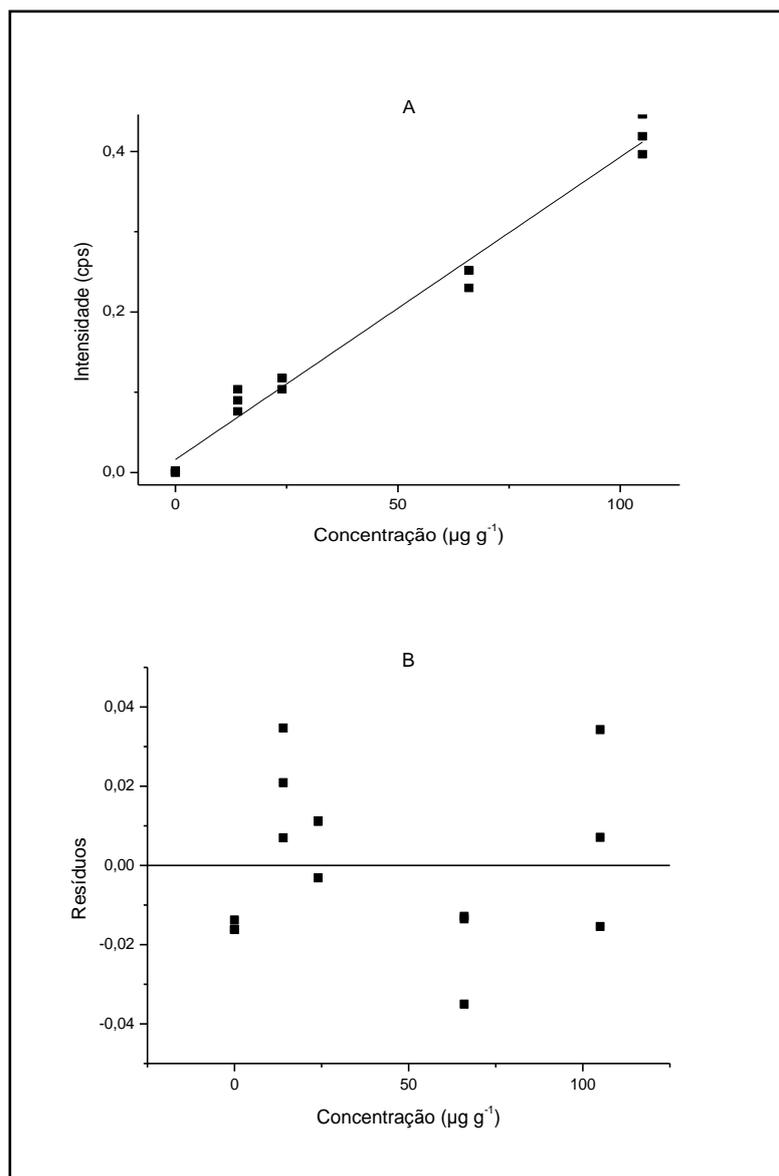


Figura 8. A. Curva analítica de Si, utilizando padrões orgânicos e argila em óleo mineral: $I_{\text{XRF}} = (5,9 \times 10^3 \pm 1,2 \times 10^{-4})C + (1,7 \times 10^{-2} \pm 2,7 \times 10^{-2})$; $R^2 = 0,982$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica.

As curvas analíticas construídas com os padrões com adição de argila foram também aplicadas na determinação de Al e Si nas duas amostras da ASTM (ASTM F61101 e ASTM F61201). Os resultados obtidos utilizando essas curvas são apresentados na Tabela 6 (ASTM F61101) e na Tabela 7 (ASTM F61201) com as devidas comparações estatísticas (teste t de duas caudas, para variâncias similares e com limite de confiança de 95%).

Para as duas amostras, os resultados para Si foram estatisticamente diferentes do que o indicado como referência nas amostras ASTM. Os valores obtidos, menor recuperação em relação ao esperado (64% para ASTM F61101 e 27% para ASTM F61201), foram subestimados por conta dos sinais analíticos elevados na curva analítica. No caso do Al, o valor recuperado na ASTM F61101 foi maior do que o esperado (150%), o que é um resultado estranho visto que a curva analítica deveria produzir valores aquém do esperado. Para a amostra ASTM F61201 não se conseguiu recuperar o valor de Al com a curva utilizada.

Tabela 6. Resultado médio e desvio padrão obtido por EDXRF (n=3) para a amostra de óleo combustível ASTM F61101 (certificado anexo) utilizando a curva analítica com padrões orgânicos enriquecidos com argila.

Elemento	Resultados EDXRF ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valores certificados ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Teste-t (95%)	Conclusão
Al	25,5 \pm 2,9	16,7 \pm 2,5	$t_1 > t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente diferentes
Si	11,7 \pm 5,8	18,2 \pm 4,6	$t_1 > t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente diferentes

Tabela 7. Resultado médio e desvio padrão obtido por EDXRF (n=3) para a amostra de óleo combustível ASTM F61201 (certificado anexo) utilizando a curva analítica com padrões orgânicos enriquecidos com argila.

Elemento	Resultado EDXRF ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valores certificados ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Teste-t (95%)	Conclusão
Al	-	31,6 \pm 7,1	$t_1 > t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente diferentes
Si	8,9 \pm 3,1	33 \pm 6,1	$t_1 > t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente diferentes

Os resultados obtidos com medição de Si e Al diretamente nas amostras de óleo não foram adequados, indicando problemas para se determinar esses dois elementos utilizando tal estratégia. Vale salientar que os bons resultados obtidos para V (no caso da curva com padrão orgânico) provam que o problema observado não foi decorrente de problemas instrumentais.

4.2.3. Metodologia usando parâmetros fundamentais: Análise direta no óleo

Além do método criado com curvas analíticas para a determinação de Al, Si e V, utilizando padrões orgânicos em óleo mineral, foi utilizada a metodologia de parâmetros fundamentais na análise das amostras de óleo combustível ASTM F61101 e ASTM F61201. Os resultados obtidos por esta abordagem são mostrados na Tabela 8. As recuperações obtidas (entre 0% a 16%) para o silício e alumínio foram muito aquém do esperado. Mesmo para o elemento V (com recuperações entre 17 e 20%) os resultados foram insatisfatórios, indicando que, pelo menos da maneira que foi aplicada, o uso de PF não funcionou nas análises diretas no óleo.

Tabela 8. Resultados obtidos para amostras de óleo combustível ASTM utilizando PF com curvas de sensibilidade com padrões orgânicos em óleo mineral.

Amostra	Elemento	Resultado EDXRF ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Resultado certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
F61201	Al	2,3	31,6
	Si	5,3	33
	V	18,1	89
F61101	Al	0	16,7
	Si	0	18,2
	V	22,2	129,4

4.3

Metodologias com uso de substrato sólido de celulose

A partir da constatação de que os resultados obtidos pela análise direta das amostras líquidas não foram satisfatórios, visto que os resultados não foram consistentemente exatos, e também por conta do fracionamento do material particulado na amostra, decidiu-se realizar as determinações em filme de amostra depositada em substrato de celulose.

Ao se utilizar o substrato sólido, a espessura da amostra diminui e a irradiação acontece numa camada mais fina da amostra. Nesses casos as interferências relativas aos coeficientes de absorção mássicos são reduzidas, menor ruído de fundo é obtido e efeitos secundários de fluorescência são minimizados, ainda que se pague o preço da diminuição de sensibilidade por conta da menor quantidade de material interrogada pela radiação de excitação. No caso das amostras cuja homogeneidade não é garantida em curto prazo, a agitação seguida da imobilização do material no substrato garante que a determinação produzirá um retrato fiel da composição da amostra homogeneizada. Recentemente, Doyle *et al.* avaliaram diferentes substratos de papel na determinação de Fe, Ni, V e Ca em petróleo usando PF. O papel filtro Whatman 41, com tamanho igual ao do feixe de incidência (10 mm de diâmetro), mostrou melhor desempenho em termos de repetitividade dos resultados. Experimentos realizados com substratos de papel com 32 mm de diâmetro foram pouco reprodutivos, já que alguns dos elementos (em especial o enxofre) sofreram um efeito cromatográfico se deslocando para a borda do papel e fora do feixe de incidência da radiação de excitação. A abordagem adotada neste trabalho, foi a proposta por Doyle *et al.*, com a utilização de discos de papel com 10 mm de diâmetro e com a prévia diluição de 500 μL de amostra com 500 μL de tolueno, a fim de garantir a difusão do material (10 μL dessa solução) com a formação de um filme homogêneo de amostra quando da deposição na superfície do substrato de papel.

Nos estudos com o substrato de celulose se utilizou os padrões orgânicos dos elementos em questão de modo a se tentar obter informação quantitativa exata e reprodutiva em amostras de óleo combustível da ASTM

e em amostras do sistema Petrobras. A metodologia de PF e a determinação pela interpolação de sinal na curva analítica também foram usadas.

4.3.1

Padrões orgânicos em óleo mineral sobre substrato sólido de celulose utilizando a aplicação de curvas analíticas

Primeiramente foram construídas curvas analíticas com os elementos silício e alumínio, além do vanádio, usando padrões orgânicos em óleo mineral. A faixa de concentração escolhida para o alumínio foi entre 0 e 60 $\mu\text{g g}^{-1}$ e para o silício utilizou-se uma faixa entre 0 e 50 $\mu\text{g g}^{-1}$. No caso de vanádio, a faixa foi entre 0 e 500 $\mu\text{g g}^{-1}$. As curvas são mostradas na Figura 9 (Al), Figura 10 (Si) e Figura 11 (V).

Na curva analítica do alumínio (Figura 9A), obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,963 e sensibilidade de $4,5 \times 10^1$ cps. O gráfico de resíduos (Figura 9B), obtidos com os pontos da curva analítica, mostrou uma dispersão homogênea de valores, (magnitude de dispersão similar) e sem tendência (pontos aleatoriamente distribuídos ao redor do eixo das concentrações). As variâncias neste conjunto de dados apresentam um comportamento homocedástico, o qual também foi verificado utilizando o teste de Cochran.

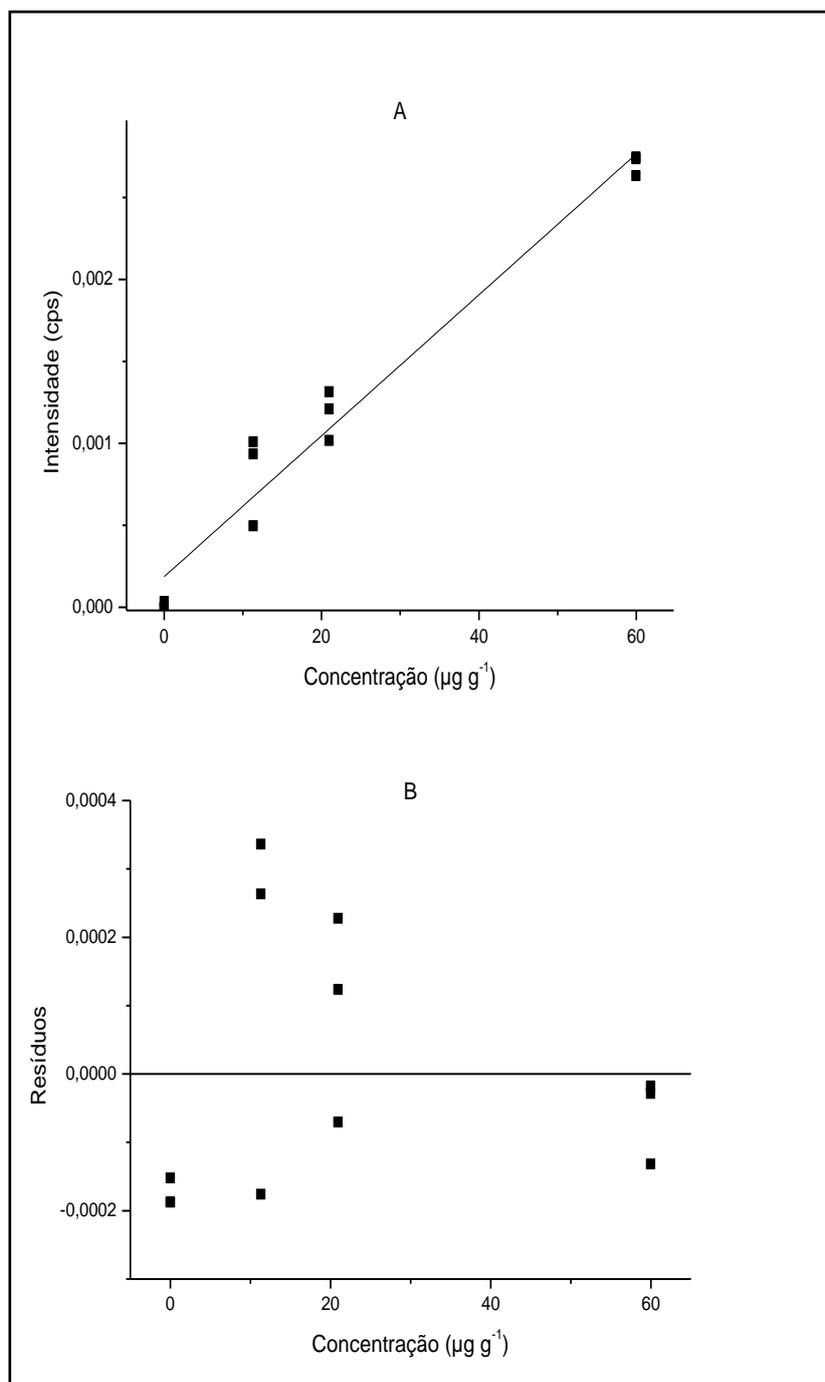


Figura 9. A. Curva analítica de Al, utilizando padrões orgânicos em óleo mineral, sobre substrato sólido: $I_{XRF} = (4,5 \times 10^1 \pm 2,5 \times 10^{-6})C + (1,9 \times 10^{-4} \pm 8,2 \times 10^{-4})$; $R^2 = 0,963$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica.

A curva analítica construída para o elemento silício (Figura 10A) produziu um valor de R^2 melhor do que a observada para Al, de 0,986, tendo sensibilidade de $1,3 \times 10^2$ cps. O gráfico de resíduos (Figura 10B) da curva analítica mostrou comportamento homocedástico.

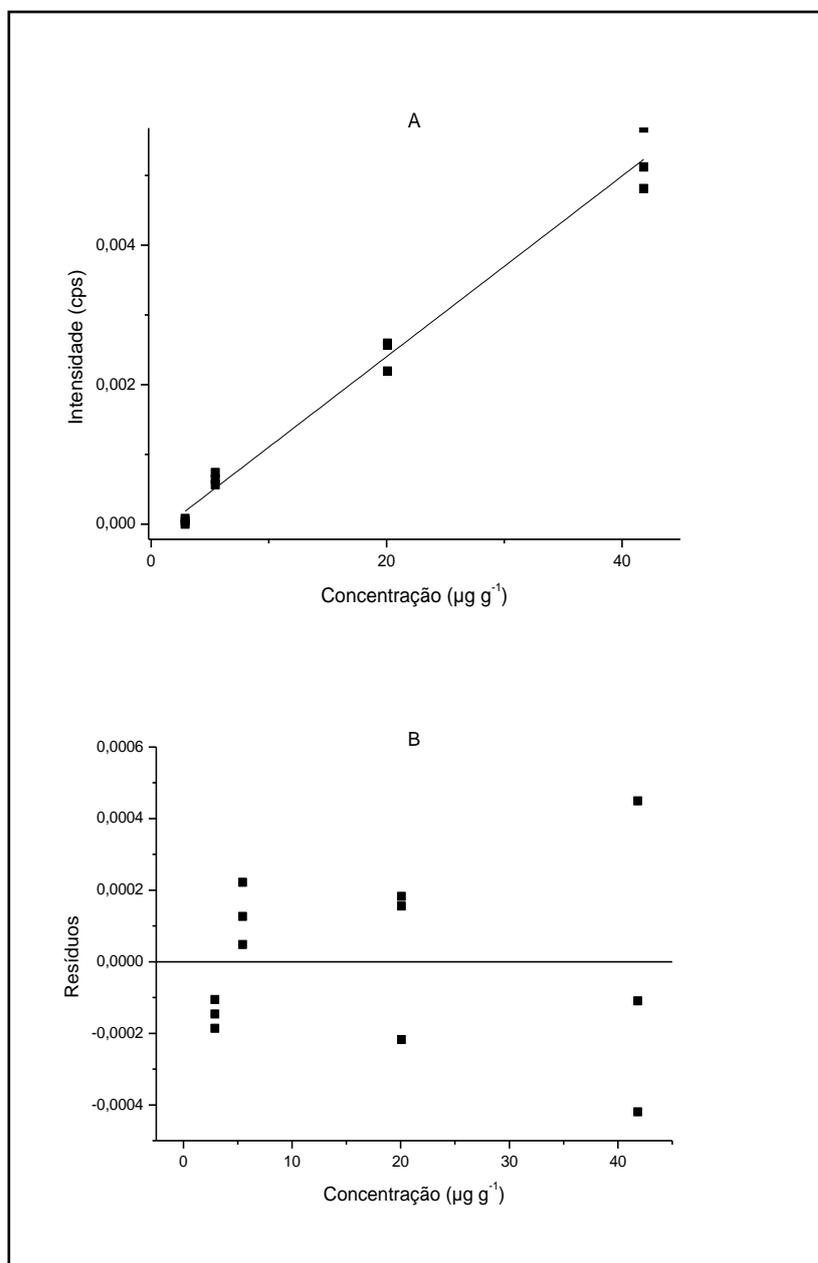


Figura 10. A. Curva analítica de Si, utilizando padrões orgânicos em óleo mineral, sobre substrato sólido: $I_{\text{XRF}} = (1,3 \times 10^2 \pm 4,7 \times 10^{-6})C - (1,9 \times 10^{-4} \pm 1,1 \times 10^{-4})$; $R^2 = 0,986$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica.

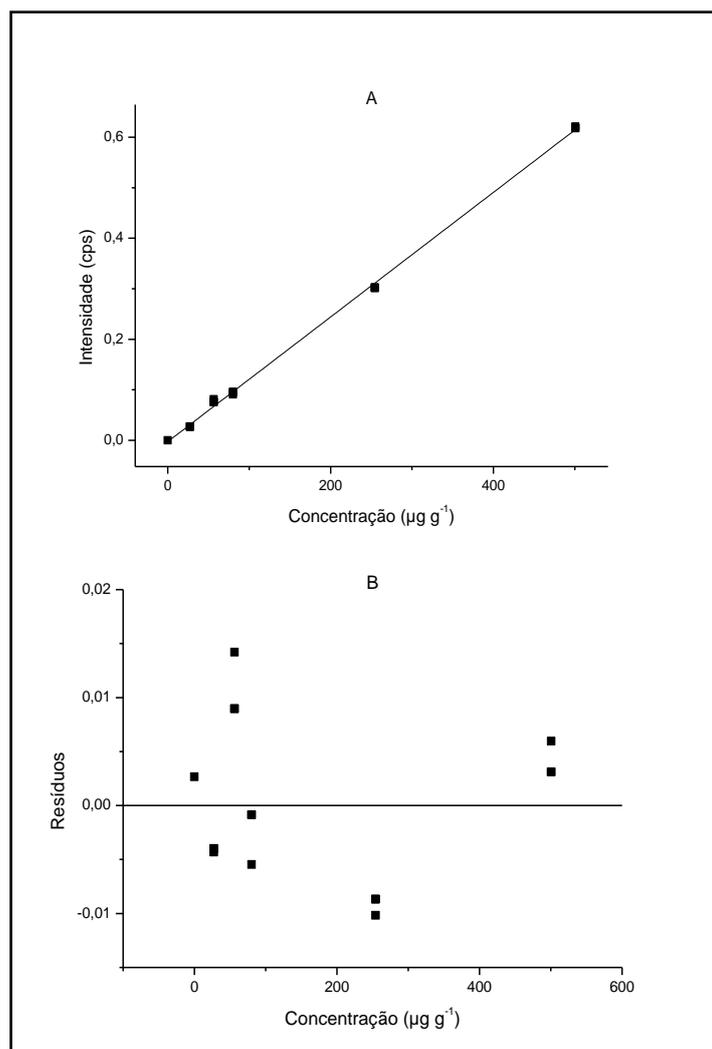


Figura 11. A. Curva analítica de V, utilizando padrões orgânicos em óleo mineral, sobre substrato sólido: $I_{XRF} = (1,2 \times 10^3 \pm 1,0 \times 10^{-5})C - (2,7 \times 10^{-3} \pm 2,6 \times 10^{-3})$; $R^2 = 0,999$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica.

Os resultados mostrados na Tabela 9 indicaram que o método foi adequado para a determinação de silício e alumínio nas amostras da ASTM, já que o teste estatístico; teste t-Student para variâncias similares (equação 1) e diferentes (equação 2), indicou a exatidão dos resultados, considerando o limite de confiança de 95%. As recuperações obtidas foram satisfatórias, encontrando-se na faixa de 80 e 117%. Vale salientar que nessas amostras, os elementos devem estar homogeneamente dispersos

já que são provenientes de fortificação com padrões orgânicos dos elementos em estudo.

$$t_{exp} = \frac{x_1 - x_2}{\sigma_c} \quad (2)$$

onde
$$\sigma_c = \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}$$

E x_1, x_2 que correspondem à meia populacional de cada conjunto, σ_1, σ_2 às variâncias populacionais, n_1 e n_2 ao número de amostras. O valor de t tabulado deve ser obtido em função de \mathcal{T} , que é o número calculado de graus de liberdade.

$$\mathcal{T} = \frac{\left(\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{\sigma_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 + 1} + \frac{\left(\frac{\sigma_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 + 1}} - 2$$

Os resultados para enxofre atribuídos para as amostras F61001, F61201 e F61109 são $0,30 \pm 0,01\%$, $1,97 \pm 0,06 \%$ e $1,9 \pm 0,05$ respectivamente, sendo obtidos por análise elementar. Os resultados obtidos experimentalmente por EDXRF (usando curvas analíticas com padrões orgânicos) foi de $0,22 \pm 0,08 \%$ (para F61001), $2,04 \pm 0,02\%$ (para F61201) e $2,19 \pm 0,39$ (para F61109). O fato de se minimizar a espessura do material amostrado no substrato provocou a minimização da interferência imposta pelo enxofre observada quando da análise direta no óleo.

Para amostras do sistema Petrobras (petróleo), no entanto, os resultados, quando comparados com os da determinação usando FAAS (rotineiramente usada no LEEA-PUC-Rio nas análises de petróleo para a Rede de Análises da Petrobras), não foram satisfatórios para o silício e o alumínio (ver Tabela 10). No caso, os resultados obtidos com XRF com

amostragem no substrato sólido foram bem mais elevados. Vale lembrar que no método por FAAS, a amostra é submetida a um procedimento padrão de fusão com tetraborato de lítio, o que produziria um resultado mais próximo da realidade já que a matriz da amostra é eliminada e todo o conteúdo de analito solubilizado em meio aquoso.

Tal discrepância de resultados indicou que a forma em que os elementos se encontram na amostra do sistema Petrobras (aluminossilicatos finamente divididos) e na amostra ASTM (forma orgânica) influencia o resultado. Ou seja, a calibração usando padrões orgânicos não serve para a determinação do material particulado disperso na amostra.

Tabela 9. Resultado médio e desvio padrão das determinações de Al, Si e V em amostras de óleo da ASTM (certificado anexo) utilizando EDXRF (n=3) com deposição em substrato sólido e usando curvas analíticas com padrões orgânicos.

Amostra	Elemento	Resultado EDXRF ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valores certificados ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% de recuperação	Teste-t (95%)	Conclusão
F61101	Al	14,8 \pm 2,5	16,7 \pm 2,5	88,6	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
	Si	14,3 \pm 4,3	18,2 \pm 4,6	78,6	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
	V	137,2 \pm 6,5	129 \pm 13	106,0	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
F61005	Al	5,2 \pm 1,2	5,1 \pm 1,9	101,2	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
	Si	10,8 \pm 0,6	7,6 \pm 2,5	142,1	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
	V	379,3 \pm 21,8	353 \pm 17,4	107	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
F61109	Al	10,5 \pm 1,1	12,1 \pm 2,2	86,8	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
	Si	14,0 \pm 0,5	16,3 \pm 4,3	85,9	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
	V	167,0 \pm 2,9	149 \pm 12	112	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais

Tabela 10. Resultados das determinações de Al, Si e V em amostras de petróleo do sistema Petrobras utilizando EDXRF com deposição em substrato sólido e usando curvas analíticas com padrões orgânicos.

Amostra	Elemento	Resultados médios por amostra ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
		EDXRF	FAAS
Petroleo-40	Al	5,2	< 1 (abaixo do LD)
	Si	63,1	1,6
	V	28	19
Petroleo-50	Al	15,3	< 1 (abaixo do LD)
	Si	123	3,2
	V	19,6	29
Petroleo-80	Al	15,3	< 1 (abaixo do LD)
	Si	69,7	9,6
	V	3,1	-

4.3.2.

Padrões orgânicos em óleo mineral sobre substrato sólido de celulose utilizando a aplicação de parâmetros fundamentais

Na tentativa de se utilizar a abordagem de PF para resolver os problemas observados nas análises das amostras de petróleo, primeiramente se avaliou o desempenho da abordagem para se determinar os elementos de interesse nas amostras da ASTM. Caso a abordagem não funcionasse nas análises das amostras de óleo combustível, não seria necessário aplicar para as amostras problemáticas de petróleo. De fato, na Tabela 11 se encontram os resultados que mostraram que a abordagem não foi adequada para a determinação de Al e Si usando as amostras aplicadas no substrato de celulose.

Tabela 11. Resultados das determinações de Al, Si e V em amostras de óleo combustível ASTM utilizando EDXRF com deposição em substrato sólido e usando parâmetros fundamentais com padrões orgânicos.

Amostra	Elemento	Resultado EDXRF ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Resultado certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
F61101	Al	0	16,7
	Si	0	18,2
	V	4,2	129,4
F61005	Al	0	4,6
	Si	0	6,3
	V	18,9	341,6
F61009	Al	0	12,1
	Si	0	16,3
	V	4,1	149,2

4.3.3

Curva analítica com padrões inorgânicos em tetraborato de lítio utilizando substrato sólido de celulose

Por conta dos resultados ruins obtidos das recuperações de Al e Si das amostras de petróleo do sistema Petrobras, usando as curvas analíticas feitas com padrões orgânicos em óleo mineral, decidiu-se por tratar a amostra de tal forma a eliminar a matriz orgânica e solubilizar quaisquer aluminossilicatos presentes. De tal forma se poderia viabilizar a determinação exata dos analitos usando substrato sólido com adição de soluções aquosas de amostra tratadas (por fusão) com a calibração utilizando curva analítica com padrões inorgânicos aquosos depositados em substrato sólido.

A deposição da amostra (e de padrões) foi feita sequencialmente (de 10 em 10 μL) até o volume adicionado total de 120 μL . A cada adição de alíquota no substrato (de 10 mm de diâmetro) se deixava a solução aquosa ser absorvida pelo substrato (20 s) antes da adição seguinte. Após a adição de todas as alíquotas, os substratos foram colocados na estufa a vácuo para serem secos, a 50 °C, por 30 min. Vale salientar que curvas analíticas com padrões aquosos em substrato foram feitas com padrão inorgânico em

água acidulada (0,5% ácido nítrico) assim como com adição de padrão inorgânico em solução de tetraborato de lítio (7 mol L^{-1}) com 4% de ácido nítrico, ajustando a matriz do padrão com o que se espera da matriz aquosa da amostra solubilizada após fusão. Vale salientar que segundo o estudo feito por Loubser *et al.* 2003, só acima de 1050°C o fundente tetraborato de lítio se volatiliza, portanto a temperatura utilizada neste trabalho (1000°C) para o processo de fusão não envolve riscos por volatilização dos elementos presentes na amostra. Sendo assim, a inclusão do tetraborato de lítio na matriz dos padrões analíticos é justificável.

Comparando as curvas analíticas, verificou-se que o perfil das curvas preparadas em solução de tetraborato de lítio era mais sensível e com menor dispersão de dados do que aquelas preparadas apenas em solução aquosa acidulada (ver Figura 12 para Al, Figura 13 para Si e Figura 14 para V). A faixa de concentração escolhida para a curva analítica de alumínio e silício foi entre 0 e $60 \mu\text{g g}^{-1}$ e para o vanádio utilizou-se uma faixa entre 0 e $400 \mu\text{g g}^{-1}$. Cada curva foi realizada com cinco réplicas no caso das soluções padrões em tetraborato de lítio e com três réplicas para as feitas com padrões diluídos diretamente em água acidulada. Vale salientar que por conta da eliminação da matriz orgânica, nenhuma das curvas precisou de correção de matriz através do *software*.

Na curva analítica do alumínio com padrões inorgânicos em solução de tetraborato de lítio (Figura 12A, curva a) observou-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,996 e sensibilidade de $2,9 \times 10^3 \text{ cps}$. Em contrapartida, na Figura 12A (curva b) pode-se observar a curva analítica do alumínio com padrões inorgânicos em meio aquoso, que produziu um valor de R^2 de 0,825 e sensibilidade de $1,2 \times 10^2 \text{ cps}$. As diferenças em sensibilidades demonstram claramente que a quantidade de oxigênio do tetraborato de lítio provoca um efeito interferente que implica na amplificação de sinal de Al. Os efeitos do B e do Li não devem ser significantes por conta de seus coeficientes de absorção muito pequenos. Levando em consideração que a amostra é tratada com tetraborato de lítio, o assemelhamento da matriz da curva (com adição do agente de fusão)

provavelmente produziria recuperações mais adequadas em relação ao que seria observado com os padrões dissolvidos em água acidulada.

O gráfico de resíduos (Figura 12B), obtidos com os pontos da curva analítica com padrões inorgânicos em solução de tetraborato de lítio, mostrou uma dispersão homogênea de valores (magnitude de dispersão similar) e sem tendência (pontos aleatoriamente distribuídos ao redor do eixo das concentrações). Tal comportamento indica linearidade de resposta e homocedasticidade (também confirmado usando o teste de Cochran).

Na curva analítica do elemento silício, preparado em solução contendo tetraborato de lítio (Figura 13A, curva a), obteve-se um valor para R^2 de 0,998 com sensibilidade de $1,3 \times 10^3$ cps. Perfil este bem diferente do observado na Figura 13 (curva b), com valor de R^2 de 0,807 e sensibilidade de $1,0 \times 10^3$ cps.

O gráfico de resíduos (Figura 13B) da curva analítica construída com padrões inorgânicos em solução de tetraborato de lítio mostrou comportamento homocedástico das variâncias (confirmado no teste de Cochran) e linearidade.

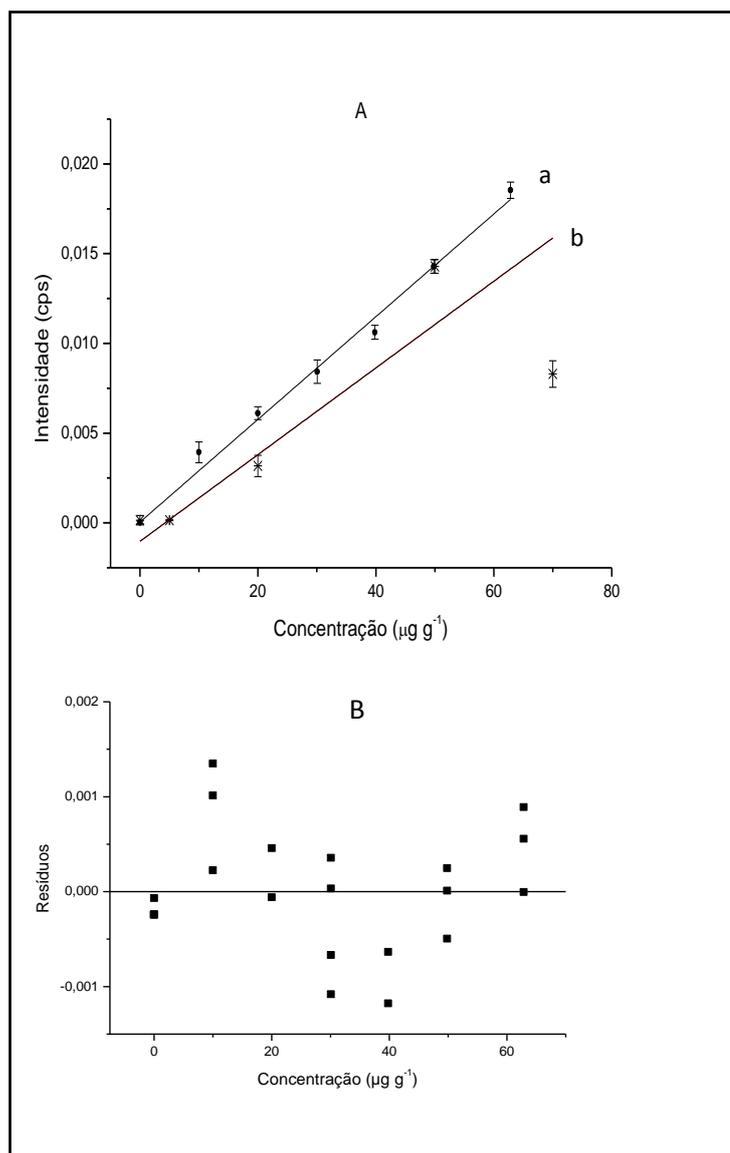


Figura 12. A. a) Curva analítica de Al, utilizando padrões inorgânicos em meio aquoso com tetraborato de lítio sobre substrato sólido: $I_{\text{XRF}} = (2,9 \times 10^3 \pm 6,7 \times 10^{-6})C + (4,7 \times 10^{-5} \pm 1,1 \times 10^{-4})$; $R^2 = 0,996$. b) Curva analítica de Al, utilizando padrões inorgânicos em meio aquoso sobre substrato sólido: $I_{\text{XRF}} = (1,2 \times 10^2 \pm 5,4 \times 10^{-5})C - (1,0 \times 10^{-3} \pm 4,0 \times 10^{-4})$; $R^2 = 0,825$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica a.

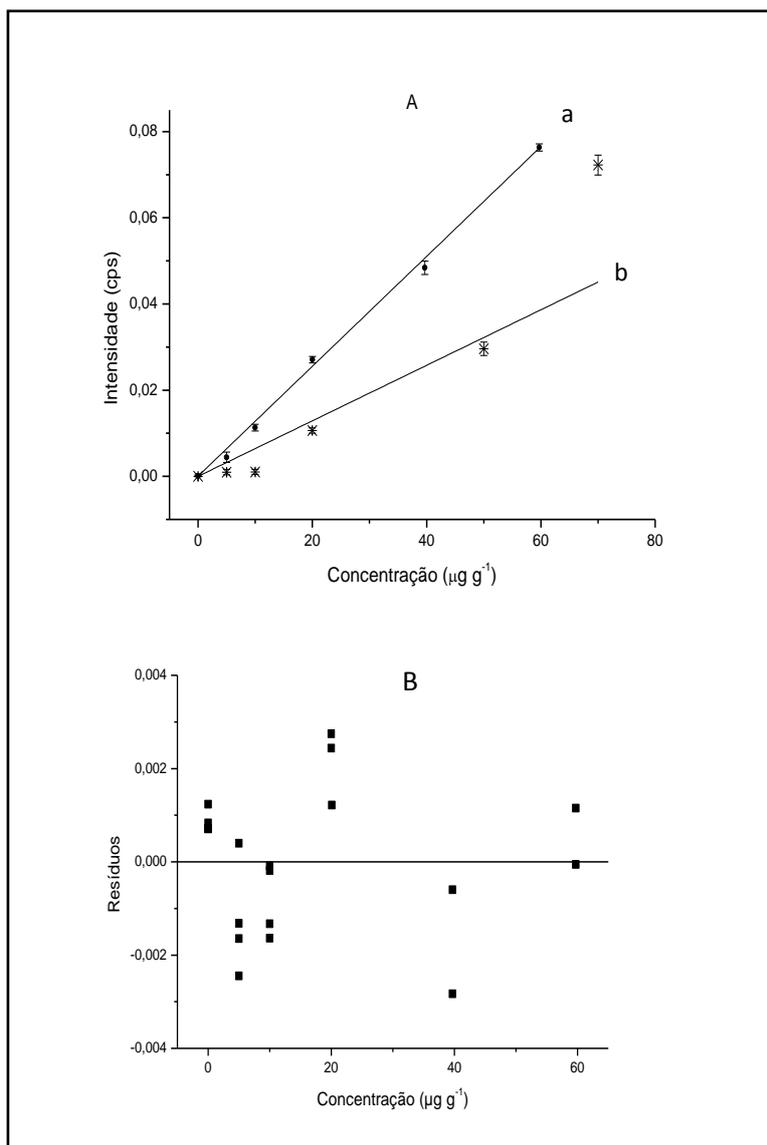


Figura 13. A. a) Curva analítica de Si, utilizando padrões inorgânicos em meio aquosos com tetraborato de lítio sobre substrato sólido: $I_{\text{XRF}} = (1,3 \times 10^3 \pm 2,4 \times 10^{-5})C + (4,3 \times 10^{-5} \pm 3,9 \times 10^{-4})$; $R^2 = 0,998$. b) Curva analítica de Si, utilizando padrões inorgânicos em meio aquoso sobre substrato sólido: $I_{\text{XRF}} = (1,0 \times 10^3 \pm 1,4 \times 10^{-4})C - (2,3 \times 10^{-6} \pm 7,9 \times 10^{-5})$; $R^2 = 0,807$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica a.

Apenas para efeito de comparação, as curvas para vanádio também foram construídas (Figura 14A curva a para as soluções contendo tetraborato de lítio e curva b para as soluções de água acidulada). Um melhor perfil linear $R^2 = 0,998$ e sensibilidade de $1,8 \times 10^4$ cps foram obtidas para a curva contendo tetraborato de lítio, confirmando a tendência observada para Al e Si. O gráfico de resíduos feito com os pontos da curva analítica do vanádio, com padrões inorgânicos em solução de tetraborato de lítio, é mostrado na Figura 14B.

O método utilizando a curva analítica preparada com padrões em meio aquoso, contendo tetraborato de lítio, depositadas sobre substrato foi usado para determinar amostras ASTM (F61001, F61109 e F61109) de óleo combustível. As amostras foram submetidas ao processo de fusão para serem depositados em substrato de celulose na forma de solução aquosa. Nessas amostras os resultados atribuídos para enxofre foram $0,30 \pm 0,01\%$ (F61001) e $1,97 \pm 0,05\%$ (F61109). Os resultados obtidos experimentalmente por EDXRF (usando curvas analíticas com padrões inorgânicos) foram de $0,58 \pm 0,35\%$ no caso da amostra F61001 e $2,4 \pm 0,38\%$ para a amostra F61109.

Todos os resultados analíticos obtidos (Tabela 12) foram estatisticamente concordantes com os resultados esperados das ASTM (teste-t com $\alpha = 0,05$ e $n = 4$) produzindo recuperações de 80 a 117%. A exceção ocorreu para o teor de V na amostra F61005, que pode ter advindo de algum erro na medição de sinal, já que os bons resultados obtidos para Si e Al indicaram que um erro na preparação dessa amostra é improvável. Os resultados na Tabela 12 confirmam que o assemelhamento da matriz com tetraborato de lítio é necessário para viabilizar a quantificação.

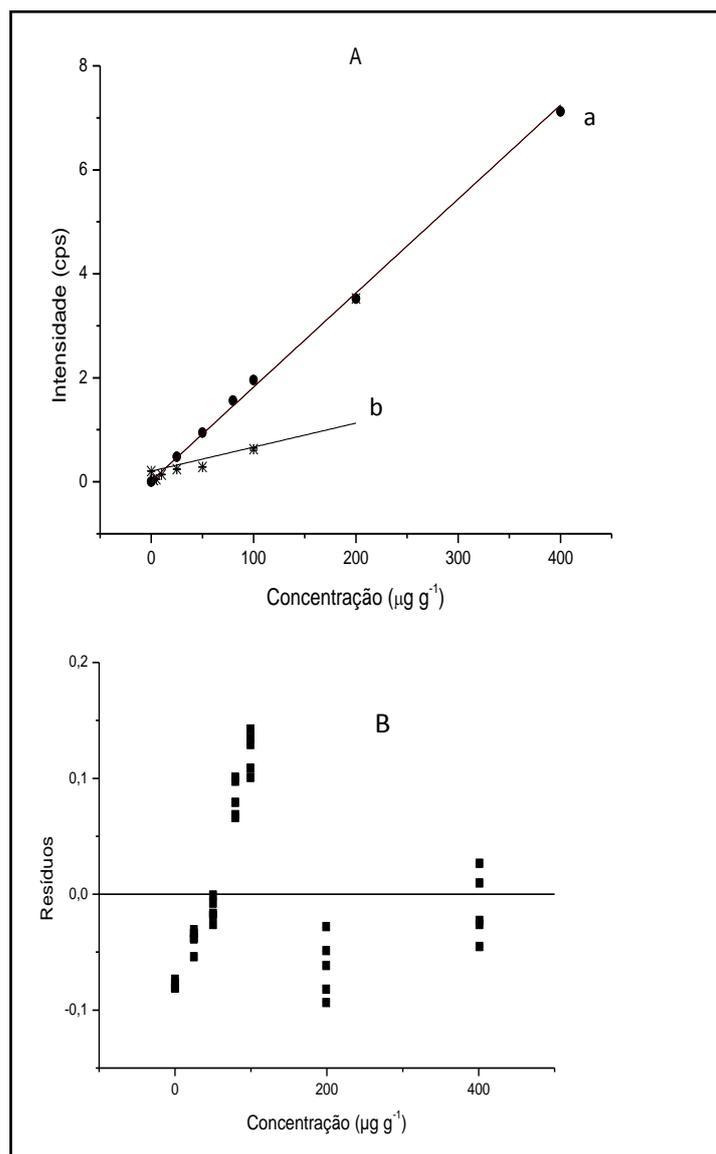


Figura 14. A. a) Curva analítica de V, utilizando padrões inorgânicos em meio aquosos com tetraborato de lítio sobre substrato sólido: $I_{XRF} = (1,8 \times 10^4 \pm 3,2 \times 10^{-4})C + (1,7 \times 10^{-2} \pm 1,8 \times 10^{-2})$; $R^2 = 0,998$. b) Curva analítica de V, utilizando padrões inorgânico em meio aquoso sobre substrato sólido: $I_{XRF} = (1,7 \times 10^4 \pm 3,2 \times 10^{-3})C + (2,0 \times 10^{-1} \pm 1,0 \times 10^{-2})$; $R^2 = 0,144$. B. Gráfico de resíduos da curva analítica.

Tabela 12. Resultado médio e desvio padrão das determinações de Al, Si e V em amostras de óleo combustível da ASTM (certificado anexo) utilizando EDXRF (n=4) com deposição de amostras submetidas a fusão e solução depositada em substrato sólido. Curva analítica assemelhada com adição de tetraborato de lítio.

Amostra	Elemento	Resultado EDXRF ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valores Certificados ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperação (%)	Teste-t (95%)	Conclusão
F61001	Al	22,3 \pm 0,6	25,6 \pm 3,8	88	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
	Si	19,2 \pm 1,5	23,3 \pm 4,3	90	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados s estatisticamente iguais
	V	21,4 \pm 0,36	17,6 \pm 2,6	122	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
F61005	Al	5,4 \pm 1,2	5,1 \pm 1,9	118	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
	Si	7,2 \pm 0,6	7,6 \pm 2,5	114	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
	V	138,4 \pm 0,9	91 \pm 17	39	$t_1 > t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente diferente
F61109	Al	2,7 \pm 1,1	3,6 \pm 1,2	80	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
	Si	6,0 \pm 0,5	6,8 \pm 2,7	107	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
	V	156 \pm 18	172 \pm 21	91	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais

O método também produziu bons resultados para amostras de petróleo do sistema Petrobras, submetidas ao processo de fusão, como se pode constatar na Tabela 13 (para a média de quatro determinações). Os resultados obtidos usando o método XRF foram comparados com os obtidos usando espectrometria de absorção atômica, com fusão da amostra. As recuperações alcançadas variaram entre 78 e 100% para o elemento silício, tomando como referência o resultado obtido por FAAS. No caso do alumínio, as concentrações não puderam ser determinadas por se encontrassem abaixo dos limites de determinação dos dois métodos (no

caso, abaixo de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ para FAAS). Apesar de não se ter conseguido medir a concentração de Al, esse fato indica uma concordância entre os dois métodos.

Os resultados para V também foram satisfatórios em duas das amostras em que esse elemento foi determinado, o que apontou a concordância entre os dois métodos, considerando nível de confiança de 95%.

Tabela 13. Resultado médio e desvio padrão das determinações de Al, Si e V em amostras de petróleo do sistema Petrobras utilizando EDXRF com deposição de solução de amostra, após fusão, em substrato sólido e usando curvas analíticas com padrões inorgânicos, em solução contendo tetraborato de lítio, depositadas em substrato.

Amostra	Elemento	Resultado EDXRF ($\mu\text{g g}^{-1}$)	n	Resultado FAAS ($\mu\text{g g}^{-1}$)	n	% de recuperação	Teste-t (95%)	Conclusão
Petróleo 10	Al	-	-	<LQ	-	-	-	-
	Si	$7,7 \pm 2,3$	4	$8,1 \pm 0,45$	3	95	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
	V	-	-	$1,05 \pm 0,06$	3	-	-	-
Petróleo 20	Al	-	-	<LQ	-	-	-	-
	Si	$2,2 \pm 0,05$	4	$2,8 \pm 0,38$	3	78,6	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
	V	$12,8 \pm 1,0$	4	$15,0 \pm 0,59$	3	85,3	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
Petróleo 30	Al	-	-	<LQ	-	-	-	-
	Si	$3,2 \pm 0,85$	4	$3,2 \pm 0,23$	3	100	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais
	V	$12,3 \pm 1,9$	4	$17,3 \pm 0,18$	3	71,1	$t_1 < t_{\text{tab}}$	Resultados estatisticamente iguais

4.4 Características de desempenho do método

As características de desempenho do método analítico baseado em EDXRF que se mostrou adequado para a determinação de Al e Si em petróleo são apresentadas nessa seção. Vale ressaltar que as características de desempenho estão sendo apresentadas apenas posteriormente aos estudos de exatidão por conta das condições experimentais que são definidas pelo instrumento ou em função do compromisso entre sensibilidade e tempo de análise, sendo esses já definidos previamente.

4.4.1 Resposta analítica

A faixa linear da curva analítica é definida como a região da curva onde há uma boa correlação linear entre os sinais analíticos registrados e as concentrações correspondentes ao componente a ser determinado nos padrões. O modelo da curva analítica para o elemento silício segue a equação da reta $I = (1,3 \times 10^3 \pm 2,4 \times 10^{-5})C + (4,3 \times 10^{-5} \pm 3,9 \times 10^{-4})$; onde C é dado $\mu\text{g g}^{-1}$, com $R^2 = 0,998$ na faixa até $60 \mu\text{g g}^{-1}$. Maiores concentrações não foram testadas e por isso não se pode afirmar nada sobre a magnitude da faixa total de concentrações em que a relação linear é mantida.

A curva analítica para o elemento alumínio segue a equação $I = (2,9 \times 10^3 \pm 6,7 \times 10^{-6})C + (4,7 \times 10^{-5} \pm 1,1 \times 10^{-4})$, onde C é dado $\mu\text{g g}^{-1}$, com $R^2 = 0,996$, na faixa até $60 \mu\text{g g}^{-1}$. Similarmente ao Si, maiores concentrações de Al não foram testadas e por isso não se pode afirmar nada sobre a magnitude da faixa total de concentrações em que a relação linear é mantida.

4.4.2. Precisão instrumental

A precisão instrumental foi avaliada por uma sequência de 10 determinações para Al e Si em uma amostra submetida ao processo de fusão e depositada em substrato sólido. Os resultados indicaram coeficientes de variação de 8% para o silício e 16% para alumínio.

4.4.3 Limite de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados com base no desvio padrão do sinal do branco (s_b), no caso o substrato com adição de solução ácida de tetraborato de lítio, e na sensibilidade da curva analítica (DOQ-CGCRE-008, 2011), como indicado abaixo.

$$LD = 3S_b \quad (3)$$

$$LQ = 10S_b \quad (4)$$

Os valores de LD ($n= 10$) foram $0,7 \mu\text{g g}^{-1}$ para o silício e $1,1 \mu\text{g g}^{-1}$ para o alumínio. Já os valores de LQ ($n= 10$) foram $2,4 \mu\text{g g}^{-1}$ para o silício, $3,6 \mu\text{g g}^{-1}$ para o alumínio.

4.4.4 Avaliação do Z-score e erro relativo

A avaliação estatística do tipo Z-score para as amostras de ensaio de proficiência da ASTM indicou resultados satisfatórios ($Z < 1,5$) para todas as amostras, em um intervalo de confiança de 95%. Na Figura 15 pode-se visualizar o resultado gráfico do teste.

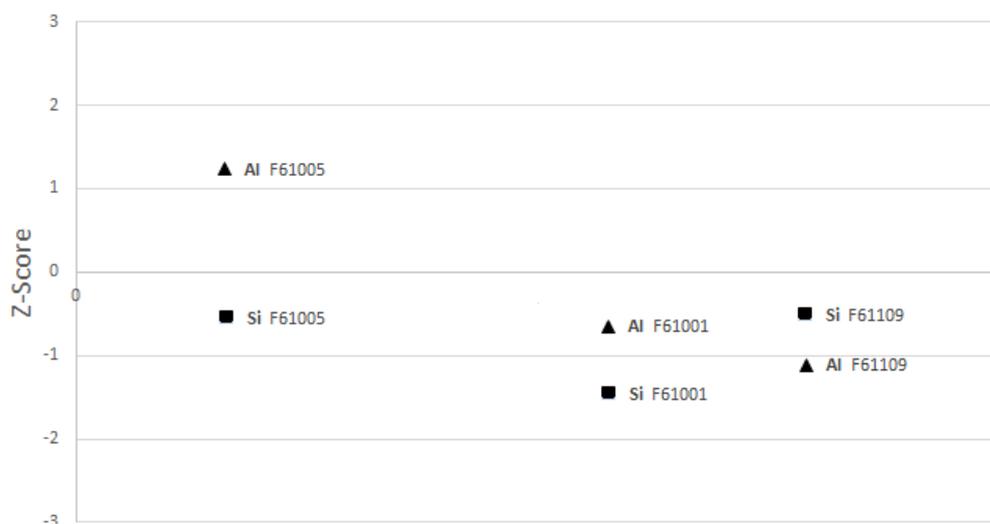


Figura 15. Gráfico Z-Score para diferentes amostras ASTM interlaboratoriais, F61001, F61109, F61005, (Silício: ■, Alumínio: ▲).

Uma forma de avaliar a exatidão em um método é calculando o erro relativo (ER), que é apresentada na forma de porcentagem como indicado na equação 5.

$$ER = \frac{X_{exp} - X_v}{X_v} \cdot 100 \quad (5)$$

onde X_{exp} é o valor da média experimental obtida e X_v é o valor aceito como verdadeiro (SKOOG, 2005). Na Tabela 14 são mostrados os erros relativos obtidos na determinação de Si e Al por EDXRF em três amostras de ensaios de proficiência da ASTM.

Tabela 14. Erro relativo das amostras ASTM interlaboratoriais.

Amostra	Erro Relativo (%)	
	Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Si ($\mu\text{g g}^{-1}$)
F61001	-12,3	-9,7
F61109	-19,6	7,2
F61005	17,5	14,1

A determinação de silício e alumínio em petróleo por EDXRF foi conseguida por meio da criação de curvas analíticas com padrões inorgânicos com tetraborato de lítio sobre substrato sólido e fusão da amostra (para obter um produto solúvel em água e livre de interferência de matriz), comprovando-se que a forma como se encontra a espécie química de interesse na amostra é de alta relevância, já que, apenas utilizando padrões semelhantes às amostras reais de petróleo (Al e Si em forma de aluminossilicatos) para a criação da curva analítica, pode-se obter resultados satisfatórios.

5 Conclusão

Os resultados analíticos obtidos nas amostras ASTM com a utilização das curvas analíticas com padrões orgânicos em óleo mineral sofreram com a interferência do enxofre na determinação do silício e alumínio. Foi evidenciado pelos espectros e pelos estudos específicos que a interferência não é de tipo espectral, mas sim, uma interferência de reforço. As curvas analíticas de silício e alumínio com argila em óleo mineral na forma líquida produziram maior sensibilidade que as curvas feitas só com padrões orgânicos em óleo mineral. Tal diferença pode ser explicada pelo fracionamento do material particulado, concentrando no fundo da cela, onde o feixe de raios-X incide.

O uso de substrato sólido diminuiu a espessura da amostra e a irradiação acontece numa camada mais fina da amostra. As incertezas relativas dos coeficientes de absorção mássicas dos elementos presentes nas amostras foram reduzidas, menor ruído de fundo foi obtido e efeitos secundários de fluorescência foram minimizados, ainda que a sensibilidade fosse afetada por conta da menor quantidade de material utilizada pela radiação de excitação. No caso das amostras cuja homogeneidade não é garantida durante o tempo de análise, a agitação seguida da imobilização do material no substrato garante que a determinação produzirá um retrato fiel da composição da amostra homogeneizada.

Ainda que as curvas analíticas feitas com padrões orgânicos em óleo mineral, sobre substrato sólido conseguem manter a homogeneidade, estabilidade e diminuir as interferências impostas pela matriz, para amostras ASTM interlaboratoriais, foram obtidos bons resultados na determinação dos elementos de interesse em amostras reais do sistema Petrobras, nas quais, o Al e Si se encontram como material particulado disperso na

amostra, indicando que a forma em que os elementos estão na amostra do sistema Petrobras (aluminossilicatos finamente divididos) e na amostra ASTM (forma orgânica) influencia no resultado. Vale salientar que uma parte de silício pode ser advindo da adição de anti-espumantes.

Quando as curvas analíticas são feitas com padrões inorgânicos em solução de tetraborato de lítio e a amostra é submetida ao procedimento padrão de fusão com tetraborato de lítio, antes da adição no substrato, um resultado satisfatoriamente exato é obtido, já que a matriz da amostra foi eliminada. Esse procedimento permitiu que se obtivessem resultados esperados, tanto para amostras ASTM interlaboratoriais, quanto para amostras do sistema Petrobras. Com o processo de fusão da amostra, elimina-se a matriz orgânica e possibilita a solubilização de quaisquer aluminossilicatos presentes.

A determinação de silício e alumínio com a utilização de padrões inorgânicos em solução de tetraborato de lítio, sobre substrato sólido, gera a mesma quantidade de trabalho na preparação de amostra em relação a uma determinação por espectrometria de absorção atômica e a mesma quantidade de resíduos, porém apresenta algumas vantagens, a saber:

- O método desenvolvido com uso de substrato sólido utiliza vácuo com atmosfera, o que não gera custo. Comparando com a espectrometria de absorção atômica, que utiliza gases óxido nitroso e acetileno, a redução do custo é considerável;

- Esse método, apesar de ter a etapa trabalhosa de abertura de amostra, como para FAAS, ainda é vantajoso, pois não é necessário que se prepare diariamente uma curva de calibração para todos os elementos a serem determinados, o que ocorre na FAAS. No caso do substrato sólido, a curva analítica pode ser guardada e utilizada em diversos experimentos já que o material está imobilizado;

- Consegue-se determinar em conjunto com Al e Si os elementos V e S, podendo ser ampliada para uma gama maior de elementos, variando desde o fósforo até o urânio, em uma mesma determinação, sem necessidade de troca de nenhum componente, o que no caso da FAAS

poderia ser feita apenas com alguns elementos no caso do uso de um instrumento de fonte contínua e alta resolução;

- As amostras preparadas no substrato sólido são estáveis e podem ser guardadas, para repetições, caso necessário. Ademais, a deposição em substrato sólido minimiza as questões relativas à homogeneidade da amostra após a transferência para o substrato, situação que é crítica quando se analisa o petróleo líquido na cela.

6

Referências bibliográficas

AMORIM, F. A. C.; WELZ, B.; COSTA, A. C. S.; LEPRI, F. G.; VALE, M. G. R.; FERREIRA, S. L. C. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. **Talanta**, v. 72, p. 349-359, 2007.

ASTM D5184 – 12: Standard Test Methods for Determination of Aluminum and Silicon in Fuel Oils by Ashing, Fusion, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Atomic Absorption Spectrometry. ASTM International. DOI: 10.1520/D5184-12.

BERTIN, E. P. **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis**; Plenum Press; Nova York, 1970, cap 10.

BETTINELLI, M.; TITTARELLI, P. Evaluation and validation of instrumental procedures for the determination of nickel and vanadium in fuel oils. **Spectrochimica Acta**, v. 9, p. 805-12, 1994.

BIRKS, L. S. **X-Ray Spectrochemical Analysis**; vol.11; 2a ed.; Interscience Publishers; Nova York, 1969, cap.07 e 08.

BRADLEY, H.B. **Petroleum Engineering Handbook**, Society of Petroleum Engineers, Richardson, p. 19.1–19.34, 1992.

PETER, B. **Theory of XRF, Getting acquainted with the principles**. Netherlands: analytical B.V, Copyright, volume 1, 2010.

DIAS, J. C.; KUBOTA, L. T.; NESTERENKO, P. N.; DICINOSKI, G. W.; HADDAD, P. R. A new high-performance chelation ion chromatographic system for the direct determination of trace transition metals in fuel ethanol. **Analytical Methods**, v. 2, p.1565-1570, 2010.

CIENFUEGOS, F.; DELMO, VAITSMAN. **Análise instrumental**. Editora Interciencia Ltda, 2000.

DOS SANTOS, D. S. S.; TEIXEIRA, A. P.; KORN, M. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of Mo and V in multiphase gasoline emulsions by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta**. v. 61, p. 592-595, 2006.

DOYLE, A. et al. Spectrometric methods for the determination of chlorine in crude oil and petroleum derivatives — A review. **Spectrochimica Acta**. v.

86, p. 102–107, 2013.

DU, B.; WEI, Q.; WANG, S.; YU, W. Application of microemulsions in determination of chromium naphthenate in gasoline by flame atomic absorption spectroscopy. **Talanta**, v. 44, p. 1803-1806, 1997.

DUYCK, C. et al. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta**. v. 62, n. 9, p. 939–951, 2007.

EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**; vol.01; Ed. Edgard Blucher; São Paulo, cap.09, 1972.

JENKINS, R. **X-Ray Spectrometry**; vol.99; John Wiley & Sons; Canadá, 1988, cap.07 e 09.

FILHO, V. F. N. Técnicas Analíticas Nucleares De Fluorescência De Raios X Por Dispersão De Energia e Por Reflexão Total. LFNATEC – Publicação técnica do laboratório de física nuclear aplicada. p. 1–63, 1999.

FORTUNY, E.B.; SILVA, A.C.; FILHO, R.L.F.V.; MELO, M.; NELE, R.C.C.; Measuring Salinity in crude oils: evaluation of methods and an improved procedure, **Fuel**, v. 87, p. 1241–1248, 2008.

GAZULLA, M. F. et al. Development of a WD-XRF analysis method of minor and trace elements in liquid petroleum products. **Fuel**, v. 108, p. 247–253, 2013.

GORDEEVA, V.P. et al. X-ray fluorescence determination of As, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, V and Zn in natural water and soil extracts after preconcentration of their pyrrolidinedithiocarbamates on cellulose filters. **Talanta**, v. 61, n. 3, p. 315-329, 2003.

IAEA- Industrial and environmental applications of nuclear analytical techniques, Report of a workshop held in Vienna, 7-11 September 1998.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/inmetro/oque.asp>>.

IP-501 Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, sodium, calcium, zinc and phosphorus in residual fuel oil by ashing, fusion and inductively coupled plasma emission spectrometry).

IP 470 Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, calcium, zinc and sodium in residual fuel oil by ashing, fusion and atomic absorption spectrometry.

KORN, M.; DAS G. A. et al. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels - A review. **Talanta**, v. 73, n. 1, p. 1–11, 2007.

LEYDEN, D. E. **Fundamentals of X-Ray Spectrometry – as Applied to**

Energy Dispersive Techniques; Trator X-Ray, INC.; cap. 1, 2 e 7; Califórnia, 1984.

LOMBARDO, A. Instrumentación para el análisis cualitativo multi-elemental en planta y suelos por EDXRF. **Tese**. Universidad Autónoma de Querétaro. 2012.

LOUBSER, M. et al. A thermogravimetric analysis study of volatilization of flux mixtures used in XRF sample preparation. **X-ray spectrometry**. v. 33, p. 212–215, 2004.

MARGUÍ, E.; VAN GRIEKEN, R.; FONTÀS, C.; HIDALGO, M.; QUERALT, I. Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by x-ray fluorescence techniques, **Applied Spectroscopy Reviews** .v. 49, p. 179-205, 2010.

MARKOWICZ, A. **An overview of quantification methods in energy-dispersive X-ray fluorescence analysis**. v. 76, n. 2, p. 321–329, 2011.

MELO, V. F. et al. Da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do grupo barreiras no município de aracruz , estado do espírito santo. **Tese**. Universidade Federal do Paraná, 2006.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-x. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531–539, 2001.

NAKANO, K.; OKUBO K.; TSUJI K. Preconcentration of environmental waters by agar for XRF analysis. **Powder diffraction**, v. 24, n. 2, p. 135-139, 2009.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª edição norte America. São Paulo. Editora Thomson, 2005.

SOUZA S. E, Determinação de cobre, ferro, níquel e zinco em matrizes etanólicas por espectrometria de fluorescência de raios-x com energia dispersiva após pré-concentração em papel cromatográfico. **Tese**. Universidade Federal da Bahia, 2012.

OJEDA, N. et al. Determination de V, Fe, Ni and S in petroleum crude oil by total reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta**. 48B: 247, 1993.

PANSU M.; GUATHEYROU J. **Handbook of soil analysis**, saint maur de fosses, france, Springer, 2007.

SHERMAN, J. The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures, **Spectrochimica Acta**. p. 283–306, 1995.

SPEIGHT, J. G.; WILEY, A. J. **Handbook of Petroleum Product Analysis**.

TEIXEIRA, L. S. G. et al. Simultaneous determination of copper and iron in automotive gasoline by X-ray fluorescence after pre-concentration on cellulose paper. **Talanta**, v.72, n. 3, p. 1073-1076, 2007.

VAN GRIEKEN, R. E., MARKOWICZ, A. A., **Handbook of X-Ray Spectrometry** 2nd ed.; Marcel Dekker Inc, Vol. 29, New York, 2002.

VIEIRA, A. C. et al. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química nova**, v. 30, n. 1, p. 146–152, 2007.

YANG, Z.; HOU, X.D.; JONES, B.T. Determination of wear metals in engine oil by mild acid digestion and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using solid phase extraction disks. **Talanta**, v. 59, n. 4, p. 673-680, 2002.

7

Anexo I

Certificado das Amostras ASTM interlaboratoriais



**Committee D-2
Interlaboratory
Crosscheck Program**

**#6 Fuel Oil
Sample ID: F61001
January 2010**

Issued by:

ASTM International
100 Barr Harbor Drive
West Conshohocken, PA 19428-2959
(610)832-9500 Phone
(610)832-9668 Fax

Sponsored by ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants

ASTM #6 Fuel Oil
Sample ID: F61001
January 2010
D5184 Method B: AAS (mg/kg)
Aluminum

No. Valid Results	74	Legend: 1 = Test result outside 3 sigma range for these test data 2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility 3 = Z-Score outside range of -2 to 2 R = Rejected NDS = No Data Submitted \$ = Data was submitted but no Z-score was calculated X = Lab precision may need improvement * = There is no available historical information for this program cycle ** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3.Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance." N/A = Not Applicable - Less than 4 Z-scores
Robust Mean	25.6	
Robust Standard Deviation	3.8	
Reproducibility ASTM Standard	6.9	
Reproducibility These Test Data	10.5	
Anderson Darling	0.63	
TPI	0.66	

ASTM #6 Fuel Oil
Sample ID: F61001
January 2010
D5184 Method B: AAS (mg/kg)
Silicon

No. Valid Results	71	Legend: 1 = Test result outside 3 sigma range for these test data 2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility 3 = Z-Score outside range of -2 to 2 R = Rejected NDS = No Data Submitted \$ = Data was submitted but no Z-score was calculated X = Lab precision may need improvement * = There is no available historical information for this program cycle ** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3.Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance." N/A = Not Applicable - Less than 4 Z-scores
Robust Mean	23.3	
Robust Standard Deviation	4.3	
Reproducibility ASTM Standard	10.9	
Reproducibility These Test Data	11.9	
Anderson Darling	0.51	
TPI	0.92	

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61001
 January 2010
 Vanadium- D1548
 (mg/kg)

No. Valid Results	10	Legend:
Robust Mean	17.59	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	2.61	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	1.76	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	7.23	R = Rejected
Anderson Darling	0.22	NDS = No Data Submitted
TPI	0.24	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3.Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable - Less than 4 Z-scores

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61001
 January 2010
 Sulfur- D2622
 (mass %)

No. Valid Results	24	Legend:
Robust Mean	0.30	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	0.01	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	0.03	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	0.03	R = Rejected
Anderson Darling	0.74	NDS = No Data Submitted
TPI	1.00	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3.Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable - Less than 4 Z-scores



**Committee D-2
Interlaboratory
Crosscheck Program**

**#6 Fuel Oil
Sample ID: F61005
May 2010
(Samples Shipped June 30, 2010)**

Issued by:

ASTM International
100 Barr Harbor Drive
West Conshohocken, PA 19428-2959
(610)832-9500 Phone
(610)832-9668 Fax

Sponsored by ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61005
 May 2010
 D5184 Method B: AAS (mg/kg)
 Aluminum

No. Valid Results	78	Legend:
Robust Mean	5.1	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	1.9	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	See Comment	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	5.3	R = Rejected
Anderson Darling	2.76	NDS = No Data Submitted
TPI	N/A	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3 Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable - Less than 4 Z-scores

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61005
 May 2010
 D5184 Method B: AAS (mg/kg)
 Silicon

No. Valid Results	74	Legend:
Robust Mean	7.8	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	2.5	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	See Comment	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	6.9	R = Rejected
Anderson Darling	1.24	NDS = No Data Submitted
TPI	N/A	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3 Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable - Less than 4 Z-scores

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61005
 May 2010
 Vanadium- D1548
 (mg/kg)

No. Valid Results	13	Legend: 1 = Test result outside 3 sigma range for these test data 2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility 3 = Z-Score outside range of -2 to 2 R = Rejected NDS = No Data Submitted \$ = Data was submitted but no Z-score was calculated X = Lab precision may need improvement * = There is no available historical information for this program cycle ** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance." N/A = Not Applicable - Less than 4 Z-scores
Robust Mean	353.05	
Robust Standard Deviation	17.40	
Reproducibility ASTM Standard	See Comment	
Reproducibility These Test Data	48.20	
Anderson Darling	0.06	
TPI	N/A	

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61005
 May 2010
 Sulfur- D2622
 (mass %)

No. Valid Results	19	Legend: 1 = Test result outside 3 sigma range for these test data 2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility 3 = Z-Score outside range of -2 to 2 R = Rejected NDS = No Data Submitted \$ = Data was submitted but no Z-score was calculated X = Lab precision may need improvement * = There is no available historical information for this program cycle ** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance." N/A = Not Applicable - Less than 4 Z-scores
Robust Mean	2.63	
Robust Standard Deviation	0.10	
Reproducibility ASTM Standard	0.15	
Reproducibility These Test Data	0.28	
Anderson Darling	0.26	
TPI	0.54	



**Committee D-2
Interlaboratory
Crosscheck Program**

**#6 Fuel Oil
Sample ID: F61109
September 2011**

Issued by:

ASTM International
100 Barr Harbor Drive
West Conshohocken, PA 19428-2959
(610)832-9500 Phone
(610)832-9668 Fax

Sponsored by ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants

ASTM #6 Fuel Oil
Sample ID: F61109
September 2011
D5184 Method B: AAS (mg/kg)
Aluminum

No. Valid Results	73	Legend: 1 = Test result outside 3 sigma range for these test data 2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility 3 = Z-Score outside range of -2 to 2 R = Rejected NDS = No Data Submitted \$ = Data was submitted but no Z-score was calculated X = Lab precision may need improvement * = There is no available historical information for this program cycle ** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance." N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores NSP = No Statistics Performed on < 6 data points
Robust Mean	3.6	
Robust Standard Deviation	1.2	
Reproducibility ASTM Standard	See Comment	
Reproducibility These Test Data	3.3	
Anderson Darling	4.35	
TPI		

ASTM #6 Fuel Oil
Sample ID: F61109
September 2011
D5184 Method B: AAS (mg/kg)
Silicon

No. Valid Results	73	Legend: 1 = Test result outside 3 sigma range for these test data 2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility 3 = Z-Score outside range of -2 to 2 R = Rejected NDS = No Data Submitted \$ = Data was submitted but no Z-score was calculated X = Lab precision may need improvement * = There is no available historical information for this program cycle ** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance." N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores NSP = No Statistics Performed on < 6 data points
Robust Mean	6.8	
Robust Standard Deviation	2.7	
Reproducibility ASTM Standard	See Comment	
Reproducibility These Test Data	7.5	
Anderson Darling	1.71	
TPI		

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61109
 September 2011
 Vanadium- D1548
 (mg/kg)

No. Valid Results	14	Legend:
Robust Mean	172.54	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	21.12	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	17.25	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	58.50	R = Rejected
Anderson Darling	0.31	NDS = No Data Submitted
TPI	0.29	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores
		NSP = No Statistics Performed on < 6 data points

ASTM #6 Fuel Oil September 2011
 Sample ID: F61109
 Sulfur- D2622

No. Valid Results	27	Legend:
Robust Mean	1.005	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	0.049	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	0.118	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	0.136	R = Rejected
Anderson Darling	0.17	NDS = No Data Submitted
TPI (Industry)	0.87	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores
		NSP = No statistics provided due to <6 valid results.



**Committee D-2
Interlaboratory
Crosscheck Program**

**#6 Fuel Oil
Sample ID: F61101
January 2011**

Issued by:

ASTM International
100 Barr Harbor Drive
West Conshohocken, PA 19428-2959
(610)832-9500 Phone
(610)832-9668 Fax

Sponsored by ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61101
 January 2011
 D5184 Method B: AAS (mg/kg)
 Aluminum

No. Valid Results	81	Legend:
Robust Mean	17.4	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	2.5	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	5.3	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	6.9	R = Rejected
Anderson Darling	0.81	NDS = No Data Submitted
TPI	0.77	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores
		NSP = No Statistics Performed on < 6 data points

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61101
 January 2011
 D5184 Method B: AAS (mg/kg)
 Silicon

No. Valid Results	84	Legend:
Robust Mean	19.3	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	4.6	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	9.6	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	12.7	R = Rejected
Anderson Darling	0.58	NDS = No Data Submitted
TPI	0.76	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores
		NSP = No Statistics Performed on < 6 data points

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61101
 January 2011
 Vanadium- D1548
 (mg/kg)

No. Valid Results	10	Legend:
Robust Mean	124.14	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	14.29	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	12.41	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	39.58	R = Rejected
Anderson Darling	0.35	NDS = No Data Submitted
TPI	0.31	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores
		NSP = No Statistics Performed on < 6 data points

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61101
 January 2011
 Sulfur- D2622
 (mass %)

No. Valid Results	32	Legend:
Robust Mean	2.51	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	0.07	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	0.14	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	0.19	R = Rejected
Anderson Darling	0.44	NDS = No Data Submitted
TPI	0.74	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores
		NSP = No Statistics Performed on < 6 data points



**Committee D-2
Interlaboratory
Crosscheck Program**

**#6 Fuel Oil
Sample ID: F61201
January 2012**

Issued by:

ASTM International
100 Barr Harbor Drive
West Conshohocken, PA 19428-2959
(610)832-9500 Phone
(610)832-9668 Fax

Sponsored by ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants

ASTM #6 Fuel Oil January 2012
 Sample ID: F61201
 D5184 Method B: AAS (mg/kg)
 Aluminum

No. Valid Results	72	Legend:
Robust Mean	31.1	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	7.1	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	7.8	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	19.7	R = Rejected
Anderson Darling	0.47	NDS = No Data Submitted
TPI (Industry)	0.40	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores
		NSP = No statistics provided due to <6 valid results.

ASTM #6 Fuel Oil January 2012
 Sample ID: F61201
 D5184 Method B: AAS (mg/kg)
 Silicon

No. Valid Results	68	Legend:
Robust Mean	32.2	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	6.1	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	13.6	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	16.9	R = Rejected
Anderson Darling	0.25	NDS = No Data Submitted
TPI (Industry)	0.80	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores
		NSP = No statistics provided due to <6 valid results.

ASTM #6 Fuel Oil January 2012
 Sample ID: F61201
 Vanadium- D1548
 (mg/kg)

No. Valid Results	9	Legend:
Robust Mean	87.69	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	1.75	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	8.77	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	4.85	R = Rejected
Anderson Darling	0.76	NDS = No Data Submitted
TPI (Industry)	1.81	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores
		NSP = No statistics provided due to <6 valid results.

ASTM #6 Fuel Oil January 2012
 Sample ID: F61201
 Sulfur- D2622

No. Valid Results	20	Legend:
Robust Mean	1.97	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	0.08	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	0.12	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	0.17	R = Rejected
Anderson Darling	0.24	NDS = No Data Submitted
TPI (Industry)	0.71	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores
		NSP = No statistics provided due to <6 valid results.



**Committee D-2
Interlaboratory
Crosscheck Program**

**#6 Fuel Oil
Sample ID: F61009
September 2010
(Samples Shipped November 24, 2010)**

Issued by:

ASTM International
100 Barr Harbor Drive
West Conshohocken, PA 19428-2959
(610)832-9500 Phone
(610)832-9668 Fax

Sponsored by ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61009
 September 2010
 D5184 Method B: AAS (mg/kg)
 Aluminum

No. Valid Results	79	Legend:
Robust Mean	12.1	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	2.2	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	4.2	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	6.1	R = Rejected
Anderson Darling	0.97	NDS = No Data Submitted
TPI	0.69	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores
		NSP = No Statistics Performed on < 6 data points

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61009
 September 2010
 D5184 Method B: AAS (mg/kg)
 Silicon

No. Valid Results	80	Legend:
Robust Mean	16.3	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	4.3	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	8.6	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	11.9	R = Rejected
Anderson Darling	0.42	NDS = No Data Submitted
TPI	0.72	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores
		NSP = No Statistics Performed on < 6 data points

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61009
 September 2010
 Vanadium- D1548
 (mg/kg)

No. Valid Results	15	Legend:
Robust Mean	149.17	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	12.20	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	14.92	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	33.79	R = Rejected
Anderson Darling	0.22	NDS = No Data Submitted
TPI	0.44	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores
		NSP = No Statistics Performed on < 6 data points

ASTM #6 Fuel Oil
 Sample ID: F61009
 September 2010
 Sulfur- D2622
 (mass %)

No. Valid Results	23	Legend:
Robust Mean	2.83	1 = Test result outside 3 sigma range for these test data
Robust Standard Deviation	0.07	2 = Test result outside 3 sigma range ASTM reproducibility
Reproducibility ASTM Standard	0.16	3 = Z-Score outside range of -2 to 2
Reproducibility These Test Data	0.19	R = Rejected
Anderson Darling	0.72	NDS = No Data Submitted
TPI	0.84	\$ = Data was submitted but no Z-score was calculated
		X = Lab precision may need improvement
		* = There is no available historical information for this program cycle
		** = Z-Score calculation equal to or greater than +/-3. Lab data labeled as "Rejected" and not included in statistical analysis. See report introduction for "A Check List for Investigating the Root Cause of Unsatisfactory Analytical Performance."
		N/A = Not Applicable on < 4 Z-scores
		NSP = No Statistics Performed on < 6 data points