

**CONTROLO ANALÍTICO DE IMPUREZAS EM MISTURAS DE SAIS FUNDIDOS USADAS EM  
TECNOLOGIAS DE SOLAR CONCENTRADO: ADEQUABILIDADE DE MÉTODOS****Sousa A.R., Calisto S.C., Crujeira A.T., Trancoso M.A.**

Unidade de Bioenergia e Biorrefinarias - Laboratório de Biocombustíveis e Biomassa, LNEG, Estrada do Paço do Lumiar, 22, Edifício E – 1º andar, 1649-038 Lisboa, Portugal; [rita.sousa@lneg.pt](mailto:rita.sousa@lneg.pt); [sandra.catarina@lneg.pt](mailto:sandra.catarina@lneg.pt); [teresa.crujeira@lneg.pt](mailto:teresa.crujeira@lneg.pt); [maria.trancoso@lneg.pt](mailto:maria.trancoso@lneg.pt)

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.5099>

**RESUMO**

Apresentam-se métodos de ensaio para quantificar impurezas em misturas de sais fundidos que combina a cromatografia iónica para cloreto e sulfato, a análise de fluxo segmentado para nitrito, a espectrometria de absorção atómica com chama para cálcio, magnésio e sódio. As impurezas metálicas são identificadas por análise qualitativa de fluorescência de raios X. Os métodos selecionados foram adaptados dos incluídos no âmbito de acreditação do Laboratório de Biocombustíveis e Biomassa com validação do modelo matemático das funções de calibração, controlo da sua estabilidade no tempo, limites de quantificação, precisão e veracidade. Com base nos dados obtidos calculou-se a incerteza de medição. A declaração da adequabilidade dos métodos de ensaio para quantificar impurezas em sais fundidos teve por base a avaliação da conformidade do limite de quantificação em relação a limites de decisão. Estes foram calculados a partir dos valores máximos de níveis de impurezas, tendo em conta a incerteza de medição e uma regra de decisão que estabelece uma confiança elevada na aceitação correta.

**PALAVRAS-CHAVE:** Sais Fundidos; Impurezas; Conformidade; Incerteza; Limites de Decisão

**ABSTRACT**

Test methods are presented to quantify impurities in salts mixtures combining ion chromatography for chloride and sulfate, segmented flow analysis for nitrite, flame atomic absorption spectrometry for calcium, magnesium and sodium. Impurities of metals are identified by qualitative X-ray fluorescence analysis. The methods used were adapted from those included in the accreditation scope of Laboratory of Biofuels and Biomass with validation of the mathematical model of the calibration functions and its stability over time, limits of quantification, precision and trueness. Measurement uncertainty was calculated using the validation and quality control data. The statement of the adequacy of the test methods for quantification of impurities in molten salts is based on the assessment of the conformity of the quantification limits in relation to decision limits. These were obtained from the maximum impurity levels considering the measurement uncertainty and a decision rule with a high level of confidence in correct acceptance.

**KEYWORDS:** Molten Salts; Impurities; Conformity; Uncertainty; Limits of Decision

## INTRODUÇÃO

A principal vantagem das tecnologias de solar concentrado (CSP), comparativamente a outras fontes renováveis, é a possibilidade de armazenamento de energia térmica e assim providenciar energia despachável (Bonk *et al.*, 2018). Os sistemas CSP utilizam com frequência misturas de sais fundidos em alternativa aos óleos térmicos, uma vez que têm custos mais reduzidos, propriedades térmicas mais estáveis e baixas pressões de vapor (Villada *et al.*, 2018).

A mistura de sais fundidos de nitratos de Na e K, na proporção 60-40, foi pioneira nestes sistemas e continua a ser considerada uma mistura de referência. Atualmente desenvolveram-se outras misturas de nitratos, nomeadamente misturas ternárias de Na/Ca/K e quaternárias Ca/K/Li/Na (Pedrosa *et al.*, 2018). As impurezas presentes nos sais fundidos podem afetar significativamente a eficácia de produção de calor e potenciar efeitos de corrosão (Fernández *et al.*, 2015) o que exige procedimentos analíticos fiáveis na sua caracterização.

Neste trabalho, apresenta-se uma combinação de métodos de ensaio para a determinação quantitativa das impurezas nítrico, cloreto, sulfato, magnésio, cálcio e insolúveis (Bonk *et al.*, 2018), e sódio, em misturas de sais fundidos, que engloba a cromatografia iónica para cloreto e sulfato, a análise de fluxo segmentado para nítrico, a espectrometria de absorção atómica com chama para cálcio, magnésio e sódio e a gravimetria para o teor de insolúveis. As impurezas metálicas são identificadas por análise qualitativa de fluorescência de raios X em dispersão de comprimentos de onda. Na sequência desta análise a quantificação de elementos metálicos, nomeadamente Fe, Cr, Mn, poder-se-á efetuar por espectrometria de absorção atómica com câmara de grafite.

Os métodos de ensaio usados foram adaptados dos incluídos no âmbito de acreditação do Laboratório de Biocombustíveis e Biomassa ([http://www.ipac.pt/pesquisa/ficha\\_lae.asp?id=L0041](http://www.ipac.pt/pesquisa/ficha_lae.asp?id=L0041)) após uma validação adequada. Atualmente, conceitos como validação de métodos, controlo de qualidade e incerteza de medição são cada vez mais importantes pois estão relacionados com a responsabilidade de produzir resultados com incerteza adequada em tomadas de decisão.

A validação de métodos permite demonstrar a capacidade do método em produzir resultados fiáveis em relação ao uso pretendido. Na implementação do programa de validação e obtenção das suas características metrológicas, nomeadamente a validação do modelo matemático das funções de calibração e controlo da sua estabilidade no tempo, limites de quantificação, precisão e veracidade, usou-se uma abordagem intralaboratorial de acordo com orientações da Eurachem (Magnusson B. e U. Örnemark, 2014). O conjunto de técnicas e atividades de carácter operacionais usadas para satisfazer os requisitos de qualidade designa-se por Controlo da Qualidade (Funk *et al.*, 1995). Definiram-se ações de controlo da qualidade e critérios de aceitação baseadas na experiência do laboratório para estes analitos em diversas matrizes.

A incerteza de medição, apesar de não ser uma característica de desempenho do método de ensaio mas uma propriedade do resultado obtido com um método de ensaio, em que os estudos de validação e o controlo da qualidade englobaram todo o procedimento, dá as informações necessárias para assegurar a qualidade do resultado permitindo comparabilidade. As principais componentes de incerteza são a precisão e a veracidade o que combina os erros aleatórios e sistemáticos, respetivamente. A componente de precisão, obtida em condições de precisão intermédia, foi estimada pela combinação das incertezas associada aos critérios de aceitação de duplicados e dos padrões de controlo no limite de quantificação, por se tratar de quantificação de impurezas, e a componente de veracidade a partir da aceitação do valor da recuperação para os ensaios de fortificação do analito nas amostras.

A avaliação da adequabilidade dos métodos de ensaio para quantificar impurezas em sais fundidos realizou-se segundo as orientações EURACHEM (Ellison e Williams, 2007) para a avaliação da conformidade dos resultados em relação a um limite máximo tendo em conta a sua incerteza de medição. Neste trabalho declara-se que um método de ensaio é adequado à quantificação das impurezas definidas por Bonk *et al.*, 2018, em sais fundidos, nos casos em que o limite de quantificação do método de ensaio é inferior a um limite de decisão. Este limite de decisão é determinado descontando uma banda guarda ao limite da impureza. O valor dessa banda guarda é calculado pelo produto entre o valor da incerteza combinada da medição e o valor  $t$  unicaudal para um nível de confiança de 95 % e elevada confiança na aceitação.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais e Métodos

Todas as soluções usadas nos métodos de ensaio foram preparadas com água ultrapura de grau 2 produzida por um sistema Milli Q da Millipore e reagentes de qualidade analítica e pureza estabelecida.

As medições de sódio, cálcio e magnésio por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) foram realizadas num espectrômetro UNICAM SOLAAR 969 equipado com queimador de 5 cm de percurso ótico e chama de ar-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> estequiométrica. Como fontes de radiação utilizaram-se lâmpadas de cátodo oco a 75 % da intensidade máxima da sua risca mais sensível. O espectrômetro foi considerado apto se a absorvância do padrão enquadrar o valor do fabricante até desvio máximo de  $\pm 30\%$ . As soluções padrão de calibração (CS) foram preparadas, por diluição sucessiva, de soluções padrão individuais Merck *certipur* com  $(1002 \pm 4)$  mg L<sup>-1</sup> para sódio em HNO<sub>3</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup> e  $(1001 \pm 4)$  mg L<sup>-1</sup> para magnésio e cálcio em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> com 5 g L<sup>-1</sup> de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A adição deste agente libertador evita interferências de fosfatos, aluminatos e silicatos. Cada valor de absorvância corresponde à média de três leituras efetuadas com 3 segundos de tempo de integração.

Os aniões cloreto e sulfato foram determinados por cromatografia iônica (IC) usando um cromatógrafo Dionex IC 3000 com detetor de condutividade acoplado. O sistema de separação é constituído pela coluna DIONEX IonPac AS9-HC 4x50m m; pré - coluna DIONEX IonPac AG9-HC 4x50 mm e supressor auto regenerativo ERS-500 4-mm. Usou-se como eluente uma solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 9.0 mmol L<sup>-1</sup> com condutividade de  $(23 \pm 2)$   $\mu$ S cm<sup>-1</sup> introduzido no sistema com um caudal de 1 mL min<sup>-1</sup>. O volume de injeção foi de 25  $\mu$ L. As áreas dos picos e cálculos foram realizados com o software Chromeleon 6.70 version. As CS foram preparadas por diluição, em meio aquoso, a partir de soluções comerciais *certipur* com concentração de  $(995 \pm 2)$  mg L<sup>-1</sup> em sulfatos e  $(1000 \pm 5)$  mg L<sup>-1</sup> em cloretos.

O ião nitrito foi determinado por análise automática com fluxo segmentado usando um equipamento da SKALAR SA 2000 com módulo de determinação de nitritos por absorção molecular e respetivo software. As CS foram preparadas em meio aquoso a partir de uma solução padrão preparada no laboratório  $(1000 \pm 5)$  mg L<sup>-1</sup> em nitritos por dissolução de 0.6098 g de nitrato de sódio, previamente seco em estufa a 105°C durante 24 horas, em 100 ml de água.

A estabilidade das funções de calibração foi avaliada com soluções padrão de controlo da qualidade (QCS) preparadas tal como indicado para as CS, utilizando soluções padrão independentes.

O teor em insolúveis foi obtido de acordo com o procedimento analítico para determinação de sólidos suspensos totais em águas (APHA, 2540D) após solubilização de 12 g de sal fundido em 250 ml água. A solução foi filtrada por um filtro de éster de celulose de porosidade 0.45  $\mu$ m e o resíduo e filtro foi seco a  $(104 \pm 1)$  °C até obtenção de massa constante (considera-se massa constante quando a diferença entre pesagens sucessivas é inferior a 0.5mg). A secagem dos filtros e resíduo foi efetuada na estufa de secagem MMM\_Medcenter Einrichtungen GmbH, Venticell 55, calibrada para o intervalo de temperatura do ensaio.

As impurezas metálicas foram identificadas por análise qualitativa de fluorescência de raios X em dispersão de comprimentos de onda (WDXRF) utilizando um espectrômetro sequencial AXIOS da PANalytical equipado com um gerador de 4kW, uma ampola de anti-cátodo de ródio e sete cristais. A identificação dos elementos presentes nas amostras foi realizada por comparação dos ângulos ( $^{\circ}2\theta$ ) de cada pico com uma base de dados integrada no *software* SuperQ da PANalytical. O espectrômetro foi considerado apto se no ensaio em branco (ácido bórico na forma de pastilha) não se detetarem elementos diferentes daqueles presentes nos registos anteriores e se no ensaio com uma amostra de composição conhecida e de largo espectro (Monitor) para cada risca K <sub>$\alpha$</sub>  e L <sub>$\alpha$</sub>  dos elementos presentes a diferença entre o ângulo ( $^{\circ}2\theta$ ) for inferior a 0.15 relativamente ao ângulo ( $^{\circ}2\theta$ ) de referência. As amostras de sais devem ter granulometria inferior a 150  $\mu$ m de modo que a superfície exposta aos raios X seja lisa e uniforme, o que é requisito de WDXRF para análise de pós.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Mensuranda

A fração mássica de cada impureza obtida por FAAS, IC e SFA, expressa em %(m/m), foi calculada pela Eq. (1). No caso do teor de insolúveis a sua fração mássica calculou-se pela Eq. (2).

$$w = \frac{10^{-4} \gamma V F_{dil}}{m} \quad (1)$$

$$w = \frac{100 m_r}{m} \quad (2)$$

em que  $\gamma$  é a concentração mássica de uma impureza nas soluções do sal fundido (mg L<sup>-1</sup>), V é o volume da solução de dissolução (mL), m é a massa de sal fundido (g),  $F_{dil}$  é a razão de diluição e  $m_r$  é a massa do resíduo seco (g).

### Validação e Controlo da Qualidade

Na tabela 1 apresentam-se as características de desempenho das funções de calibração obtidas por regressão assumindo variâncias homogêneas dos sinais instrumentais nas gamas de trabalho. A linearidade das funções foi avaliada pelo teste de Mandell (Funk *et al.*, 1995). Verificou-se que a regressão linear foi o melhor ajuste para o nitrito, cloretos, sulfatos e sódio porque os valores teste TV são inferiores a valor crítico de Fisher,  $F$ , enquanto que para Mg e Na o melhor ajuste foi a polinomial de segundo grau ( $TV > F$ ). A qualidade do ajuste foi avaliada pelo desvio padrão relativo,  $RSD_{x_0}$ , uma vez que o desvio padrão residual é um indicador da dispersão dos valores. Obtiveram-se  $RSD_{x_0} \leq 0.02$  o que é aceitável para as técnicas instrumentais e gamas usadas (Welz, 1999). Os limites de quantificação  $\gamma_{LOQ}$  foram calculados a partir dos brancos de calibração e dos desvios padrão residuais de acordo com as definições da IUPAC (IUPAC, 1978 e Currie, 1995) e recomendações de Miller e Miller, 2018, já discutidos previamente por Trancoso *et al.*, 2003 e 2012. Os valores de  $\gamma_{LOQ}$  são iguais ou inferiores ao valor de concentração do padrão de calibração de menor concentração (Tabela 1), como requerido.

Tabela 1. Características de desempenho das funções de calibração

Método	Ião	Gama (mg L <sup>-1</sup> )	$RSD_{x_0}$	TV	$F$	$\gamma_{LOQ}$ (mg L <sup>-1</sup> )
SFA	Nitrito	0.002-0.050 <sup>(1)</sup>	0.025	3.5	34.1	0.0007
IC	Cloreto	1-15 <sup>(1)</sup>	0.017	0.92	34.1	1
	Sulfato	1-15 <sup>(1)</sup>	0.002	0.56	34.1	1
FAAS	Magnésio	0.04-0.4 <sup>(2)</sup>	0.004	140	34.1	0.04
	Cálcio	0.8-6 <sup>(1)</sup>	0.018	0.82	34.1	0.4
	Sódio	0.02-0.4 <sup>(2)</sup>	0.004	49	21.2	0.02

<sup>(1)</sup> linear; <sup>(2)</sup> polinomial de segundo grau;  $RSD_{x_0} = \frac{s_y}{E(\bar{x})}$ ; TV – valor teste,  $TV = DS^2/s_{y_2}^2$  com  $DS^2 = (N - 2)s_{y_1}^2 - (N - 3)s_{y_2}^2$ ;  $F$  - valor crítico de Fisher (para  $f_1=1$ ;  $f_2=N-3$ ;  $P=99\%$ );  $N$  - número de pares ordenados;  $\gamma_{LOQ} = 10 \frac{s_y}{E(\bar{x})}$ ;  $E(\bar{x})$  – sensibilidade (Tabela 2);  $s_{y_1} = \sqrt{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2/(N - 2)}$ ;  $s_{y_2} = \sqrt{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2/(N - 3)}$ ;  $s_{y_1}$  e  $s_{y_2}$  desvio padrão residual do ajuste linear e polinomial de 2º grau (Miller e Miller, 2018; Funk *et al.*, 1995).

De modo a garantir as características de desempenho das funções de calibração, definiram-se as ações de controlo de qualidade e critérios de aceitação (Tabela 2) para a ordenada na origem e sensibilidade das curvas de calibração definidas como sendo a derivada de primeira ordem da curva de calibração na gama de trabalho. No caso das funções lineares, a sensibilidade corresponde ao declive e, nas funções de segundo grau, à derivada da equação no ponto médio de concentrações. Caso não se cumpra algum dos critérios, avaliam-se as causas e procede-se a nova calibração. Para além do estabelecido na Tabela 2, acresce que os coeficientes de determinação devem ser superiores ou iguais a 0.995.

Tabela 2. Ações de controlo da qualidade as funções de calibração e critérios de aceitação

Método	Ião	$B_c$	$a$	$E(\bar{x})$	$\gamma_{QCS}^\#$ mg L <sup>-1</sup>	Erro relativo
AFS	Nitrito	$-1 \leq B_c \leq 1$ UD	$a \pm 5\%$ UD	$(0.025 \pm 0.005)$ UD $\mu\text{g}^{-1}$ L	0.002	0.10
IC	Cloreto	Cromatogramas isentos de picos	$(-0.1 \text{ a } 0.1)$ $\mu\text{S}$	$(0.13 \text{ a } 0.20)$ $\mu\text{S mg}^{-1}$ L	1.0	0.15
	Sulfato			$(0.09 \text{ a } 0.13)$ $\mu\text{S mg}^{-1}$ L		
FAAS	Magnésio	$B_c \leq 0.015$ UA	$ B_c - a  \leq 0.003$	$(1.0 \pm 0.2)$ UA $\text{mg}^{-1}$ L	0.04	0.15
	Cálcio	$B_c \leq 0.015$ UA		$(0.043 \pm 0.013)$ UA $\text{mg}^{-1}$ L	0.8	0.15
	Sódio	$B_c \leq 0.010$ UA		$(0.60 \pm 0.09)$ UA $\text{mg}^{-1}$ L	0.02	0.10

$B_c$  - Branco de calibração;  $a$  - ordenada na origem; UD – unidades digitais; UA – unidades de absorvância;  $E(\bar{x})$  – sensibilidade (Funk *et al.*, 1995);  $\gamma_{QCS}^\#$  - concentração das soluções de controlo da qualidade no limite de quantificação.

A estabilidade das curvas de calibração ao longo do ensaio foi avaliada pela análise de QCS. Usaram-se dois níveis de concentração de QCS: uma no meio da função, analisado em cada conjunto de 6 amostras em que se aceita o valor de  $\gamma_{QCS}$  obtido desde que os erros relativos sejam inferiores a 0.10 para cloretos e sulfatos, e 0.05 para os restantes; e um outro no ponto de menor concentração, analisado sempre que a concentração das soluções amostras de medição sejam inferiores a  $\gamma_{LOQ}$  (Tabela 2). Caso estes critérios não se cumpram recalibra-se o equipamento repetindo as amostras desde o último controlo aceite.

### Precisão e Veracidade do método

A precisão está relacionada com os erros aleatórios e foi avaliada em condições de repetibilidade e de precisão intermédia, tendo em conta as seguintes ações de controlo da qualidade:

- i. Precisão, em condições de repetibilidade, avaliada a partir dos ensaios em duplicado com limite relativo de repetibilidade,  $r^{rel}$ , de 0.10 para todos os parâmetros, com exceção de nitrato em que  $r^{rel} = 0.05$ .
- ii. Precisão, em condições de precisão intermédia, avaliada pela combinação dos ensaios em duplicado com os QCS e seus respetivos critérios de aceitação.

A veracidade, característica associada aos erros sistemáticos, foi avaliada como taxa de recuperação,  $R$ , a partir de ensaios de fortificação das soluções de dissolução dos sais fundidos. Considerou-se ausência de erro da medição sempre que  $0.90 \leq R \leq 1.10$ .

#### Limite de quantificação do método

Na análise de impurezas, a característica do método de ensaio determinante é o seu limite de quantificação, o qual deve ser obtido em condições metrológicas de precisão e veracidade bem definidas (Magnusson B. e U. Örnemark, 2014). Os limites de quantificação (expressos em fração mássica),  $w_{LOQ}$ , foram calculados a partir das Eq. (1) e (2) considerando os valores de  $\gamma_{LOQ}$  indicados na Tabela 1:  $m = 0.25$  g para cálcio, magnésio e sódio e  $m = 0.5$  g para nitratos, cloretos, sulfatos;  $F_{dil} = 10$  para nitratos e  $F_{dil} = 2,5$  para sulfatos, para melhor separação dos picos, e  $F_{dil} = 1$  para os restantes elementos. No caso do teor de insolúveis, o valor de  $m_r$  correspondente ao limite de quantificação foi calculado multiplicando por 10 o valor do desvio padrão do padrão de controlo de menor concentração, tendo-se obtido  $2.5 \text{ mg L}^{-1}$ . Na Tabela 3 apresentam-se os valores de  $w_{LOQ}$  obtidos.

#### Incerteza de medição dos resultados

A incerteza de medição foi calculada por uma abordagem empírica com base nos parâmetros do desempenho global da medição, nomeadamente a incerteza padrão relativa da precisão intermédia,  $u_{PI}^{rel}$ , e da recuperação,  $u^{rel}(R)$  (Ellison e Williams, 2012). Esta abordagem é válida se o controlo da qualidade englobar todo o procedimento e for realizado num período de tempo adequado. Nestas condições a incerteza combinada relativa do teor de uma impureza,  $u_c^{rel}(w)$  é dada pela Eq. (3) e os resultados apresentam-se na Tabela 3.

$$u_c^{rel}(w) = \sqrt{(u_{PI}^{rel})^2 + (u^{rel}(R))^2} \quad (3)$$

A componente  $u_{PI}^{rel}$  foi estimada a partir da Eq. (4) englobando:

- desvio padrão relativo,  $s_r^{rel}$ , em condições de repetibilidade calculado com base na definição de limite de repetibilidade para duplicados,  $s_r^{rel} = r^{rel}/2.8$ , pelo que  $s_r^{rel} = 0.018$  para nitratos e  $s_r^{rel} = 0.036$  para os outros analitos.
- desvio padrão relativo,  $s_{QCS}^{rel}$ , obtido do critério de aceitação do erro relativo de  $\gamma_{QCS}$  (Tabela 2) para níveis próximos do limite de quantificação, assumindo uma distribuição retangular, porque este trabalho tem no seu objetivo avaliações de conformidade ao nível de concentração do teor de impurezas. Assim  $s_{QCS}^{rel} = 0.086$  para cloretos e sulfatos e  $s_{QCS}^{rel} = 0.058$  para os restantes.

$$u_{PI}^{rel} = \sqrt{(s_r^{rel})^2 + (s_{QCS}^{rel})^2} \quad (4)$$

O valor de  $u^{rel}(R)$  foi estimado a partir do critério de aceitação da recuperação assumindo uma distribuição retangular pelo que  $u^{rel}(R) = 0.058$ .

A incerteza expandida foi obtida da incerteza padrão combinada multiplicada por um fator de expansão  $k$  igual a 2, o que, para uma distribuição normal, corresponde a um nível de confiança aproximadamente igual a 95% (tabela 3).

#### Análise qualitativa

Na Figura 1 apresentam-se os espectros de uma mistura ternária de Na/Ca/K em que se mostra o posicionamento (cristal e ângulos ( $2\theta$ )) dos picos que permitem identificar a presença de impurezas metálicas de ferro, manganês ou níquel. Em paralelo, e como referência, procedeu-se à análise qualitativa dos reagentes  $\text{KNO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , ambos de qualidade pró-análise, cujos espectros se apresentam na mesma Figura.

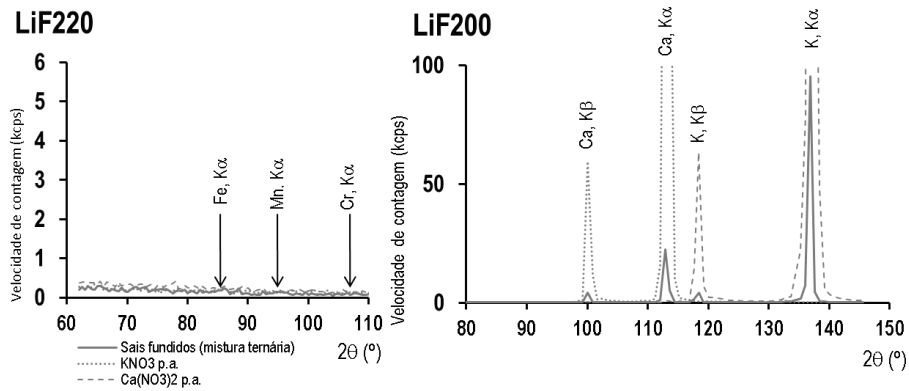


Fig. 1. Análise qualitativa por espectrometria de fluorescência de raios X numa mistura ternária de Na/Ca/K para identificação da presença de impurezas (Fe, Mn ou Cr).

Os elementos Fe, Mn e Cr foram analisados utilizando o cristal LiF220, não se tendo detetado nenhum pico nos ângulos ( $2\theta$ ) correspondentes às linhas  $K_{\alpha}$  característica de cada daqueles elementos. Conclui-se assim que nenhuma destas impurezas metálicas está presente na mistura ternária pelo que não é necessário proceder a nenhuma análise subsequente.

Relativamente aos constituintes Ca e K da mistura ternária, as intensidades das linhas  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  características de cada um desses elementos foram inferiores às obtidas com a referência permitindo inferir que se está na presença de uma mistura de que aqueles dois elementos fazem parte. Os elementos Ca e K foram analisados utilizando o cristal LiF200.

#### Adequabilidade ao uso dos métodos quantitativos

O limite de quantificação, obtido com um método de ensaio validado, é determinante na avaliação da adequabilidade de um método de ensaio à quantificação de impurezas. Por outro lado a qualidade metrológica de um resultado é indicado pela incerteza de medição que lhe está associada. A fim de avaliar se um resultado de ensaio com incerteza de medição associada está conforme um valor limite, para um nível confiança estabelecido, é necessário definir uma *regra de decisão* baseada nos riscos associados a uma tomada de decisão errada, o que permite calcular uma banda de guarda,  $g$ , e definir uma *zona de aceitação* e uma *zona de rejeição*, como se ilustra na Figura 2. O limite de decisão e as zonas de aceitação e rejeição são calculados com base na especificação e na regra de decisão (Ellison e Williams, 2007).

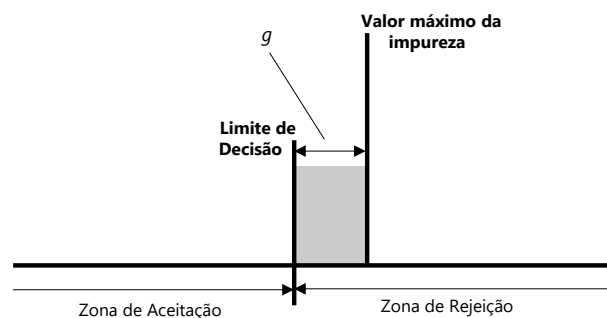


Fig. 2. Zona de aceitação e zona de rejeição para o valor máximo da impureza com uma regra de decisão que estabelece um nível de confiança elevado na aceitação correta.  $g$  - banda guarda.

Neste trabalho os resultados de ensaio em avaliação de conformidade são os valores de  $w_{LOQ}$  indicados na Tabela 3, bem como a sua incerteza de medição para um nível confiança de aproximadamente 95% e os valores limites máximos de impurezas em sais fundidos estabelecidas por Bonk *et al.*, 2018. O valor de  $g$  foi calculado pelo produto entre a incerteza combinada (Tabela 3) e  $k = 1.645$ , o que corresponde a um valor de  $t$  unicaudal para um nível de confiança de 95 % ( $\alpha = 0.05$ ). A regra de decisão foi focada numa aceitação correta pelo que o limite de decisão estabelece que o método é adequado ao estudo de impurezas se o valor de  $w_{LOQ}$  for inferior ao limite de decisão. Na Tabela 3 apresentam-se os resultados obtidos sendo que se pode declarar que os métodos estudados neste trabalho são adequados à quantificação das impurezas nitratos, cloratos, sulfatos, magnésio, cálcio, sódio e insolúveis em sais fundidos.

Tabela 3. Avaliação da conformidade dos valores de  $w_{LOQ}$  para análise de impurezas em sais fundidos comparativamente aos limites de (Bonk et al., 2018)

Parâmetro	$u_c^{rel}$	$U^{rel}$	Limite máximo	$w_{LOQ}$	Limite de decisão	Avaliação
			% (m/m)			
Nitritos	0.084	0.17	0.20	0.0005	0.17	C
Cloretos	0.11	0.22	0.03	0.02	0.025	C
Sulfatos	0.11	0.22	0.15	0.05	0.12	C
Magnésio	0.11	0.22	0.04	0.002	0.033	C
Cálcio	0.11	0.22	0.04	0.03	0.033	C
Sódio	0.089	0.18	-	0.001	-	-
Insolúveis	0.089	0.18	0.06	0.02	0.051	C

$u_c^{rel}$  - incerteza combinada relativa;  $U^{rel}$  - incerteza expandida relativa ( $k = 2$ ;  $\alpha = 0.05$ );  $w_{LOQ}$  - limite de quantificação em fração mássica; limite de decisão ( $\alpha=0.05$ ) =  $1.645 u_c^{rel}$ ; C - Conforme.

### CONCLUSÃO

A adequabilidade dos métodos de ensaio para quantificar impurezas em misturas de sais fundidos, para além do cumprimento da precisão e veracidade estabelecidas no controlo da qualidade do laboratório, efetua-se através da avaliação de conformidade dos limites de quantificação em relação aos limites de decisão estabelecidos a partir do valor máximo de impurezas referidos em Bonk et al., 2018 tendo em conta a incerteza de medição no  $w_{LOQ}$  e uma regra de decisão que estabelece um nível de confiança elevado na aceitação correta. A rastreabilidade metrológica é estabelecida pela pureza indicada em certificados de reagentes para análise (p.a.), que também incluem os valores máximos de impurezas (Tabela 3).

A cromatografia iónica para quantificação de cloreto e sulfato, a análise de fluxo segmentado para quantificação de nitrito, a espectrometria de absorção atómica com chama para quantificação de cálcio, magnésio e sódio, e a gravimetria para quantificação de insolúveis são métodos adequados à determinação de impurezas em sais fundidos uma vez que o limite de quantificação do método de ensaio de cada um dos métodos e para cada um dos parâmetros é inferior a um limite de decisão determinado descontando uma banda guarda a qual foi calculada pelo produto entre o valor da incerteza combinada da medição e o valor  $t$  unicaudal para um nível de confiança de 95 % ( $\alpha = 0.05$ ) e elevada confiança na aceitação.

A espectrometria de WDFRX apresenta-se como um método adequado para a identificação da presença de impurezas metálicas em misturas de sais fundidos, seguindo estas para análise quantitativa apenas nos casos em que essa identificação é positiva. Acresce que a WDXRF permite também identificar os catiões principais de misturas de sais fundidos o que contribui para a identificação dos sais constituintes dessas misturas.

### AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi efetuado na Infraestrutura de Investigação para a Biomassa e a Bioenergia (BBRI - *Biomass and Bioenergy Research Infrastructure*) - LISBOA-01-0145-FEDER-022059, financiada pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do Programa Operacional para a Competitividade e Internacionalização (PORTUGAL2020), do Programa Operacional Regional Lisboa Portugal (Lisboa 2020) e do Programa Operacional Regional Norte Portugal (Norte 2020) sob o acordo de parceria Portugal 2020.

### REFERÊNCIAS

APHA (2017) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23<sup>rd</sup> Edition, 2540D, AWWA, WEF, American Public Health Association, Washington DC.

Bonk A., Sau S., Uranga N., Hernaiz M. e Bauer T. (2018). Advanced heat transfer fluids for direct molten salt line-focusing CSP. *Progress in Energy and Combustion Science*. 67, 69-87.

Currie L.A. (1995) Nomenclature en evaluation of analytical methods, including detection and quantification capabilities (IUPAC recommendations). *Pure Appl Chem*. 67, 1699 – 1723.

Ellison S.L.R. e Williams A. (2007). Eurachem/CITAC guide: *Use of uncertainty information in compliance assessment*. First Edition. Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).

Ellison S.L.R. e Williams A. (2012). Eurachem/CITAC guide: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Third Edition. ISBN 978-0-948926-30-3. Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).

Fernández, A.G., Cortes, M., Fuentealba, E. e Pérez, F.J. (2015). Corrosion properties of a ternary nitrate/nitrite molten salt in concentrated solar technology. *Renewable Energy*. 80, 177-183.

Funk W. Dammann V. and Donnevert G. (1995). *Quality Assurance in Analytical Chemistry*. VCH Publishers, Weinheim.

IUPAC Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis (Analytical Chemistry Division). (1978). Nomenclature symbols units and their use in spectrochemical analysis. *Spectrochimica Acta, Part B*. 33, 242-245.

Magnusson B. e Örnemark U. (2014). Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, Second Edition, ISBN 978-91-87461-59-0. Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).

Miller J.C. e Miller J.N. (2018). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Seventh Edition. Prentice Hall, England.

Pedrosa F., Marcelo T., Nogueira C. A., Gomes A. e Diamantino T. (2018). Molten nitrate salts containing lithium as thermal energy storage media: a short review. *Proceedings of Ecos 2018 - The 31<sup>st</sup> International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*.

Villada C., Bonk A., Bauer T. e Bolívar F. (2018). High-temperature stability of nitrate/nitrite molten salt mixtures under different atmospheres. *Applied Energy*. 226, 107-115.

Trancoso M.A., Correia dos Santos M.M. e Gonçalves M.A. (2003). Quality assurance program for the chemical characterization of soils. *Accred. Qual. Assur.* 14, 87-93.

Trancoso M.A., Sousa A., Mouro F., Freitas M.C., Almeida S. e Canha, N (2012) Indoor air quality: validation and setting up quality control for determination of anions and cations in particulate matter. *Accred Qual Assur* 17, 199-206.

Welz B. e Sperling M. (1999). *Atomic Absorption Spectrometry*. Third Edition. Wiley\_VCH, Weinheim, Germany.