

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**VALIDAÇÃO DE MÉTODOS PARA AS TÉCNICAS DE WDXRF E OES-SPARK
NA ANÁLISE DE AÇOS. CÁLCULO DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO PARA
AMOSTRAS DE PROCESSO, AÇO CLASSE API**

CARLOS EDUARDO DA SILVA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do
Grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear– Materiais.**

**Orientadora:
Prof^a. Dra. Ivone Mulako Sato**

SÃO PAULO

2009

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**VALIDAÇÃO DE MÉTODOS PARA AS TÉCNICAS DE WDXRF E OES-SPARK
NA ANÁLISE DE AÇOS. CÁLCULO DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO PARA
AMOSTRAS DE PROCESSO, AÇO CLASSE API**

CARLOS EDUARDO DA SILVA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do
Grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear– Materiais.**

**Orientadora:
Prof^a. Dra. Ivone Mulako Sato**

SÃO PAULO

2009

“Aos meus pais, irmãos e amigos que sempre me apoiaram nos árduos momentos da vida e principalmente com grandioso afeto dedico à minha esposa Andrea e a minha filha Natasha, que a cada instante me inspiram perseverança”.

AGRADECIMENTOS

A Prof^a. Dra. Ivone Mulako Sato pela orientação, pelo incentivo durante a realização deste trabalho e sua grande generosidade.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelo apoio Institucional e pela oportunidade oferecida.

A USIMINAS pela conveniência e liberação para realização deste trabalho.

Aos Engenheiros Paulo Loyola e Valdomiro Roman por acreditarem e apostarem no meu potencial.

Aos amigos Júlio Cardoso e Anália por sempre estarem na retaguarda, resolvendo todos aqueles problemas do dia-a-dia na minha ausência.

Aos meus pais, por terem me dado a vida, por terem me educado, por sempre estarem ao meu lado em todos os momentos da vida e se conformarem todas aquelas vezes que não pude visitá-los, quando estava empenhado neste trabalho. Eu só tenho que agradecer a Deus pelos pais que Ele me deu.

Em especial à minha esposa Andrea e minha filha Natasha, que ao longo do período de realização deste trabalho, suportaram em momentos importantes, a ausência do marido e do pai, sempre demonstrando total apoio, carinho e compreensão.

E todos aqueles que acreditaram em meu trabalho, e muitas vezes no cansaço e desespero sempre me incentivaram a continuar.

Não espere um sorriso para ser gentil...

Não espere ser amado para amar.

Não espere ficar sozinho, para reconhecer o valor de quem está
ao seu lado.

Não espere ficar de luto, para reconhecer quem hoje é importante
para você.

Não espere o melhor emprego para começar a trabalhar.

Não espere a queda para lembrar-se do conselho.

Não espere a enfermidade para lembrar quão é frágil a vida.

Não espere por pessoas perfeitas para então se apaixonar.

Não espere a mágoa para pedir perdão.

Não espere elogios para acreditar em si mesmo.

Não espere o dia de sua morte sem antes...

Amar a vida

Seja sempre você, autêntico e único.

Texto de autor desconhecido

VALIDAÇÃO DE MÉTODOS PARA AS TÉCNICAS DE WDXRF E OES-SPARK, NA ANÁLISE DE AÇOS. CÁLCULO DE INCERTEZA DE MEDIÇÃO PARA AMOSTRAS DE PROCESSO, AÇO CLASSE API

Carlos Eduardo da Silva

RESUMO

Em consequência do aumento da demanda de gás e petróleo no mercado nacional e internacional, as especificações e certificações dos resultados de análises químicas de tubos para gasodutos e oleodutos têm se tornados cada vez mais exigentes. Um contínuo desenvolvimento tem sido realizado para a melhoria de aços microligados da classe API (*American Petroleum Institute*). As propriedades do aço dependem do controle da composição química e parâmetros de processo durante sua fabricação. Neste trabalho, foi realizada comparação das incertezas de medição entre as técnicas de espectrometria de fluorescência de raios X por comprimento de onda (WDXRF) e de emissão óptica com fonte de arco voltaico (OES-*spark*) nas análises de acompanhamento de processo na produção de aços classe API. Usualmente, este tipo de análise requer menos de 40 segundos para completa caracterização química para ajuste nos parâmetros de processo de produção. As principais fontes de influência nas análises químicas foram avaliadas por planejamento de experimentos. Os elementos constituintes e traço como Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Nb, Mo e Sn foram determinados utilizando as metodologias normalizadas pela ASTM E-322, E-415, E-1009 e E-1085. Os materiais de referência certificados 185A e 187A da CMI (*Czech Metrology Institute*) foram utilizados para avaliação dos métodos. As incertezas das medições de resultados e a validação com relação a repetitividade e reprodutibilidade das medições foram obtidas conforme os testes estatísticos, recomendados pela norma ISO/IEC 17025. A incerteza de medição para cada elemento é discutida para ambas as técnicas.

**VALIDATION OF METHODS FOR WDXRF AND OES-SPARK TECHNIQUES IN
STEEL ANALYSIS. DETERMINATION OF THE UNCERTAINTY OF
MEASUREMENTS FOR API STEEL PLANT SAMPLE**

Carlos Eduardo da Silva

ABSTRACT

The increase of gas and petroleum demanding in the national and international markets, the specification and certification of the chemical analysis results of gas and oil pipe-line have become more and more challenging. A continuous development has been outlined to improve API grade alloy steels (American Petroleum Institute). The steel properties depend on the chemical composition control and process parameters during its manufacturing. In this work, a comparison of the measurement uncertainty between X-ray fluorescence (WD system) and Optical Emission (OES-*spark*) spectrometries, for API grade steel plant samples analysis, was outlined. Usually, this kind of analyze requires less than 40 seconds for full chemical characterization for adjustment in the process parameters production. The main influence source in the chemical analysis was evaluated for design of experiments. The constituents and trace elements such as Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Nb, Mo and Sn were determined using the ASTM E-322, E-415, E-1009 and E-1085 standard methodologies. The 185A and 187A certified reference materials from CMI (Czech Metrology Institute) were used for evaluation of the methods. The uncertainty of the measurement, precision, accuracy, repeatability and reproducibility of the measurements were obtained applying statistic tests, recommended by ISO/IEC 17025. The uncertainty of measurement for each element is discussed for both techniques.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVO GERAL	04
2.1. Objetivos específicos	04
3. REVISÃO DA LITERATURA	05
4. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	06
4.1. Espectrometria de fluorescência de raios X, (WDXRF)	06
4.2. Espectrometria de emissão óptica – <i>spark</i> , (OES- <i>spark</i>)	09
4.3. Fontes de erro para WDXRF e OES- <i>spark</i>	11
4.4. Testes estatísticos	13
4.4.1. Projeto fatorial completo	13
4.4.2. Validação dos métodos	14
Desvio padrão relativo – DPR (%)	15
Erro relativo percentual – ER (%)	15
Teste de Z-score	15
Limite de quantificação – LQ	16
Cálculo e expressão da incerteza de medição	16
Expressão numérica dos resultados de medição	18
4.4.3. Curvas de calibração	19
5. MATERIAIS E MÉTODOS	21
5.1. Equipamentos	21
5.2. Materiais de referência	22
5.3. Obtenção da curva de calibração	22
5.4. Preparação de amostras	23
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
6.1. Condições experimentais de análise. Ajuste, verificação e estimativa dos efeitos significativos com o uso de planejamento de experimentos.	25
6.2. Obtenção, determinação de incerteza e verificação de curvas de calibração para WDXRF e OES- <i>spark</i>	28
6.3. Determinação de limite de quantificação	30
6.4. Validação de métodos	31

6.5. Avaliação da incerteza de medição para amostra de processo, aço classe API – 5L grau X70	38
7. CONCLUSÃO	46
APENDICE A: PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	47
A1. Determinação de parâmetro de medida para Mn, WDXRF	47
A2. Determinação de parâmetros de medida para Ti, OES- <i>spark</i> :	51
APENDICE B: CURVAS DE CALIBRAÇÃO	56
B1. Obtenção de curva de calibração de Al, WDXRF	56
B2. Obtenção de curva de calibração de Si, OES- <i>spark</i>	57
B3. Incerteza de medição das curvas de calibração, WDXRF e OES- <i>spark</i>	58
APENDICE C: DETERMINAÇÃO DE LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO	60
APENDICE D: INCERTEZA DE MEDIÇÃO PARA DIFERENTES NÚMEROS DE REPETIÇÕES DE MEDIDA PARA AMOSTRAS DE PROCESSO, API – 5L – GRAU X70	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Condições instrumentais de medida para técnica WDXRF, ARL, modelo 9800XP	26
TABELA 2 – Condições instrumentais de medida para técnica OES- <i>spark</i> , ARL, modelo 4460.	27
TABELA 3 – Dados de curvas de calibração, WDXRF, ARL, modelo 9800XP	29
TABELA 4 – Dados de curvas de calibração, OES- <i>spark</i> , ARL, modelo 4460	30
TABELA 5 – Dados analíticos do CRM-185A (WDXRF, ARL, modelo 9800XP)	31
TABELA 6 – Dados analíticos do CRM-187A (WDXRF, ARL, modelo 9800XP)	32
TABELA 7 – Dados analíticos do CRM-185A (OES- <i>spark</i> , ARL, modelo 4460)	35
TABELA 8 – Dados analíticos do CRM-187A (OES- <i>spark</i> , ARL, modelo 4460)	36
TABELA 9 – Avaliação da incerteza expandida para o n° de repetições 6 e 4.	42
TABELA A1- Matriz de fatores, níveis e respostas do Mn, WDXRF	47
TABELA A2- Exemplo de matriz dos efeitos principais e interações na resposta (<i>Z-score</i>) do elemento Mn, WDXRF	48
TABELA A3- Matriz de fatores, níveis e respostas do Ti, OES- <i>spark</i>	51
TABELA A4- Exemplo de matriz dos efeitos principais e interações na resposta (<i>Z-score</i>) do Ti, OES- <i>spark</i>	52
TABELA B1 – Avaliação da incerteza expandida (<i>u</i>) da curva de calibração de Al, WDXRF.	58
TABELA B2 – Avaliação da incerteza expandida (<i>u</i>) da curva de calibração de Si, OES- <i>spark</i> .	59

TABELA B3 – Cálculo da Incerteza Expandida para o elemento Al de amostras de controle de produção pela técnica WDXRF.	59
TABELA D1 – Amostra B: Médias e incertezas expandidas para n= 2, 3, 4 e 6, WDXRF	62
TABELA D2 – Amostra C: Médias e incertezas expandidas para n= 2, 3, 4 e 6, WDXRF	63
TABELA D3 – Amostra B: Médias e incertezas expandidas para n= 2, 3, 4 e 6, OES- <i>spark</i>	64
TABELA D4 – Amostra C: Médias e incertezas expandidas para n= 2, 3, 4 e 6, OES- <i>spark</i>	65

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Transições eletrônicas de um elemento químico (Muller, 1972).	7
FIGURA 2 – Componentes do espectrômetro WDXRF em sistema simultâneo e sequencial.	8
FIGURA 3 – Principais partes constituintes de um OES- <i>spark</i>	10
FIGURA 4 – Sistema de geração de espectros de um OES- <i>spark</i>	11
FIGURA 5 – Espectrômetro de fluorescência de raios X – WDXRF da ARL, modelo 9800 XP, 2005.	21
FIGURA 6 – Espectrômetro de emissão óptica de arco voltaico (OES- <i>spark</i>) da ARL, modelo ARL 4460, 2001	22
FIGURA 7 – Lixadeira tipo cinta, manual, HERZOG HB-700.	23
FIGURA 8 – Sistema automático de preparação de amostras metálica, HERZOG HB-3000.	24
FIGURA 9 – Valores <i>Z-score</i> para CRM-185A (WDXRF, ARL, modelo 9800XP)	32
FIGURA 10 – Valores <i>Z-score</i> para CRM-187A (WDXRF, ARL, modelo 9800XP)	33
FIGURA 11 – Valores <i>Z-score</i> para CRM-185A (OES- <i>spark</i> , ARL, modelo 4460)	35
FIGURA 12 – Valores <i>Z-score</i> para CRM-187A (OES- <i>spark</i> , ARL, modelo 4460)	36
FIGURA 13 – Comportamento da incerteza expandida com n° de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para Al e Si	38
FIGURA 14 – Comportamento da incerteza expandida com n° de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para P e S	39
FIGURA 15 – Comportamento da incerteza expandida com n° de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para Ti e V	39
FIGURA 16 – Comportamento da incerteza expandida com n° de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para Cr e Mn	39

FIGURA 17 – Comportamento da incerteza expandida com n ^o de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para Co e Ni	40
FIGURA 18 – Comportamento da incerteza expandida com n ^o de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para Cu e As	40
FIGURA 19 – Comportamento da incerteza expandida com n ^o de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para Nb e Mo	40
FIGURA 20 – Comportamento da incerteza expandida com n ^o de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para Sn	41
FIGURA 21 – Teste de capacidade para Si, P e S ($X \pm u_{n=2}$).	43
FIGURA 22 – Teste de capacidade para Cr, Mn e Ni ($X \pm u_{n=2}$).	44
FIGURA 23 – Teste de capacidade para Cu e Mo ($X \pm u_{n=2}$).	45
FIGURA A1 – Gráfico de probabilidade normal dos efeitos normalizados, Al -WDXRF.	49
FIGURA A2 – Representação da resposta com aplicação da MSR, comparando TFC e temperatura da sala, Al -WDXRF.	50
FIGURA A3 – Representação da resposta com aplicação de MSR, comparando TFC e preparação, Al -WDXRF.	50
FIGURA A4 – Representação da resposta com aplicação de MSR, comparando preparação e temperatura da sala, Al -WDXRF.	51
FIGURA A5 – Gráfico de probabilidade Normal dos efeitos normalizados, Ti - OES- <i>spark</i> .	53
FIGURA A6 – Representação da resposta com aplicação de MSR, comparando TI e temperatura da sala, Ti - OES- <i>spark</i> .	54
FIGURA A7 – Representação da resposta com aplicação de MSR, comparando TI e preparação, Ti - OES- <i>spark</i> .	54
FIGURA A8 – Representação da resposta com aplicação de MSR, comparando preparação e temperatura da sala, Ti - OES- <i>spark</i> .	55
FIGURA B1 – Curva de calibração de Al, WDXRF	56
FIGURA B2 – Curva de calibração de Si, OES- <i>spark</i>	57
FIGURA C1 – Relação desvio padrão “s” com a concentração para o Al, WDXRF.	60
FIGURA C2 – Relação desvio padrão “s” com a concentração para o Al, OES- <i>spark</i> .	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Símbolo/Abrev	Denominação
v_{eff}	Grau de liberdade efetivo
AAS	Espectrometria de absorção atômica
Aciaria	Processo que transforma o ferro gusa em vários tipos de aço
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CMI	<i>Czech Metrology Institute</i>
CRM	Material de referência certificado
DOE 2³	Projeto fatorial completo com 2 níveis e 3 fatores
DPR (%)	Desvio padrão relativo
EDXRF	Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia
ER (%)	Erro relativo percentual
ExKrBe	Detector <i>Exatron</i> com gás kriptônio e janela de berílio
ExNeBe	Detector <i>Exatron</i> com gás neônio e janela de berílio
FPC	Contador proporcional de fluxo
ICP – OES	Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma induzido
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPT	Instituto de Pesquisa Tecnológicas
k	Fator de abrangência para u
kW	Quilo Watts
Kα, Kβ, Lα ...	Linhas de emissões fluorescentes características
LQ	Limite de quantificação
OES – <i>spark</i>	Espectrometria de emissão óptica de arco voltaico
r^2	Coeficiente de correlação – Pearson
TFC	Tempo fixo de contagem
u	Incerteza expandida da medida
u_p	Incerteza padrão
u_c	Incerteza combinada
WDXRF	Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda
x_y^t	Matriz transposta de “y”
Z-score	Teste de <i>Z-score</i>

1. INTRODUÇÃO

Durante o processo industrial, a análise química de produtos e subprodutos siderúrgicos é muito importante para o controle metalúrgico do processo, tornando a existência de laboratórios analíticos indispensáveis no curso de seus processos. A importância da existência desses laboratórios *in loco* é que eles são utilizados não somente para controle de processos, mas também no desenvolvimento e otimização de métodos analíticos em escala industrial. Neste último item, são incluídos, principalmente os parâmetros referentes ao controle das condições ambientais do laboratório, ou seja, que não ocorram influências estranhas (previstas ou imprevistas) que alterem os resultados de um procedimento analítico; assegurando, dessa forma, a obtenção das medidas de forma repetível e reprodutível.

Usualmente, os métodos de análise clássicos são de execução demorada e tornam-se inviáveis, principalmente pelo tempo de análise requerido, de serem empregados nos laboratórios de controle de processos industriais.

As técnicas instrumentais de análise como OES–*spark* (espectrometria de emissão óptica com fonte de arco voltaico), AAS (espectrometria de absorção atômica), ICP/OES (espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma induzido) e XRFS (espectrometria de fluorescência de raios X) têm substituído os métodos clássicos, pela rapidez na execução das análises e na apresentação de uma boa acurácia em seus resultados, nos laboratórios de acompanhamento de processos industriais. Além disso, as técnicas instrumentais de análise diminuem de uma forma significativa, a interferência do elemento humano (erro do operador), quanto comparadas com os métodos clássicos.

Atualmente, as técnicas instrumentais de análise mais usadas nos laboratórios de indústrias siderúrgicas são:

A técnica de OES-*spark* consiste na obtenção de um espectro de emissão por meio de uma descarga elétrica. Ela permite analisar amostras metálicas com precisão e exatidão desejável em intervalos de tempo pequenos, satisfazendo as necessidades de uma unidade de processo siderúrgico.

A técnica de ICP-OES o espectro de emissão é obtido, quando os elétrons são excitados e ionizados dentro de um plasma de argônio. Ela tem sido utilizada, pelas indústrias, na determinação de elementos como B, Ca, K e Na em

diferentes materiais. As principais aplicações referem-se às análises de materiais destinados ao controle ambiental.

A técnica de Determinador de gases, combustão (nitrogênio, oxigênio, carbono e enxofre) em amostras metálicas é realizada pelo método de combustão. O oxigênio é determinado por detecção de infravermelho como dióxido de carbono e o nitrogênio são determinados por condutividade térmica. O carbono é determinado como óxido e dióxido de carbono e o enxofre como dióxido de enxofre por absorção de infravermelho.

O OES-*spark* é a técnica mais empregada nos laboratórios de Aciaria em indústrias siderúrgicas, na execução das análises de amostras metálicas. Ela fornece resultado de análise em poucos minutos (< 2 minutos), informando a composição química junto aos processos siderúrgicos. Nos laboratórios, o espectrômetro de fluorescência de raios X tem sido usado na caracterização química de diferentes materiais, sob as formas de pós e metálicas sólidas.

Uma empresa siderúrgica produz diversos tipos de aço para variadas aplicações, como placas brutas (para mercado externo), laminados (que atende à demanda de diversos setores, como automobilístico, indústria naval e plataformas de petróleo), fabricação de tanques de armazenamento de fluídos, botijões de gás, pisos, linha branca doméstica, construção civil, tubos de pequenos diâmetro e por fim tubulações e equipamentos para indústrias de processo, sobretudo as de petróleo e suas plataformas.

O produto é fornecido com perfis e dimensões específicas, tais como placas brutas que possuem espessuras que variam de 210 a 260 mm, largura de 1200 a 1900 mm e comprimentos de 5000 a 9600 mm. No caso de laminados, estes estão disponíveis em chapas e ou bobinas com espessuras que variam de 0,3 a 2,6 mm de diâmetro, 1100 a 1500 mm de largura para laminados à frio e de 2 a 5 mm de diâmetro e 1000 a 1500 mm de largura para laminados à quente.

Os aços para tubos de grande diâmetro devem possuir características de boa conformabilidade, tenacidade, soldabilidade e resistência a trincas induzidas por hidrogênio (HIC). Eles são indicados para aplicações em oleodutos, gasodutos e polidutos para o transporte de óleo, gás e derivados.

Dutos de aços microligados

Alguns dutos submetidos a alta pressão em que a economia em peso é importante para o projeto, os aços de média e alta resistência são considerados para sua aplicação.

Na fabricação de tubos de grande espessura, há necessidade de uso de aços de alta resistência mecânica à tração; como por exemplo, os aços da série API 5L – X70, que apresentam um limite de escoamento mínimo de 480 MPa. As especificações internacionais requerem elevadas propriedades de impacto para este aço. Estas exigências refletem não apenas na especificação dos aços, mas também nas juntas soldadas, de modo que elas possuam uma temperatura de transição a mais baixa possível (característica essencial para usos em regiões frias) e um elevado patamar de energia de impacto, particularmente em gasodutos; pois elevadas tensões podem contribuir para a ocorrência de falha dúctil durante a propagação de trincas.

Os aços da classe API, especificados pela *American Petroleum Institute* (API), devem possuir características de elevada resistência, aliada à boa soldabilidade e apresentar baixo nível de inclusões e boa qualidade superficial. De acordo com suas qualidades e ou especificações, eles são usados em tubulações de baixa e de alta pressão.

Por exemplo, o aço API 5L - grau X70 é bastante utilizado pelas industriais de petróleo na aplicação em tubulações de grandes diâmetros; e deve apresentar uma composição típica de teor máximo permitido de: C: 0,12%, Si: 0,45%, P: 0,025%, S: 0,015%, Cr: 0,50%, Mn: 1,70%, Ni: 0,50%, Cu: 0,50%, Mo: 0,50% e relação de Nb + V + Ti : 0,15%.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é validar os métodos de análises e comparar as incertezas de medições para as técnicas de fluorescência de raios X (WDXRF) e de emissão óptica com fonte arco voltaico (OES-*spark*), na análise de aços microligados.

2.1. Objetivos específicos

- Aplicar a técnica de projeto fatorial completo (planejamento de experimentos) para otimizar os melhores parâmetros de influência laboratoriais e instrumentais na análise por WDXRF e OES-*spark*;
- Validar os métodos de análises (determinação de precisão, exatidão, repetitividade, limite de quantificação, incerteza expandida) a partir de materiais de referência certificados (CRMs) na determinação dos elementos Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Nb, Mo e Sn por WDXRF e OES-*spark*;
- Determinar e comparar as incertezas de medições para as técnicas WDXRF e OES-*spark*, nas condições de análise do laboratório de processo, de aço microligado classe API 5L- grau X70.

3. REVISÃO DA LITERATURA

No início da sua concepção, a técnica de WDXRF foi muito utilizada para a determinação de composição química de aços e ligas convencionais como aços inoxidáveis e ligas de Ni. Nos meados das décadas de 60 e 70, a técnica foi aplicada, principalmente, para ensaios de ligas refratárias e ligas de difícil separação química como Zr-Hf, Nb-Ti, Mo-W e outros (Müller, 1972).

Ao longo das últimas décadas, a técnica tem sido muito utilizada na caracterização química de novos materiais na área de Engenharia e Ciência dos Materiais, analisando ligas especiais como as de urânio U-Nb e U-Zr (Salvador, et al., 1985), zircalloys (Sato, et al., 1985), aço liga (Galdino e Dantas, 1987); silicetos de urânio (Salvador, et al., 1997), supercondutores (Orlando, et al., 2002) e outros.

A aplicação da técnica tem-se expandido para as mais diferentes áreas de conhecimento, realizando análises de amostras biológicas, (plantas, fluídos orgânicos e alimentos) e ambientais (água, solos, efluentes líquidos e sólidos, sedimentos e aerossóis). Nos últimos anos, a técnica tem sido usada em outras aplicações como determinação de medida de espessura de filmes finos metálicos (IDA, H. et al., 2005) e nas áreas como as de forense (Ida e Kawai, 2005) e de desenvolvimento de biomateriais (Zimmermann, et al., 2003 ; Ishii, 2003 ; Leão Filho, 2004). Recentemente, avaliações de instrumentação analíticas, métodos clássicos e matemáticos, *softwares* para processamento de dados, microanálises e outros aspectos têm sido realizada pelos diferentes autores como Tsuji (2004), Beckhoff (2006) e West (2008) nas áreas de mineralogia, biologia, medicina, arqueologia, microeletrônica e outras.

As análises químicas das amostras metálicas têm sido realizadas, desde o início da técnica, devido à sua bem definida composição química. Com base disso, as análises de amostras metálicas binárias, ternárias, quaternárias e amostras multielementares têm sido usadas para o desenvolvimento de algoritmos, como os métodos de α -coeficiente e parâmetros fundamentais. Estes algoritmos são formulações matemáticas para a correção de efeitos matriciais predominantes numa análise de fluorescência de raios X. Uma compilação de algoritmos foi realizada por Lachance e Claisse (1994) e Beckhoff (2006). Nos

últimos anos, melhoria nas formulações matemáticas para cálculos de parâmetros nucleares e matriciais mais precisos têm sido elaboradas e introduzidas nos algoritmos pelos autores como Wheel (1998), Katuoka (1998) e Han, et al. (2006).

Os métodos de análise para as amostras siderúrgicas e metalúrgicas encontram-se padronizadas nas normas da ASTM STANDARDS (2007), Guide 1085-95, 1362-02, 1622-94 e 322-96. Apesar de bem estabelecidos, existe uma lacuna em relação aos estudos de validação de métodos e cálculo de incerteza de medições dos laboratórios analíticos dos métodos padrões nas áreas siderúrgicas e metalúrgicas. Usualmente, são aplicados testes estatísticos básicos como cálculo de média, erro relativo e desvio padrão relativo. Nos últimos anos, autores como Pereira, (2002), Ferreira, et al. (2003), Ferreira, (2004) e Scapin, et al. (2005) têm realizado trabalhos de validação de métodos em análises de materiais como minérios, plantas medicinais, solos e sedimentos para a técnica de WDXRF.

Com a carência de trabalhos na área de OES-*spark* e validação de métodos não referenciamos trabalhos recentes nestas áreas.

4. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

4.1. Espectrometria de fluorescência de raios X, (WDXRF)

A técnica de fluorescência de raios X (Bertin, 1970, Jenkins, 1981, Salvador, 2005 e Beckhoff, 2006) baseia-se na obtenção de um espectro de emissão fluorescente característico do elemento químico valendo-se de uma fonte de excitação controlada. Esta fonte pode ser um feixe de partículas ou de elétrons primários provenientes de aceleradores ou tubos de raios X, ou ainda podem ser usadas radiações alfa ou gama proveniente de uma fonte radioativa. Devido às transições eletrônicas distintas de elementos químicos, estes emitem espectros com linhas de emissão característicos de energias distintas que permitem a realização de análises qualitativas e quantitativas. O fenômeno de fluorescência de raios X ocorre quando a partir de uma fonte de excitação, os elétrons de camadas mais internas do átomo são ejetados da camada eletrônica. Nesse processo, os elétrons de camadas externas preenchem a vacância produzida das camadas mais internas, obedecendo a lei da mecânica quântica. Quando ocorre transição eletrônica de camadas L e M para a camada K, é emitido espectro de

emissão da série K (radiações características $K\alpha$, $K\beta$). O espectro da série L (radiações características $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ e outras) é emitido quando ocorre transição eletrônica das camadas M e N para a camada L. Os espectros de emissão das séries M e L ocorrem de forma similar envolvendo as transições eletrônicas das camadas mais externas, como vista na FIG.1.

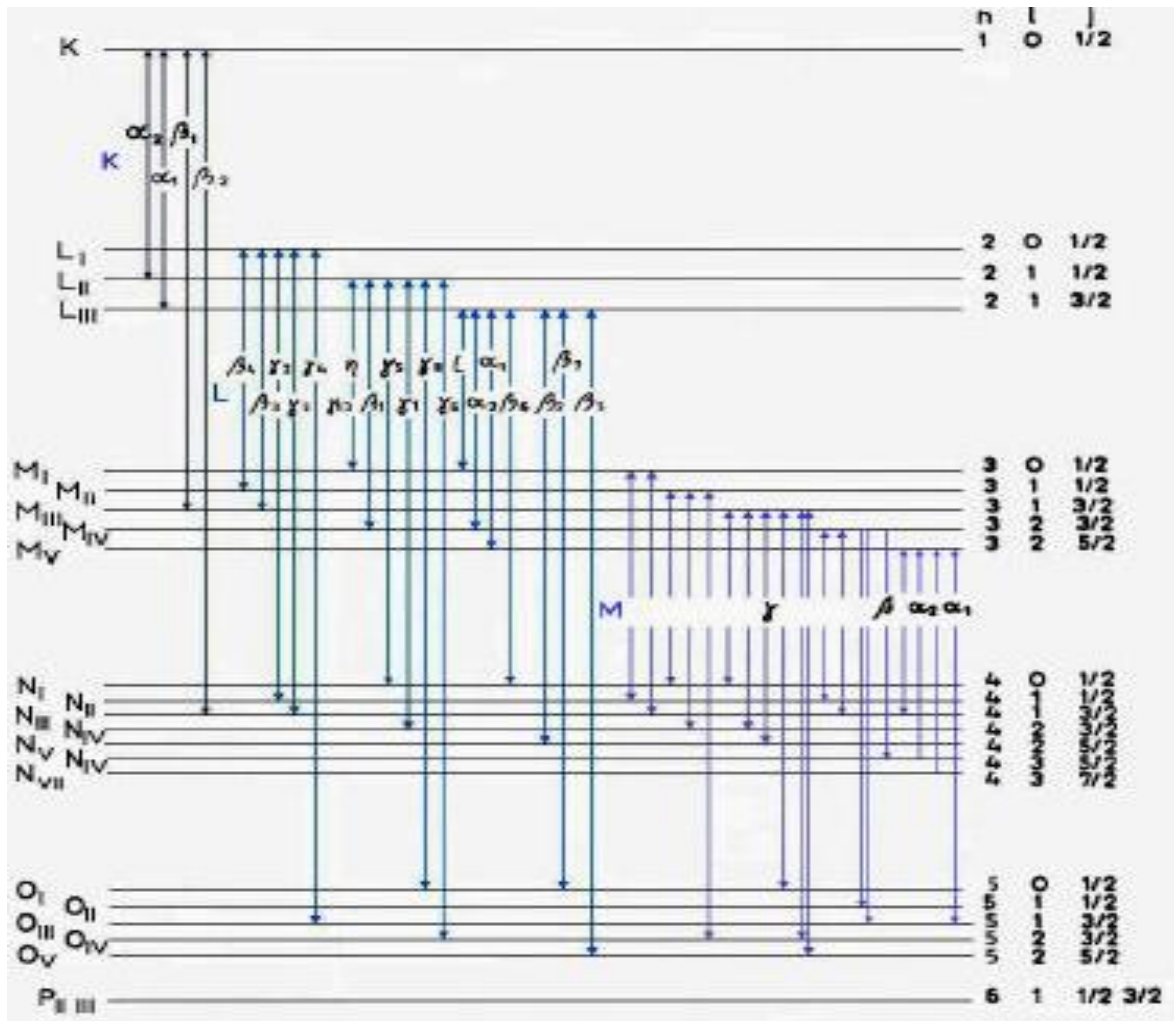


FIGURA 1 – Transições eletrônicas de um elemento químico (Muller, 1972).

A detecção destas radiações características pode ser realizada utilizando diferentes configurações; isto é, sistemas distintos como WDXRF (fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda), EDXRF (fluorescência de raios X com dispersão de energia) e TRXRF (fluorescência de raios X com reflexão total). Os sistemas mais usados são:

- WDXRF: Neste sistema, as radiações características de raios X dos elementos presentes na amostra são difratadas por meio de cristais analisadores, obedecendo a lei de Bragg e separadas por meio de um goniômetro. Um diagrama com os componentes e acessórios principais (fonte, filtros, máscaras, detectores, colimadores etc.) é apresentado na FIG.2. As intensidades fluorescentes são medidas por meio de detectores de cintilação (NaI(Tl)), proporcional com contador proporcional de fluxo (FPC) e selados (ExKrBe, ExNeBe). Usualmente, tubos de raios X são empregados como fontes de excitação. Este sistema realiza análise multielementar e sequencial e apresenta uma ótima precisão e exatidão nos resultados de análise. Um dos fatores determinantes da sensibilidade está relacionado com a composição da matriz isto é, depende de coeficiente de absorção de massa dos elementos constituintes da amostra.

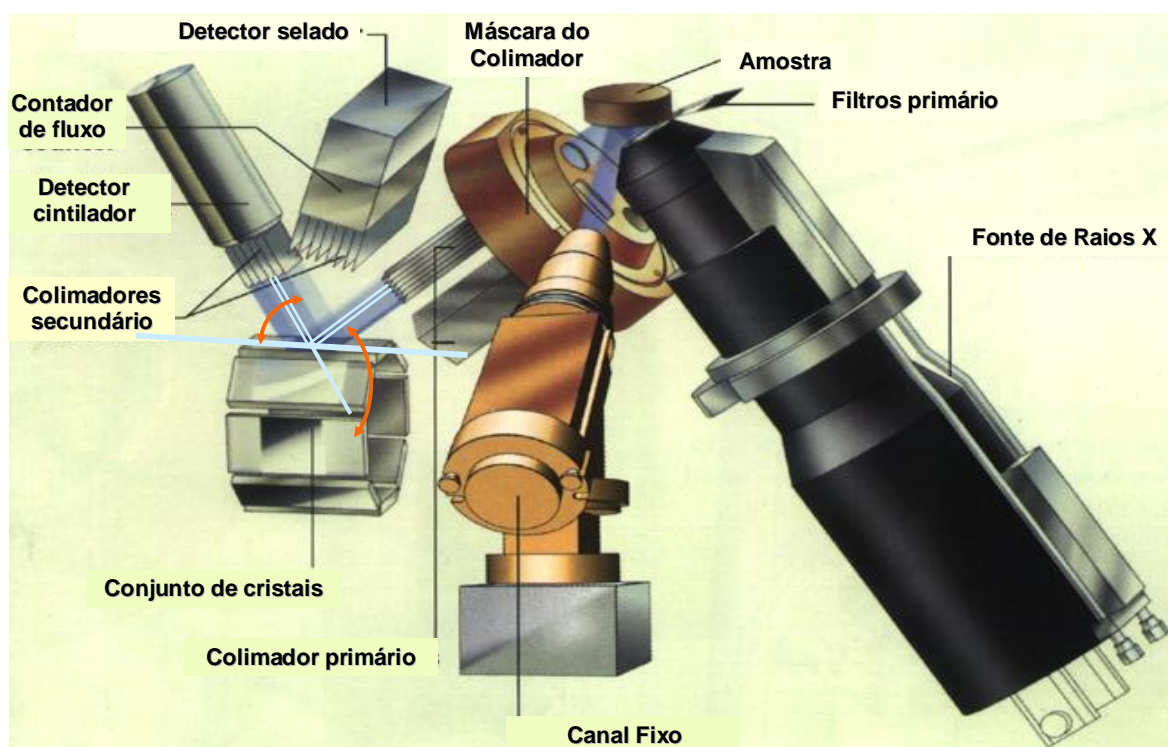


FIGURA 2 – Componentes do espectrômetro WDXRF de sistema simultâneo e sequencial. (manual do equipamento, ARL, 2005)

- EDXRF: Neste sistema, as linhas características dos elementos são medidos pelos detectores de estado sólido tipo Si(Li), GeHp ou ainda com

detectores selados, realizando análise multielementar e simultânea. Os tubos de raios X ou fontes radioativas são utilizados como fontes de excitação. Atualmente, com o desenvolvimento de “softwares” para correção matricial, a técnica tem-se tornado muito atrativa para diferentes aplicações; e apresenta uma sensibilidade similar ao sistema WDXRF.

As técnicas de fluorescência de raios X utilizam de métodos comparativos de análise, portanto é vital que os materiais de referência e amostras de produção sejam similares para determinado intervalo de calibração. Ainda, é desejável que estas apresentem propriedades físicas similares, incluindo efeito de absorção de massa total, densidade e tamanho de partícula, apesar de que atualmente os *softwares* de algoritmos, acoplados aos espectrômetros, corrigem estes efeitos de forma bastante adequada.

Além disso, os laboratórios industriais, devem usar métodos rápidos e baratos e não devem introduzir erros sistemáticos significativos. Uma amostra preparada adequadamente deve:

- Ser representativa do lote;
- Ser homogênea e
- Quando possível, possuir espessura suficiente para atender os requisitos de uma espessura de amostra infinita.

Portanto, as amostras de processo devem ser preparadas na mesma maneira que amostras de referência utilizadas na obtenção de curvas de calibração.

A operação de polimento requer abrasivos muito finos para produzir uma superfície livre de ranhuras com superfície quase “espelhada” para análise de elementos leves em amostras metálicas. Grãos muito finos de Al_2O_3 , SiC e ZrO_2 (80-120 mesh) são comumente utilizados para obter um acabamento de superfície desejado para muitas ligas de Fe, Ni e Co.

4.2. Espectrometria de emissão óptica – *spark*, (OES-*spark*)

Esta técnica consiste na obtenção de um espectro de emissão por meio de uma descarga elétrica (Slickers, 1993). A espectrometria de emissão óptica é uma

técnica consagrada na análise de amostras metálicas, como as ligas de alumínio, de magnésio e diferentes tipos de aços fabricados pelas indústrias siderúrgicas.

Um esquema de um espectrômetro de emissão óptica consiste basicamente de uma fonte de excitação, um campo de átomos excitados, sistema de lentes de difração, coletor de íons e detector, mostrado na FIG. 3.

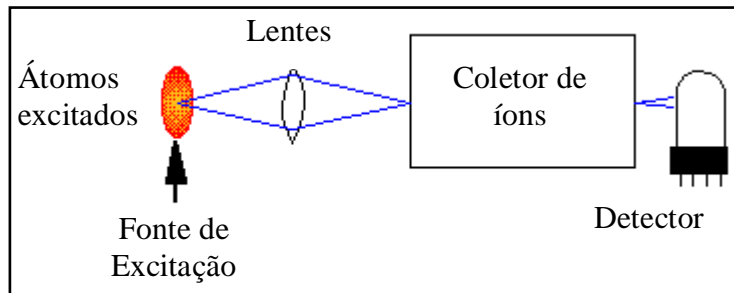


FIGURA 3 – Principais partes componentes do OES-spark. (THE SPECTROSCOPY NET, 2008).

O sistema de fonte de arco voltaico consiste de um gerador de alta-tensão com duas partes: um circuito principal, que fornece a energia para as descargas e um circuito de inicialização, que gera os pulsos ionizantes, pela descarga de um capacitor.

A amostra a ser analisada, é fixada por um dispositivo de apoio com sua face voltada para a mesa de centelha, na qual um eletrodo de tungstênio (cátodo) é localizado a uma distância definida (*gap*) da amostra (ânodo). A fonte produz centelhas que passando pelo eletrodo ioniza a amostra em uma atmosfera de argônio. (THE SPECTROSCOPY NET, 2008).

A centelha inclui duas fases, a primeira consiste em uma descarga de baixa energia produzida por circuito primário, aplicado contra o *gap*, por uma diferença de potencial em excesso para ionizar o argônio e criar um atmosfera de plasma. Assim que este plasma é formado, a segunda fase inicia no circuito principal do gerador aplicando uma descarga de alta corrente e tensão moderada (400 W, 500 V), que funde e evapora a superfície de contato da amostra pelo impacto. Os elementos presentes no plasma são excitados e emitem seus espectros característicos. A duração total de ambas as fases da centelha é de poucos milissegundos. Numa análise, um grande número de centelhas é aplicado numa área da amostra. A separação das linhas de espectros é realizada no sistema de fendas primárias e secundárias e a grade de difração formando uma

geometria e montada no círculo de *Rowland*. A luz produzida é recolhida por um detector de luz e convertida em pulsos elétricos; cuja intensidade é integrada em números de pulsos por num tempo determinado por detectores fotoelétricos. (FIG.4).

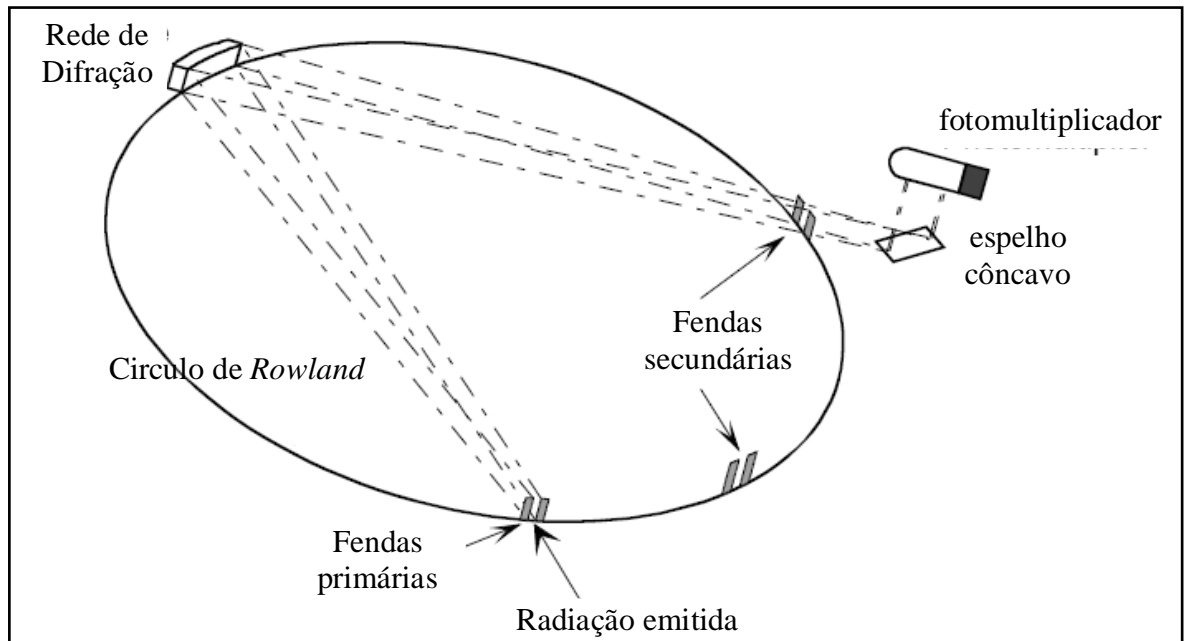


FIGURA 4 – Sistema de geração de espectros de um OES-spark

As análises quantitativas são realizadas com o uso de curvas de calibração individuais, obtidas a partir de materiais de referência, correlacionando as intensidades com suas respectivas concentrações.

4.3. Fontes de erro para WDXRF e OES-spark

A função do analista é a de obter um resultado tão próximo quanto possível do valor verdadeiro, mediante a aplicação correta do procedimento analítico adotado. O nível de confiança do analista com os seus resultados são muito pequenos, a menos que este disponha do conhecimento da exatidão e da precisão do método utilizado e da consciência das fontes de erro oriundas do processo de análise.

Na técnica de WDXRF, a intensidade de uma linha espectral pode ser fortemente influenciada pelas fontes de erro, provenientes da amostra, que é

chamada de efeito da matriz, que são classificadas em efeito interelementar e efeito físico.

O efeito interelementar é provocado pela composição qualitativa e quantitativa da amostra, que são os efeitos de absorção (específica e total) e efeito de intensificação ou chamado também de efeito “reforço” da radiação característica. Estes efeitos são correlacionadas diretamente com os coeficientes de absorção de massa e barreira de absorção (*absorption edge*) dos elementos presentes na amostra. Além disso, uma amostra multielementar pode apresentar efeito de sobreposição de linhas espectrais. O efeito interelementar provoca um erro sistemático nas medidas das intensidades fluorescentes, portanto encontra-se relacionado diretamente com a exatidão dos resultados de análise.

Os efeitos físicos são relacionados com o estado físico das amostras, com as técnicas de preparação das amostras e com os parâmetros instrumentais de medida e estabilidade do espectrômetro.

Em amostras metálicas, o efeito de maior predominância é o efeito da superfície das amostras; na qual numa superfície rugosa, os raios X incidentes e característicos sofrem o efeito de “blindagem” ou orientação preferencial, provocado pelas ranhuras e marcas de polimento. Este efeito é fortemente evidenciado na determinação de elementos leves (elementos com número atômico < 16), isto é, na determinação de elementos como Mg, Al, Si, P e S.

Os materiais em forma de pós são preparados, usualmente, como pastilhas prensadas. Os efeitos mais predominantes são os efeitos de tamanho de partícula, heterogeneidade e densidade. Estes efeitos encontram-se relacionados, diretamente, com a obtenção da repetitividade das intensidades fluorescentes características dos elementos. As técnicas de preparação de amostras como a deposição em camada fina (*thin film*) e discos fundidos minimizam os efeitos físicos.

As fontes de incerteza provenientes de estabilidade eletrônica, falta de verificação ou calibração dos componentes como detectores, goniômetros, cristais analisadores e contagem estatística são classificadas como fontes de erros aleatórios. Portanto, estes efeitos encontram-se relacionados diretamente com a precisão dos resultados de análise.

Na técnica de OES-*spark*, os efeitos interelementares em amostras metálicas causam mudanças de intensidade na linha espectral analítica pela

presença de um ou mais elementos da matriz, provocado pelos vários fatores como: forma química do elemento a ser analisado, forma de solidificação (formação de dentrita), entalpia de vaporização, condutividade térmica e outros (Slickers, 1993). Usualmente, estes são efeitos mensurados aplicando o ensaio de repetibilidade, em que repetidas medições do mesmo analito são realizadas.

Estes efeitos são minimizados pelas curvas de calibração utilizadas, contendo flutuações estatísticas, isto é, estas curvas devem ser reportadas com a introdução de incertezas expandida.

Segundo Slickers (1993), também existem erros provenientes da amostra, como grau de homogeneidade e preparação da amostra. Estes podem ser de pequena grandeza pela utilização de técnicas padronizadas.

O erro introduzido pelo tempo de excitação da amostra também pode ser considerado pequeno, quando este é medido pelos controladores de tempo digitais e precisos.

Outro erro, comumente encontrado, é provocado pela sobreposição das linhas de emissão, isto é, pela linha de emissão de um elemento presente na amostra sobre a linha do analito. As correções são usualmente realizadas durante a obtenção das curvas de calibração.

4.4. Testes estatísticos

4.4.1. Projeto fatorial completo

O projeto fatorial completo é freqüentemente aplicado para medir os efeitos de um ou mais variáveis numa resposta. O projeto fatorial completo em dois níveis (DOE 2³), é uma ferramenta extremamente útil para este propósito. Usualmente, ele é fácil de usar e pode prover informações bastante valiosas, economizando tempo de experimentos, pois permite avaliar de forma quantitativa os parâmetros de influencia de uma análise química instrumental (Box, 2005).

O projeto fatorial DOE 2³ consiste em selecionar k variáveis envolvidas no processo, e para cada variável, k, selecionar dois níveis de avaliação. O projeto retorna dados de uma série de experimentos com todas as combinações possíveis dos níveis.

Ainda este projeto permite trabalhar com variáveis contínuas (quantitativas) e descontínuas (qualitativas) conforme Juran e Gryna (1999).

4.4.2. Validação dos métodos

A validação de um método analítico é um processo que fornece uma evidência documentada, por meio de dados de laboratório e seus tratamentos estatísticos, de que realiza a proposição inicial estabelecida, ou seja, é uma avaliação que garante a conformidade com as exigências legais ou finaliza o proposto do método analítico.

As validações dos métodos por meio de testes estatísticos é uma ferramenta valiosa para a determinação e comprovação do desempenho e da competência técnica dos laboratórios de ensaios em emitir resultados. Os procedimentos auxiliam os laboratórios para o aumento da confiabilidade de suas medições. O organismo de acreditação nacional, INMETRO, estabelece que todos os métodos normalizados sejam verificados e comprovados na sua competência.

Os parâmetros de avaliação durante um processo de validação podem variar de acordo com o tipo de ensaio e ou seu requerimento (Juran e Gryna, 1999). A avaliação dos métodos foi realizada aplicando os seguintes testes estatísticos: o desvio padrão relativo, o erro relativo percentual, teste de *Z-score*, incerteza expandida e limite de quantificação (INMETRO, 2008; EURACHEM/CITAC, 2008).

Conforme requisitado na ABNT ISO/IEC 17025, a técnica utilizada para a determinação do desempenho de um método segue uma ou combinação dos seguintes requisitos: Calibração com o uso de padrões/materiais de referência, comparações com resultados obtidos por outros métodos, comparações interlaboratoriais, avaliação sistemática dos fatores que influenciam o resultado e ou avaliação da incerteza dos resultados com base no conhecimento científico dos princípios teóricos do método e na experiência prática.

O intervalo de determinação e a exatidão dos valores obtidos por meio de métodos validados, devem ser pertinentes às necessidades dos clientes e avaliado conforme o uso pretendido (tais como: a incerteza dos resultados, limites de detecção, seletividade dos métodos, linearidade e limite de repetitividade).

Desvio padrão relativo – DPR (%)

O desvio padrão relativo é uma medida do grau de dispersão dos valores em relação ao valor médio (a média), conforme a Eq.1.

$$DPR (\%) = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

na qual x = valores obtidos individualmente

n = número de valores obtidos por seqüência

Erro relativo percentual – ER (%)

É uma forma de avaliar a exatidão do método (INMETRO, 2008) por meio do cálculo do erro relativo (ER), expresso em percentagem conforme a Eq. 2:

$$ER (\%) = \frac{(X_{lab} - X_v)}{X_v} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

na qual: X_{lab} = valor obtido experimentalmente (ou média)

X_v = valor aceito como verdadeiro (valor certificado do CRM).

Teste de Z-score

Os valores Z-score avaliam a exatidão do método, comparando os dados experimentais, conforme Eq. 3:

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_v)}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_v^2}} \quad \text{Eq. 3}$$

na qual: X_{lab} = valor obtido pelo laboratório

X_v = valor aceito como verdadeiro (valor certificado do CRM)

U_{lab} = Incerteza calculada pelo laboratório

U_v = Incerteza certificada do CRM

A avaliação do teste segue os seguintes critérios:

Valores de: $|Z| \leq 2 \Rightarrow$ resultado satisfatório

$2 < |Z| \leq 3 \Rightarrow$ resultado questionável

$|Z| > 3 \Rightarrow$ resultado insatisfatório

Limite de quantificação – LQ

O limite de quantificação é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão. Na prática, corresponde normalmente à menor concentração quantificável (excluindo o branco) numa curva de calibração. Este limite, após determinado, deve ser comprovado se a exatidão e a precisão alcançadas são satisfatórias.

Neste trabalho, foi adotado medidas de 7 replicatas para cada concentração distinta, calculando seu desvio padrão “s”. A partir da relação “s” com concentração é determinado um valor “Y”. O valor de LQ para cada analito foi determinado pela Eq. 4. A norma recomenda utilizar fatores multiplicativos de 6 ou 10, neste trabalho foi utilizado fator multiplicativo 6.

$$LQ = 6 \times Y \quad \text{Eq. 4}$$

Cálculo e expressão da incerteza de medição

Definição de mensurando- Na maioria dos casos o mensurado não é medido diretamente, mas é determinado a partir de “n” grandezas de entrada, através de uma relação funcional, Eq. 5 (EURACHEM/CITAC, 2008).

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad \text{Eq. 5}$$

na qual: x_1, x_2, \dots, x_n são grandezas cujos valores e respectivas incertezas são diretamente determinados durante a medição.

Uma estimativa do valor mais provável do mensurando Y é obtido pela equação 5, utilizando os valores das grandezas de entrada x_1, x_2, \dots, x_n . A saída Y é expressa pela média aritmética das “n” determinações independentes de Y, como também das grandezas de entrada x_i .

A estimativa do desvio padrão associado do mensurando Y, denominada incerteza padrão combinada u_c (Y) é obtida a partir da combinação das incertezas padrão $u_p(x_i)$ de cada uma das grandezas de entrada x_i .

A definição de incerteza de medição é baseada na medição, e ela é “um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores a ser atribuído ao mensurando”. Esta dispersão pode ser um desvio padrão ou um intervalo de confiança; e as principais fontes atribuídas são a amostragem, os efeitos da matriz, condições experimentais oriundas do equipamento e valores de referência.

A incerteza de medição, quando expressa como desvio padrão, o componente da incerteza é conhecido como incerteza padrão (u_p), que é desvio padrão estimado, igual à raiz quadrada positiva da variância. A avaliação da incerteza tipo A é um método de avaliação pela análise estatística de série de observações (Eq. 6).

$$u(\bar{x}_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} \quad \text{Eq. 6}$$

Na qual: n = corresponde ao número de repetições
 x_i = é a grandeza determinada

A avaliação da incerteza tipo B é quando a incerteza de uma grandeza de entrada x_i provém de um certificado de calibração, com as informações do nível da confiança e fator abrangência (k) ou respectivo grau de liberdade. Ela é expressa por Eq.7:

$$u(x_i) = \frac{U(x_i)}{k} \quad \text{Eq. 7}$$

na qual: $u(x_i)$ é a incerteza expandida declarada no certificado para a respectiva grandeza de entrada.

k = fator de abrangência de 95% de probabilidade

A incerteza padrão combinada (u_c) é resultado de medição de um padrão, obtido por meio dos valores de várias outras grandezas, que é igual a raiz quadrada positiva da soma de termos, que constituem as variâncias ou covariâncias destas e outras grandezas ponderadas, de acordo com a variação das mudanças nestas grandezas (Eq. 8).

$$u_c(y) = \sqrt{u_1(x_1)^2 + u_2(x_2)^2 + \dots + u_n(x_n)^2} \quad \text{Eq. 8}$$

na qual: $u_1(x_1), u_2(x_2), \dots, u_n(x_n)$ são as incertezas padrões.

A incerteza expandida (u) representa o intervalo em torno do resultado de uma medição com o qual se espera abranger uma grande fração da distribuição dos valores que podem ser atribuídos ao mensurando, expressa na u_c , Eq. 8.

Em química analítica, para a maioria das finalidades, é utilizada a incerteza expandida; que é um intervalo dentro do qual se encontra o valor do mensurando, com um maior grau de confiança, no nível de significância de $\alpha = 0,05$.

A incerteza expandida u é dada por:

$$u = k \cdot u_c(y) \quad \text{Eq. 9}$$

O fator de abrangência (k) é definido a partir da tabela de distribuição *t-student*, o qual depende do nível de confiança e dos graus de liberdade efetivos da incerteza padrão combinada $u_c(y)$ do mensurando.

Expressão numérica dos resultados de medição

Após o cálculo da incerteza u (expandida) para um determinado nível de confiança, o resultado de medição (RM) do mensurando deverá ser declarado como $RM = y \pm u$, Este valor deve ser complementado com o seu respectivo fator de abrangência k , onde depende dos graus de liberdade efetivos da incerteza padrão combinada e usualmente no nível de significância de 0,05.

A incerteza expandida é expressa bilateralmente em termos da unidade do mensurando. O valor da incerteza deverá ser declarado no máximo com dois

algarismos significativos. A resolução do valor mais provável do mensurando é determinada pela resolução da incerteza expandida de medição (EURACHEM/CITAC, 2008). No caso de arredondamento do valor da incerteza de medição, o mesmo deverá sempre ocorrer para os dígitos imediatamente superiores ao dígito arredondado.

4.4.3. Curvas de calibração

O termo “função concentração” é usado para denotar qualquer concentração (seja concentração, razão de concentração ou logaritmo de concentração) e o termo “função intensidade” é aplicado para expressar intensidade (seja intensidade, razão intensidade ou razão logaritmo da intensidade), conforme a assimilação do analista.

A “função concentração” *versus* a “função intensidade” é estabelecida para um intervalo de concentração após a eliminação dos pontos dispersos (*outliers*) para obtenção da curva de calibração.

A verificação se a relação é linear ou quadrática é determinada pela equação de coeficiente de correlação (r), dada pela Eq. 10:

$$r = \frac{\sum(xy)}{\sqrt{\sum(x^2)\sum(y^2)}} \quad \text{Eq. 10}$$

Na qual:

y = a “função concentração”

x = a “função intensidade”

Geralmente para dados espectrométricos, um valor de r maior do que 0,98 indicam uma boa relação linear e menor do que 0,90 uma relação deficiente. (ASTM, E 305-89, 2003).

A expressão da regressão linear é determinada pelo método dos mínimos quadrados, e expressa conforme Eq. 11:

$$Y = a + bX \quad \text{Eq. 11}$$

na qual:

X = a “função intensidade”

Y = a “função concentração”

Os programas de computadores e planilhas eletrônicas podem ser utilizados para obter equação de 1ª e 2ª ordem.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Equipamentos

A seguir, encontram-se relacionados os principais equipamentos de análise utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

- Espectrômetro de fluorescência de raios X (WDXRF) da ARL, modelo 9800 XP, 2005. O espectrômetro possui cristais analisadores de LiF200, InSb, Ge e PET; e detectores de ExKrBe, ExNeBe, SC e FPC. A fonte de excitação é um tubo de raios X com anodo de Rh (75 μ de espessura) e potência de 3,6 kW (FIG.5).



FIGURA 5 – Espectrômetro de fluorescência de raios X – WDXRF da ARL, modelo 9800 XP, 2005.

- Espectrômetro de emissão óptica de arco voltaico (OES-*spark*) da ARL, modelo ARL 4460, 2001 (FIG.6). O equipamento tem ambiente de vácuo na câmara de espelhos e detectores fotoelétricos. Foi utilizado como gás de arraste, o argônio com pureza de 99,999% da White Martins.



FIGURA 6 – Espectrômetro de emissão óptica de arco voltaico (OES-*spark*) da ARL, modelo ARL 4460, 2001

5.2. Materiais de referência

Os materiais de referência 180A, 181B, 182B, 183B, 184B, 185B, 186B, 187B, 188B e 189B da CMI – *Czech Metrology Institute* foram utilizados para obtenção de curvas de calibração e os CRMs 185A e 187A para validação dos métodos devido a faixa de trabalho e sua composição.

5.3. Obtenção da curva de calibração

Para ambas as técnicas, WDXRF e OES-*spark*, foram utilizadas o método de regressão linear ou quadrática conforme a norma da ASTM, E 305-89, (2003); e a quantificação dos elementos Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Nb, Mo

e Sn foi realizada com programas de *software* acoplado aos espectrômetros analíticos.

5.4. Preparação de amostras

Os materiais de referência certificados foram preparados em lixadeira de cinta (FIG. 7), por um tempo não inferior a 30 segundos, utilizando como material abrasivo óxido de zircônio, de grão *mesh* 100, até obter uma superfície plana, uniforme e limpa.

Os equipamentos de preparação de amostra utilizados foram uma lixadeira de cinta manual, HERZOG, modelo cinta, 2005 (FIG.7), na qual o próprio operador controla o polimento das amostras; e uma de sistema automático, lixadeira de cinta automática com controles automáticos de pressão e exposição da amostra, da HERZOG, modelo HB3000, 2001. (FIG.8).



FIGURA 7– Lixadeira tipo cinta, manual, HERZOG HB-700.



FIGURA 8 – Sistema automático de preparação de amostras metálica, HERZOG HB-3000.

Procedimento similar de preparação de amostras foi adotado para as amostras de processo siderúrgico, aço classe API 5L – grau X70.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados em tópicos separados para as técnicas de WDXRF e OES-*spark*.

6.1. Condições experimentais de análise. Ajuste, verificação e estimativa dos efeitos significativos com o uso de planejamento de experimentos.

Os efeitos significativos das técnicas foram estimados utilizando o planejamento de experimentos DOE 2³ (Juran e Gryna, 1999; Box, 2005); cujo objetivo consiste em introduzir mudanças deliberadas nas entradas (fatores) de ensaio, a fim de se observar as mudanças correspondentes na saída (resposta). O processo permite avaliar os efeitos de várias variáveis simultaneamente e a interação entre elas de forma mensurável e qualitativa.

- **Definição dos parâmetros e ou fatores, níveis e respostas para WDXRF**

Os fatores estudados e seus respectivos níveis foram: Fator: (-) e (+)

FATOR 1: tempo fixo de contagem 20 e 40 segundos

FATOR 2: Variação de temperatura da sala de ensaio: 18°C e 28°C

FATOR 3: Variação do método de preparação: Manual e Automático

As respostas adotadas para estudo foram os valores de *Z-score* dos elementos Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Nb, Mo e Sn.

Um exemplo detalhado do processo de avaliação de níveis para os fatores escolhidos para elemento Mn encontra-se no Apêndice A, p. 47.

Foram estabelecidas, com estudo de DOE 2³, os melhores parâmetros para TFC, temperatura da sala e preparação de amostras (manual e automático). Ainda, foram pré-estabelecidas os parâmetros instrumentais como tensão, corrente, colimador, cristal analisador e detector para cada linha de emissão característica dos elementos Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Nb, Mo e Sn (TAB.1) no espectrômetro.

TABELA 1- Condições instrumentais de medida para técnica WDXRF, ARL, modelo 9800XP

Parâmetros Instrumentais					
Elem.	Linha de Emissão (energia-Å)	Modo operacional	Colimador (mm)	Cristal analisador	Detector
Al	AlK α (8,3401)	Fixo	-	PET	ExNeBe
Si	SiK α (7,1262)	Fixo	-	InSb	ExNeBe
P	PK α (6,1580)	Fixo	-	Ge	ExNeBe
S	SK α (5,3731)	Fixo	-	Ge	ExNeBe
Ti	TiK α (2,7497)	Fixo	-	LiF200	ExKrBe
V	VK α (2,5048)	Fixo	-	LiF200	ExKrBe
Cr	CrK α (2,2910)	Fixo	-	LiF200	ExKrBe
Mn	MnK α (2,1031)	Fixo	-	LiF200	ExKrBe
Co	CoK α (1,7903)	Móvel	0,25	LiF200	FPC
Ni	NiK α (1,6592)	Fixo	-	LiF200	SC
Cu	CuK α (1,5418)	Móvel	-	LiF200	SC
As	AsK β (1,1772)	Móvel	0,25	LiF200	SC
Nb	NbK α (0,7476)	Fixo	-	LiF200	SC
Mo	MoK α (0,7107)	Fixo	-	LiF200	SC
Sn	SnK α (0,4921)	Móvel	0,25	LiF200	SC

Excitação: Tensão: 50 kV e
corrente: 60 mA
Atmosfera: vácuo
TFC: 40 segundos
Tempo de análise: 160 segundos,

- **Definição dos parâmetros e ou fatores, níveis e respostas para OES-spark**

Os fatores estudados e seus respectivos níveis foram: Fator: (-) e (+)

FATOR 1: tempo de integração 5 e 8 segundos

FATOR 2: Variação de temperatura da sala de ensaio: 18°C e 28°C

FATOR 3: Variação do método de preparação: Manual e Automático

Da mesma forma, as respostas adotadas para estudo foram os valores de *Z-score* dos elementos acima mencionados.

Um exemplo detalhado da técnica DOE 2³ para determinação de elemento Ti, encontra-se no apêndice A2, p. 51.

Após a aplicação de DOE 2³, as melhores condições de tempo de integração, temperatura da sala e preparação de amostras foram estabelecidas. Outras condições instrumentais de medida como fluxo e tempo de fluxo do gás de arraste da câmara de centelha (argônio) e tempo de integração foram estabelecidas, para cada linha de emissão característica dos elementos Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Nb, Mo e Sn no espectrômetro OES-*spark*. (TAB.2).

TABELA 2 - Condições instrumentais de medida para técnica OES-*spark*, ARL, modelo 4460.

Elemento	Comprimento de onda (energia - nm)
Al	394,40
Si	212,41
P	178,28
S	180,73
Ti	337,27
V	311,07
Cr	267,71
Mn	293,30
Co	228,61
Ni	231,60
Cu	324,75
As	189,04
Nb	319,49
Mo	281,61
Sn	189,98

Tempo de pré-integração: 5 segundos;
 Tempo de integração: 8 segundos;
 Gás de arraste: argônio (pureza: 99,999%)
 Fluxo de argônio: 5 litros por minuto;
 Tempo de fluxo de argônio: 7 segundos.
 Tempo de análise: 35 segundos.

6.2. Obtenção, determinação de incerteza e verificação de curvas de calibração para WDXRF e OES-spark

O ajuste das curvas de calibração por mínimos quadrados foi realizado utilizando o *software* acoplado no espectrômetro. Este ainda corrige o efeito interelementar da matriz, como efeito de absorção total e específica, efeito de intensificação e de sobreposição das linhas de emissão provenientes da matriz.

As curvas de calibração individuais foram obtidas com os CRMs 180A, 181B, 182B, 183B, 184B, 185B, 186B, 187B, 188B E 189B da CMI – (*Czech Metrology Institute*); e para cada material foi realizado 5 repetições de medida. A incerteza expandida, para cada CRM, foi calculada a partir de incerteza padrão e incerteza combinada. Como exemplo, curva de calibração de Al, por WDXRF, é apresentado no Apêndice B1, p. 56.

A incerteza expandida (u) das curvas de calibração foi calculada, com as 5 repetições de medida, utilizando o programa Excel, a partir da incerteza padrão (u_p) e incerteza combinada (u_c). Um exemplo detalhado de cálculo de incerteza para a curva de calibração do Al é apresentado no Apêndice B3, p. 58 - 59.

Ainda, estas curvas são submetidas às rotinas de ajuste (*drift*), na qual corrige a tendência da regressão (coeficientes linear e angular da curva) a cada 12 horas e os procedimentos de verificação são aplicados a cada três horas para avaliar a exatidão dos métodos conforme a norma ASTM, E 305-89, (2003), utilizando material de referência IPT-500. O procedimento avalia a tendência dos resultados, permitindo caso necessário uma pronta intervenção.

Na TAB.3, encontram-se relacionados intervalo de análise, equações da reta, coeficientes de correlação linear (r^2) e o tipo da incerteza de maior contribuição para as curvas de calibrações individuais da técnica de WDXRF.

Os intervalos de calibração abrangeu concentrações desde décimo de $\mu\text{g g}^{-1}$ a % (por exemplo, As: 0,3 a 800 $\mu\text{g g}^{-1}$ e Cr: 25 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 5,11%), e todas as curvas apresentaram $r^2 > 0,98$, indicando uma boa relação linear (ASTM E 305-89, 2003).

TABELA 3 – Dados de curvas de calibração, WDXRF, ARL, modelo 9800XP

Elem.	Intervalo de análise (%)	Equação da reta Y = a + bx	r²	Tipo de Incerteza
Al	0,0012 - 0,15	y=0,0017 + 0,0101x	0,9905	Tipo A
Si	0,0056 - 1,41	y=-0,1496 + 1,155x	0,9975	Tipo A
P	0,0018 - 0,039	y=-0,1558 + 0,624x	0,9881	Tipo A
Si	0,0004 - 0,051	y=-0,2212 + 1,179x	0,9891	Tipo A
Ti	0,0013 - 0,326	y=-0,0037 + 0,246x	0,9992	Tipo A
V	0,0003 - 0,802	y=0,0021 + 0,005x	0,9984	Tipo A
Cr	0,0025 - 5,11	y=-3,9139 + 1,147x	0,9918	Tipo A
Mn	0,0002 - 2,23	y=0,0359 + 0,034x	0,9994	Tipo A
Co	0,0005 - 0,171	y=-0,2480 + 0,377x	0,9860	Tipo A
Ni	0,0082 - 5,34	y=-1,3770 + 1,900x	0,9997	Tipo A
Cu	0,0018 - 0,568	y=-2,9521 + 1,841x	0,9872	Tipo A
As	0,00003 - 0,08	y=-0,0189 + 0,047x	0,9835	Tipo A
Nb	0,0001 - 0,2	y=-0,1968 + 0,228x	0,9940	Tipo A
Mo	0,0004 - 1,28	y=-1,4594 + 1,547x	0,9840	Tipo A
Sn	0,0002 - 0,113	y=-1,3362 + 1,362x	0,9863	Tipo A

As curvas de calibração para a técnica OES-*spark* foram obtidas usando os mesmos CRMs, e também com 5 repetições de medida para cada um. Exemplo da obtenção da curva de Si, é apresentado no Apêndice B2, p. 57.

A partir de incerteza tipo A, incerteza padrão (u_p) e incerteza combinada (u_c) foi calculado a incerteza expandida (u) das curvas de calibração. Exemplo detalhado para curva de Si é apresentado no Apêndice B3, p. 59.

Na TAB.4, encontram-se relacionados os parâmetros das curvas de calibração (intervalo de análise, equação da reta, coeficiente de correlação linear e o tipo de incerteza de maior contribuição) obtidos para técnica de OES-*spark*.

Todas as curvas apresentaram $r^2 > 0,98$, indicando uma boa relação linear das curvas experimentais.

TABELA 4 – Dados de curvas de calibração, OES-spark, ARL, modelo 4460

Elem.	Intervalo de análise (%)	Equação da reta $Y = a + bx$	r^2	Tipo de Incerteza
Al	0,0019 - 0,15	$y = -0,0437 + 1,419x$	0,9971	Tipo A
Si	0,0019 - 1,41	$y = -0,0379 + 1,028x$	0,9965	Tipo A
P	0,0021 - 0,039	$y = -0,7720 + 0,154x$	0,9915	Tipo A
Si	0,0005 - 0,051	$y = -0,3456 + 0,055x$	0,9994	Tipo A
Ti	0,0007 - 0,326	$y = -0,0027 + 0,245x$	0,9993	Tipo A
V	0,0001 - 0,802	$y = 0,0036 + 0,097x$	0,9988	Tipo A
Cr	0,0022 - 5,11	$y = -0,1001 + 0,650x$	0,9886	Tipo A
Mn	0,0064 - 2,23	$y = -0,0023 + 1,815x$	0,9993	Tipo A
Co	0,0004 - 0,171	$y = -0,2494 + 0,379x$	0,9893	Tipo A
Ni	0,0008 - 5,34	$y = -0,9462 + 1,989x$	0,9994	Tipo A
Cu	0,0035 - 0,568	$y = -0,0608 + 1,944x$	0,9893	Tipo A
As	0,0002 - 0,08	$y = -0,00088 + 0,037x$	0,9868	Tipo A
Nb	0,0003 - 0,2	$y = -0,0614 + 1,584x$	0,9910	Tipo A
Mo	0,0027 - 1,28	$y = -0,0594 + 1,504x$	0,9814	Tipo A
Sn	0,0003 - 0,113	$y = -0,0536 + 0,166x$	0,9842	Tipo A

6.3. Determinação de limite de quantificação

A determinação dos limites de quantificação (LQ) dos elementos foi realizada com sete replicatas de medida para cada CRMs 180A a 189B; e calculado seu desvio padrão “s”. A partir da relação “s” com suas respectivas concentrações, o LQ foi calculado para os elementos Al a Sn. Detalhes de determinação do limite de quantificação do Al, encontram-se relacionado no Apêndice C, p. 60, para as técnicas WDXRF e OES-spark.

As duas técnicas apresentaram LQ semelhante para os elementos analisados, isto é, apresentou valores da mesma ordem de grandeza. Exceção foi

verificada para Mn e As, a WDXRF apresentou uma sensibilidade maior, num fator de dez vezes, quando comparada com a OES-spark.

6.4. Validação de métodos

Os testes estatísticos foram realizados com seis repetições de medida para cada elemento de Al a Sn, utilizando os CRM185A e CRM 187A, da CMI (*Czech Metrology Institute*).

Todos os elementos foram determinados usando as suas respectivas curvas de calibração, e a incerteza expandida (u) calculada a partir da incerteza padrão e combinada.

Nas TAB. 5 e 6, encontram-se relacionados os valores certificados e determinados, DPR (%), ER (%) e LQ (%) dos CRM-185A e CRM187A para a técnica de WDXRF, e os valores de *Z-score* estão apresentados nas FIG. 9 e 10.

TABELA 5 – Dados analíticos do CRM-185A (WDXRF, ARL, modelo 9800XP)

Elem.	$X_{cert.} \pm U_{cert.}$	$X_{det.} \pm U_{det.}$	DPR (%)	ER (%)	LQ (%)
Al	0,06 \pm 0,002	0,05729 \pm 0,00054	0,90	-4,52	0,002
Si	0,23 \pm 0,005	0,22237 \pm 0,00052	0,22	-3,32	0,006
P	0,024 \pm 0,001	0,02253 \pm 0,00010	0,44	-6,13	0,002
S	(0,02)	0,02268 \pm 0,00072	3,02	-	0,0005
Ti	0,022 \pm 0,001	0,02120 \pm 0,00019	0,83	-3,64	0,001
V	0,178 \pm 0,006	0,17710 \pm 0,00033	0,18	-0,51	0,0004
Cr	0,032 \pm 0,003	0,02921 \pm 0,00031	1,01	-8,72	0,0025
Mn	0,715 \pm 0,004	0,7175 \pm 0,0013	0,17	0,35	0,0003
Co	0,032 \pm 0,001	0,03422 \pm 0,00067	1,87	6,94	0,0006
Ni	3,84 \pm 0,04	3,9152 \pm 0,0034	0,08	1,96	0,008
Cu	0,179 \pm 0,003	0,17520 \pm 0,00027	0,15	-2,12	0,002
As	0,022 \pm 0,002	0,0222 \pm 0,0013	5,44	0,91	0,00003
Nb	0,20 \pm 0,01	0,19200 \pm 0,00020	0,10	-4,00	0,0001
Mo	0,123 \pm 0,006	0,12240 \pm 0,00065	0,51	-0,49	0,0004
Sn	0,003 \pm 0,001	0,00220 \pm 0,00020	8,80	-26,67	0,0002

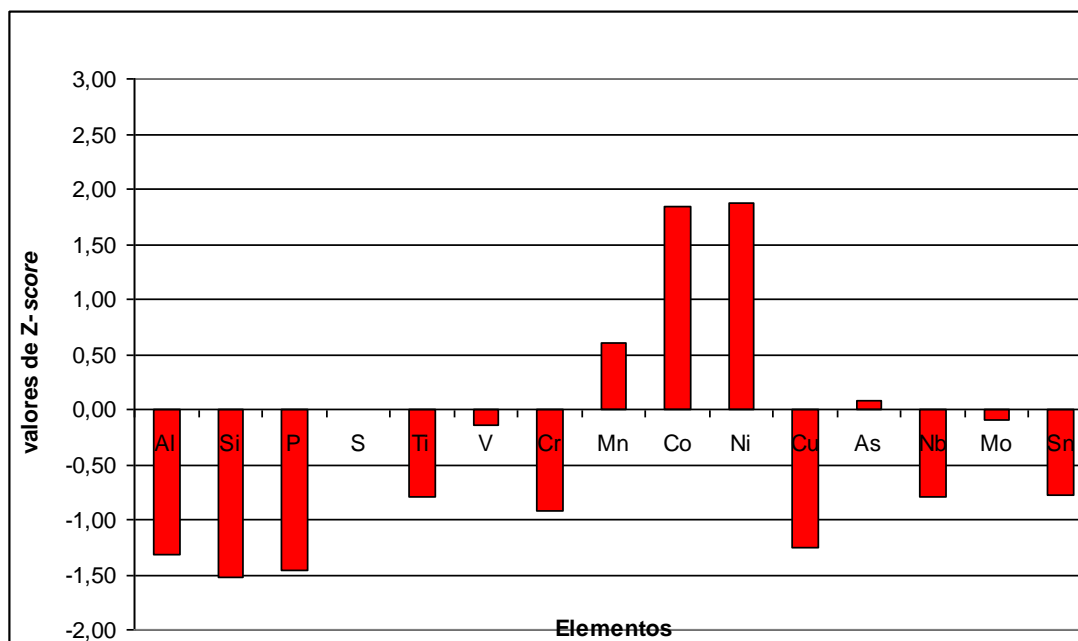


FIGURA 9 – Valores Z-score para CRM-185A (WDXRF, ARL, modelo 9800XP)

TABELA 6 – Dados analíticos do CRM-187A (WDXRF, ARL, modelo 9800XP)

Elem.	$X_{cert.} \pm U_{cert.}$	$X_{det.} \pm U_{det.}$	DPR (%)	ER (%)	LQ (%)
Al	0,019 ± 0,002	0,0152 ± 0,0010	6,37	-19,96	0,002
Si	0,567 ± 0,023	0,5660 ± 0,0019	0,32	-0,18	0,006
P	0,035 ± 0,002	0,03460 ± 0,00016	0,44	-1,14	0,002
S	0,018 ± 0,001	0,01608 ± 0,00025	1,48	-10,66	0,0005
Ti	0,087 ± 0,005	0,08772 ± 0,00036	0,39	0,83	0,001
V	0,558 ± 0,008	0,5446 ± 0,0014	0,24	-2,40	0,0004
Cr	3,51 ± 0,04	3,529 ± 0,020	0,53	0,54	0,0025
Mn	0,525 ± 0,007	0,5166 ± 0,0013	0,24	-1,60	0,0003
Co	0,071 ± 0,003	0,07260 ± 0,00066	0,86	2,25	0,0006
Ni	0,085 ± 0,004	0,08080 ± 0,00069	0,82	-4,94	0,008
Cu	0,036 ± 0,003	0,03614 ± 0,00020	0,51	0,39	0,002
As	(0,007)	0,0283 ± 0,0068	23,00	-	0,00003
Nb	0,028 ± 0,003	0,02469 ± 0,00029	1,12	-11,81	0,0001
Mo	0,565 ± 0,008	0,5702 ± 0,0018	0,29	0,92	0,0004
Sn	0,013 ± 0,001	0,0125 ± 0,0012	8,94	-3,69	0,0002

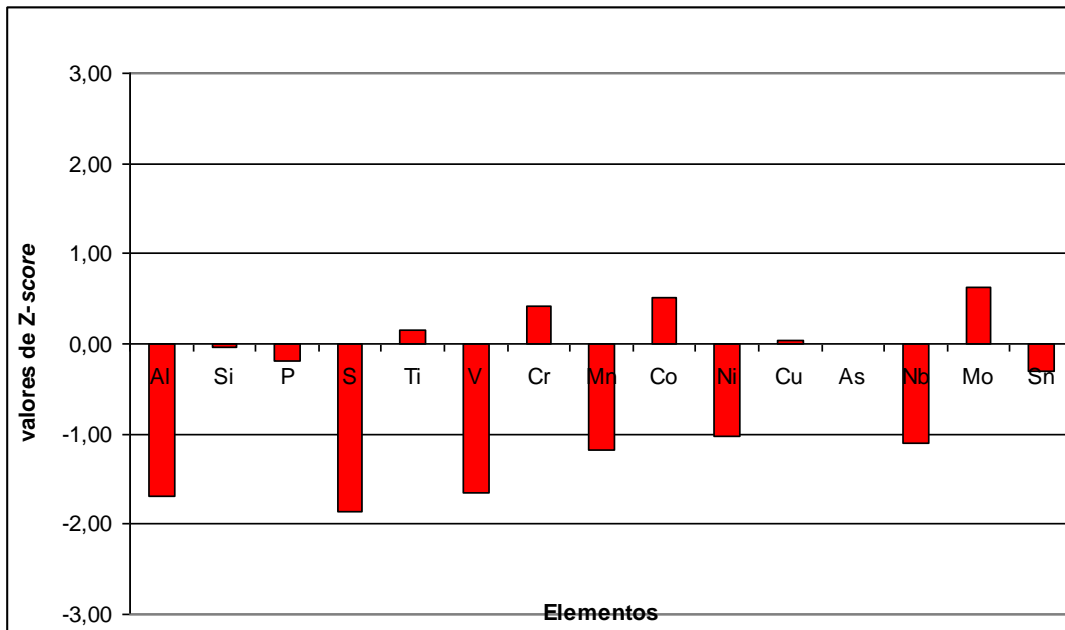


FIGURA 10 – Valores Z-score para CRM-187A (WDXRF, ARL, modelo 9800XP)

Durante o processo de produção de aços e ligas siderúrgicas, tão importante quanto aos resultados de análises é a rapidez em que estas são executadas, necessitando conciliar a incerteza com o tempo de execução das análises químicas. Portanto, para controle e ajuste de parâmetros do processo, os resultados de análise permitem a incorporação de um erro máximo de 10%.

A amostra CRM 185A, apresentou uma precisão DPR (%) menor que 10% par todos os elementos determinados. Os elementos Al, Si, P, Ti, V, Mn, Ni, Cu, Nb e Mo apresentaram um valor menor que 1% e os elementos S, Cr, Co, As e Sn valores entre 1,01 a 8,80%.

A exatidão, em termos de erro relativo percentual (ER%), apresentou valores entre 0,49 a 8,72% para todos os elementos, exceto o Sn que apresentou valor de 26,67%. Contudo, este elemento já apresenta no certificado um erro da ordem de 33% ($0,003 \pm 0,001\%$). Não foi calculado o ER% do S, por este possuir somente valor indicativo.

Os limites de quantificação são adequados para todos os elementos, uma vez que seus valores encontram-se num intervalo 10 a 100 vezes menor do que o valor determinado (TAB. 5 e 6).

A avaliação da exatidão, por meio de teste Z-score, demonstra-se satisfatória para a determinação de todos os elementos. Os valores de Z-score

situam-se no intervalo $< 2 |Z|$, inclusive o Sn, cuja inclusão pode ser atribuída a alta incerteza do valor certificado (FIG. 9).

A amostra CRM 187A apresentou também valores DPR% $< 10\%$ para todos os elementos, exceto o As (23%); que neste material, o valor certificado é indicativo (0,007%). Os elementos Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu e Mo apresentaram valor $< 1,0\%$, e os elementos Al, S, Nb e Sn valores entre 1,12 a 8,94%.

A exatidão em termos de ER (%), apresentou valores entre 0,39 a 3,69%. Os elementos Al, S e Nb mostraram valores de -19,96, -10,66 e -11,81%, respectivamente (TAB. 6). Usualmente, a técnica de fluorescência de raios X apresenta uma baixa sensibilidade para determinação de elementos leves (n° atômicos < 20), associada a concentração do elemento na amostra. Desta forma, uma concentração maior num fator de 3 e 10 vezes, respectivamente para Al e Nb, o CRM 187A apresentou um ER (%) de 4,52 e 4,00%. Ainda, na especificação do aço API 5L grau X70 (p. 3) estes elementos possuem importância secundária.

A determinação de S, que apresentou ER (%) de 10,66%, indica que um aumento de TFC, no parâmetro instrumental de medida, deve conduzir ER (%) menor. Todavia, todos os elementos apresentaram os valores de Z -score $< 2 |Z|$, demonstrando que o método é adequado para determinação de todos os elementos, inclusive para a determinação de Al, S e Nb (FIG. 10).

Da mesma forma anterior, os elementos de Al a Sn foram determinados por meio de suas respectivas curvas de calibração por OES-*spark*. Também, a partir de 5 repetições de medida foram calculadas a incerteza padrão, combinada e expandida (u).

Na TAB. 7 e 8, encontram-se relacionados os valores certificados e determinados, DPR (%), ER (%) e LQ (%) dos CRM-185A e CRM187A com a técnica de OES-*spark*; e os valores de Z -score estão apresentados nas FIG. 11 e 12.

TABELA 7 – Dados analíticos do CRM-185A (OES-spark, ARL, modelo 4460)

Elem.	$X_{cert.} \pm U_{cert.}$	$X_{det.} \pm U_{det.}$	DPR (%)	ER (%)	LQ (%)
Al	0,0600 \pm 0,0020	0,0578 \pm 0,0004	1,50	-3,67	0,002
Si	0,2300 \pm 0,0050	0,2400 \pm 0,0025	2,59	4,35	0,002
P	0,0240 \pm 0,0010	0,0225 \pm 0,0003	3,41	-6,25	0,002
S	(0,020)	0,0188 \pm 0,0004	4,72	-	0,0006
Ti	0,0220 \pm 0,0010	0,0221 \pm 0,0003	2,89	0,45	0,0007
V	0,1780 \pm 0,0060	0,1733 \pm 0,0010	1,39	-2,64	0,0002
Cr	0,0320 \pm 0,0030	0,0350 \pm 0,0002	1,34	9,38	0,0022
Mn	0,7150 \pm 0,0040	0,7083 \pm 0,0024	0,84	-0,93	0,006
Co	0,0320 \pm 0,0010	0,0334 \pm 0,0004	2,71	4,44	0,0004
Ni	3,8400 \pm 0,0400	3,7424 \pm 0,0498	3,26	-2,54	0,001
Cu	0,1790 \pm 0,0030	0,1873 \pm 0,0035	4,62	4,66	0,004
As	0,0220 \pm 0,0020	0,0206 \pm 0,0003	3,22	-6,36	0,0003
Nb	0,2000 \pm 0,0100	0,1897 \pm 0,0024	3,04	-5,13	0,0003
Mo	0,1230 \pm 0,0060	0,1181 \pm 0,0006	1,24	-3,98	0,003
Sn	0,0030 \pm 0,0010	0,0033 \pm 0,0001	5,23	10,67	0,0004

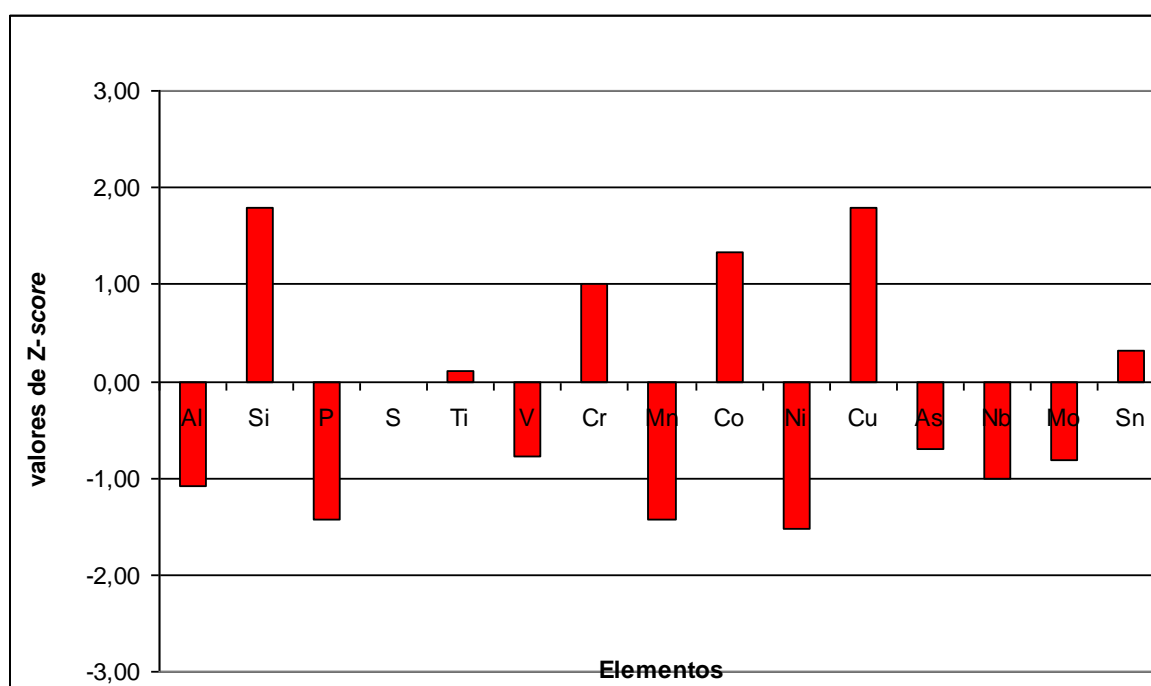
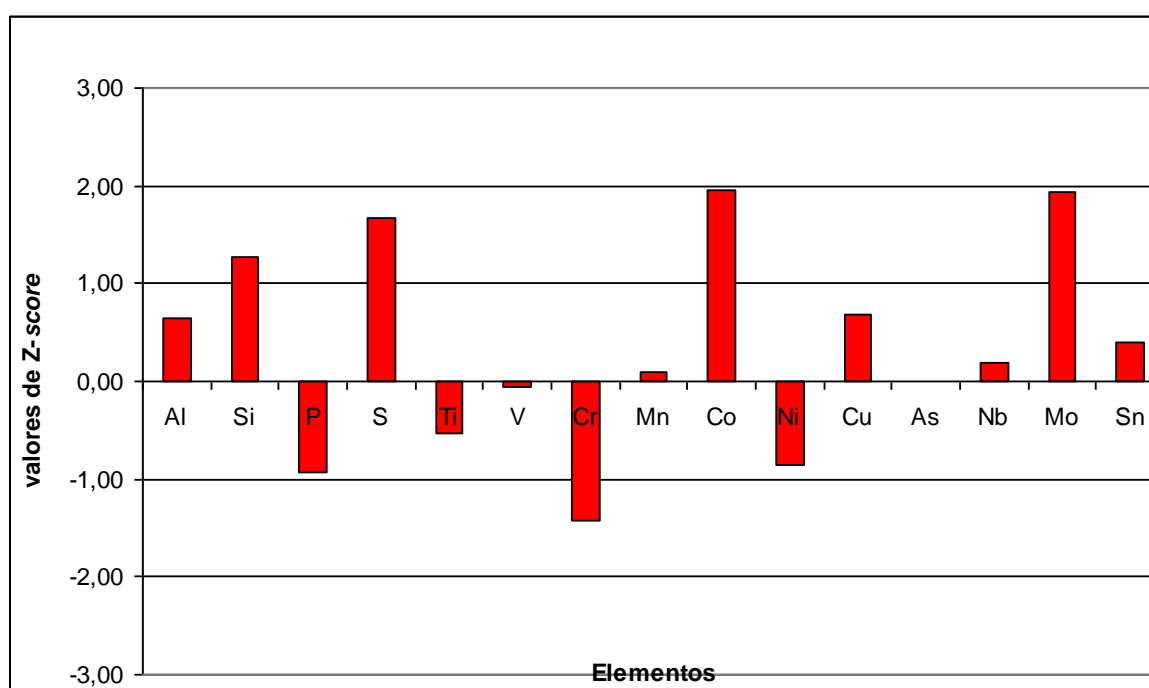
**FIGURA 11 – Valores Z-score para CRM-185A (OES-spark, ARL, modelo 4460)**

TABELA 8 – Dados analíticos do CRM-187A (OES-spark, ARL, modelo 4460)

Elem.	$X_{cert.} \pm U_{cert.}$	$X_{det.} \pm U_{det.}$	DPR (%)	ER (%)	LQ (%)	
Al	0,019 ± 0,002	0,0203 ± 0,0002	2,09	6,89	0,002	
Si	0,567 ± 0,023	0,5973 ± 0,0059	2,43	5,34	0,002	
P	0,035 ± 0,002	0,0331 ± 0,0004	2,85	-5,38	0,002	
S	0,018 ± 0,001	0,0198 ± 0,0003	3,85	9,77	0,0006	
Ti	0,087 ± 0,005	0,0843 ± 0,0011	3,15	-3,10	0,0007	
V	0,558 ± 0,008	0,5575 ± 0,0027	1,20	-0,09	0,0002	
Cr	3,51 ± 0,04	3,4210 ± 0,0485	3,47	-2,54	0,0022	
Mn	0,525 ± 0,007	0,5257 ± 0,0029	1,35	0,13	0,006	
Co	0,071 ± 0,003	0,0776 ± 0,0015	4,77	9,30	0,0004	
Ni	0,085 ± 0,004	0,0813 ± 0,0017	5,06	-4,35	0,001	
Cu	0,036 ± 0,003	0,0381 ± 0,0006	4,16	5,83	0,004	
As	(0,007)	-	0,0074 ± 0,0001	3,75	-	0,0003
Nb	0,028 ± 0,003	0,0286 ± 0,0003	2,52	2,14	0,0003	
Mo	0,565 ± 0,008	0,5815 ± 0,0030	1,28	2,92	0,003	
Sn	0,013 ± 0,001	0,0134 ± 0,0001	2,41	3,08	0,0004	

**FIGURA 12** – Valores Z-score para CRM-187A (OES-spark, ARL, modelo 4460)

A precisão da técnica de OES-*spark* (para os CRM-185A e CRM-187A), em termos de DPR (%) apresentou valores entre 0,84 a 5,23%; aonde a maioria dos elementos apresentou valores entre 1,0 a 3,0%.

A exatidão avaliada em termos de ER%, apresentou valores entre 2,14 a 9,77%, a maioria dos elementos mostrou valores entre 2,0 a 6,0%; o Sn apresentou valor de 10,67% no material CRM 185A e Mn apresentou valores < 1,0%. A determinação de S apresentou um valor de 9,77% em ER%; uma ordem de grandeza igual à WDXRF (10,67%), indicando que um aumento no tempo de integração, no parâmetro instrumental de medida, deve conduzir a ER% menor. O limite de quantificação mostrou-se adequado para a determinação de todos os elementos, cujos valores encontram-se em um intervalo de 10 a 100 vezes menor que o valor determinado (TAB. 7 e 8).

A avaliação do método, a partir do teste *Z-score*, indica que o método é adequado para determinação de todos os elementos, Al a Sn, uma vez que seus valores encontram-se no intervalo <2 IZI (FIG. 11 e 12).

A validação dos métodos estabelecidos, para a determinação de Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Nb, Mo e Sn, demonstra que estes são perfeitamente adequados para serem utilizados no acompanhamento de processo de aços e ligas siderúrgicas. As duas técnicas analíticas, WDXRF e OES-*spark*, apresentam desempenhos aceitáveis que garantem as exigências requeridas para o propósito pretendido.

Entretanto, o requisito rapidez das análises, ou seja, tempo de resposta das análises, é um parâmetro crucial durante o processo de acompanhamento de produção de aços e ligas. A técnica WDXRF requer um tempo de análise de 190 segundos em relação a 65 segundos da OES-*spark*, indicando que esta última atende melhor o requisito exigido.

6.5. Avaliação da incerteza de medição para amostra de processo, aço classe API – 5L grau X70

Duas amostras reais de processo aço classe API – 5L grau X70 (amostra B e C) foram analisadas de forma distinta, isto é, em datas diferentes, com repetições de medida variadas de 2, 3, 4 e 6, para avaliar a incerteza de medida com o número de repetições. Estas amostras reais são denominadas, rotineiramente, como amostras de controle de produção e utilizadas como “amostras de controle” de composição na produção de aço, classe API. A sua composição foi determinada conforme os requisitos analíticos recomendados e são utilizadas conforme a necessidade do laboratório.

Foi calculada a média e a incerteza expandida para cada amostra com grupo de repetições distintos. Os dados encontram-se relacionados nas TAB. D1, D2, D3 e D4 do Apêndice D, p. 62.

Rotineiramente, no acompanhamento de processo de produção de aços, é realizada duas repetições de medida, e no caso de discrepância de resultados é realizada uma terceira e ou quarta medição para confirmação de resultados.

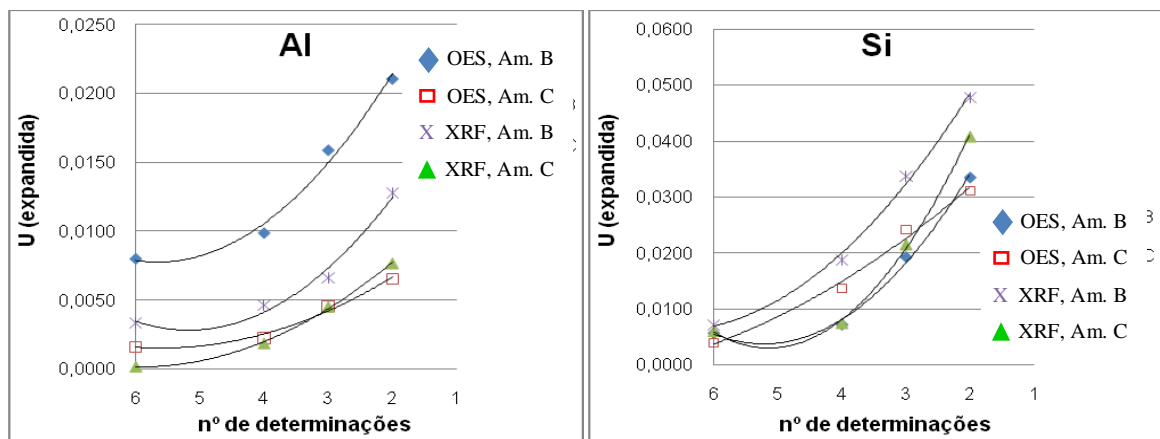


FIGURA 13 – Comportamento da incerteza expandida com n° de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para Al e Si

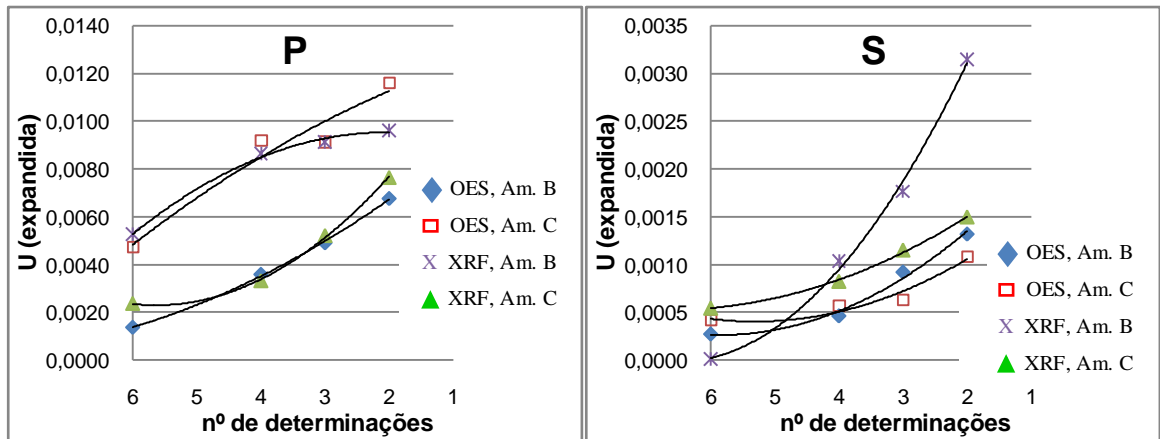


FIGURA 14 – Comportamento da incerteza expandida com nº de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para P e S

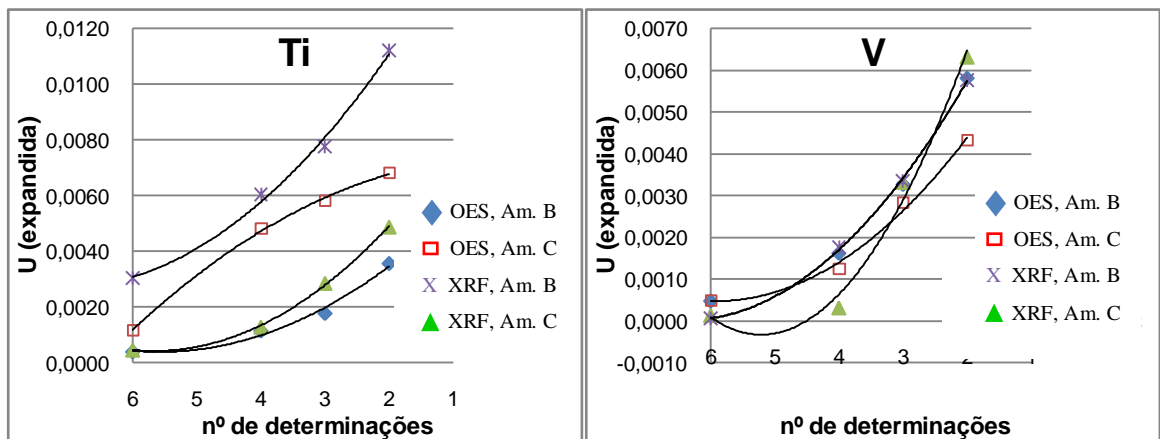


FIGURA 15 – Comportamento da incerteza expandida com nº de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para Ti e V

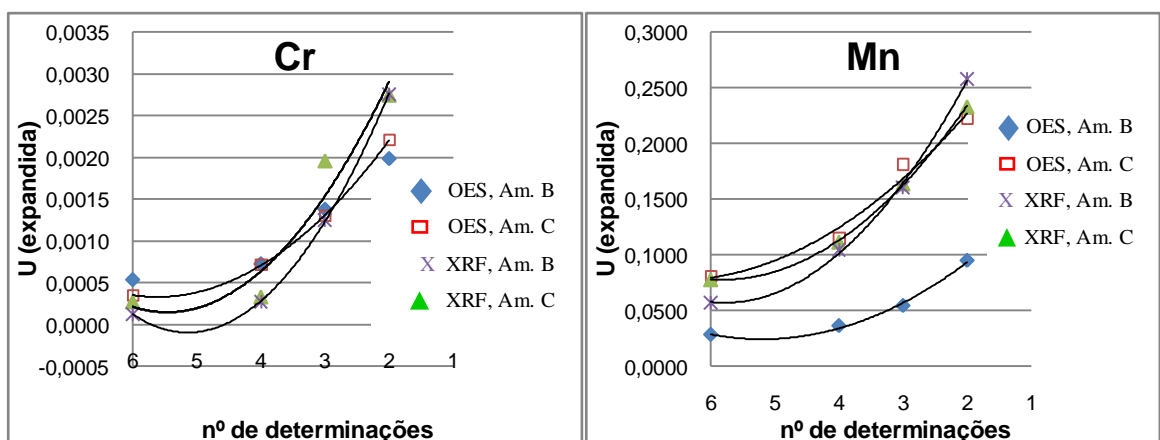


FIGURA 16 – Comportamento da incerteza expandida com nº de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para Cr e Mn

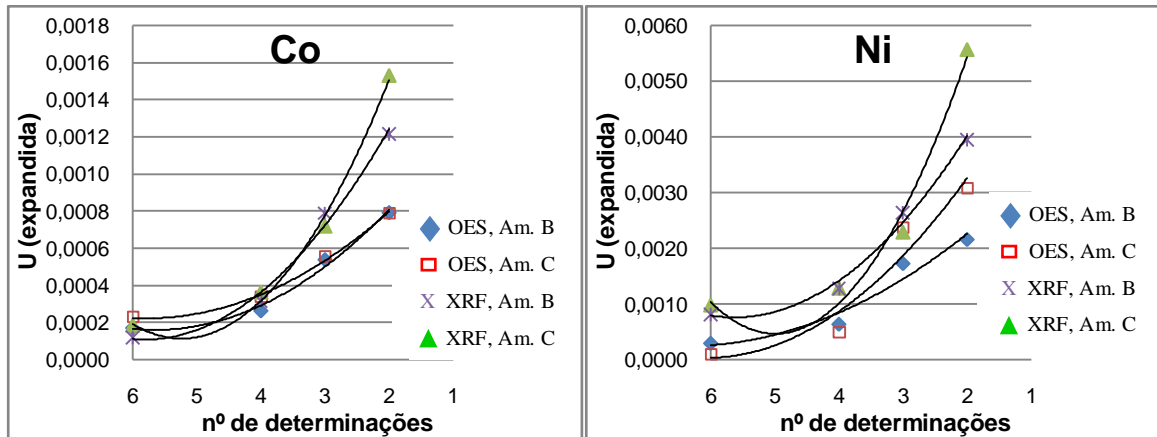


FIGURA 17 – Comportamento da incerteza expandida com nº de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para Co e Ni

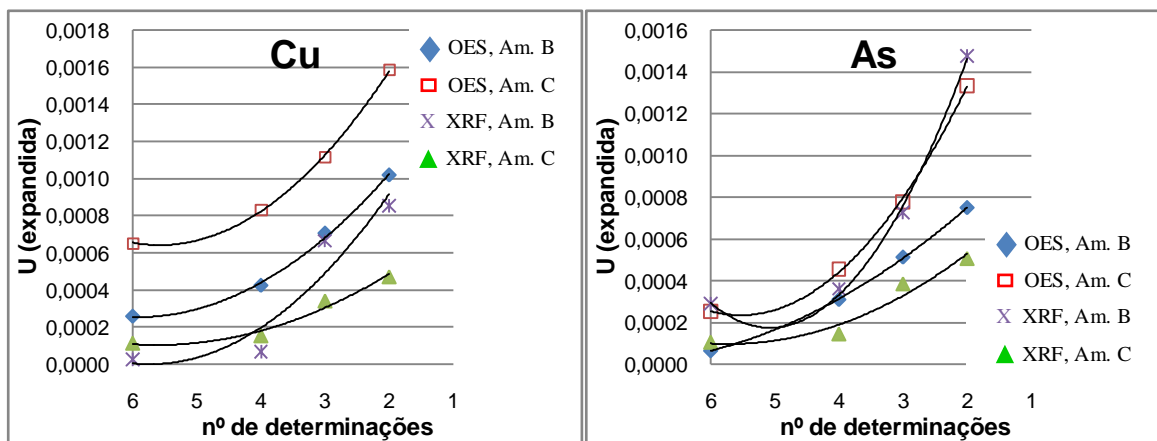


FIGURA 18 – Comportamento da incerteza expandida com nº de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para Cu e As

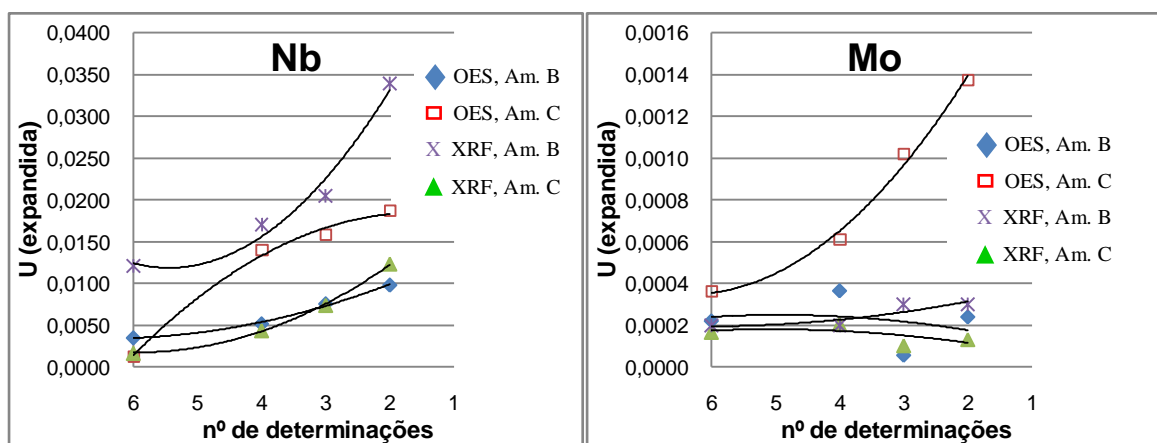


FIGURA 19 – Comportamento da incerteza expandida com nº de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para Nb e Mo

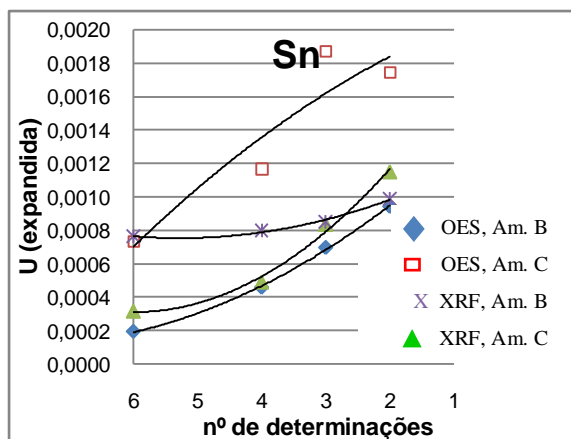


FIGURA 20 – Comportamento da incerteza expandida com nº de repetições (n=2, 3, 4 e 6) para Sn.

Nas FIG. 13 a 20 são comparadas as incertezas expandidas determinadas para os elementos Al a Sn, com número de determinações 2, 3, 4 e 6, utilizando as técnicas WDXRF e OES-*spark*.

Os resultados demonstram, como esperado, o aumento da incerteza com a diminuição de número de determinações para todos os elementos, exceto para o Mo por WDXRF, que apresentou o valor da incerteza da mesma ordem de grandeza para diferentes números de determinações. Este elemento está presente nas amostras B e C na ordem de $9 \mu\text{g g}^{-1}$, portanto uma incerteza de cerca de 30%, nas condições experimentais deste trabalho, pode ser considerada perfeitamente aceitável.

A expressão da incerteza de $n = 6$ para $n = 2$, para maioria dos elementos, situou-se num fator entre 2 a 8 vezes. Exceção foi verificada para Amostra B, na determinação de Al e V e na Amostra C para V por WDXRF; e para Ni, na Amostra C, por OES-*spark* (>30 vezes).

A maioria dos elementos não apresentou uma variação significativa nos valores da incerteza expandida com o número de determinações 6 e 4, apresentando valores da mesma ordem de grandeza. Uma síntese de exemplo para Mn, Si, Cr e Cu da amostra B é apresentado na TAB. 9.

TABELA 9 – Avaliação da incerteza expandida para o n^o de repetições 6 e 4.

El.	WDXRF		OES-spark	
	n=6	n=4	n=6	n=4
Mn	1,51 ± 0,08	1,51 ± 0,11	1,45 ± 0,03	1,45 ± 0,04
Si	0,233 ± 0,006	0,234 ± 0,008	0,225 ± 0,006	0,223 ± 0,007
Cr	0,0170 ± 0,0003	0,0168 ± 0,0003	0,0183 ± 0,0005	0,0180 ± 0,0007
Cu	0,0074 ± 0,0001	0,0074 ± 0,0002	0,0082 ± 0,0003	0,0081 ± 0,0004

A variação da incerteza entre número de repetições 3 e 2, também apresentou valores da mesma ordem de grandeza; mas para todos os elementos, as incertezas, n = 2 foram maiores do que n = 3.

O estudo de avaliação da incerteza com diferentes números de repetições demonstra que os métodos estabelecidos tanto para WDXRF com OES-spark, são adequados para caracterização de aço API 5 L – grau X 70, uma vez que o valor da incerteza, de n = 2, assegura a especificação de composição química exigida (p. 3). Nas FIG. 21 a 23 são apresentadas os gráficos de teste de capacidade (Juran, 1999) para os elementos Si, P, S, Cr, Mn, Ni, Cu e Mo.

Estas relacionam os valores determinados e sua incerteza expandida com a concentração nominal máxima exigida. Elas mostram claramente que os valores $X \pm u$ (n = 2), para todos os elementos, encontram-se abaixo da concentração máxima exigida na especificação. Ainda, a determinação dos elementos Cr, Ni, Cu e Mo encontram-se no limite inferior da faixa de determinação.

Portanto, os resultados confirmam que os métodos estabelecidos, tanto para a técnica de WDXRF como para OES-spark, são adequados para a determinação dos elementos citados; e o procedimento rotineiro de realização de duas repetições é suficientemente apropriado para análise de acompanhamento na produção de aço API 5L – grau X70.

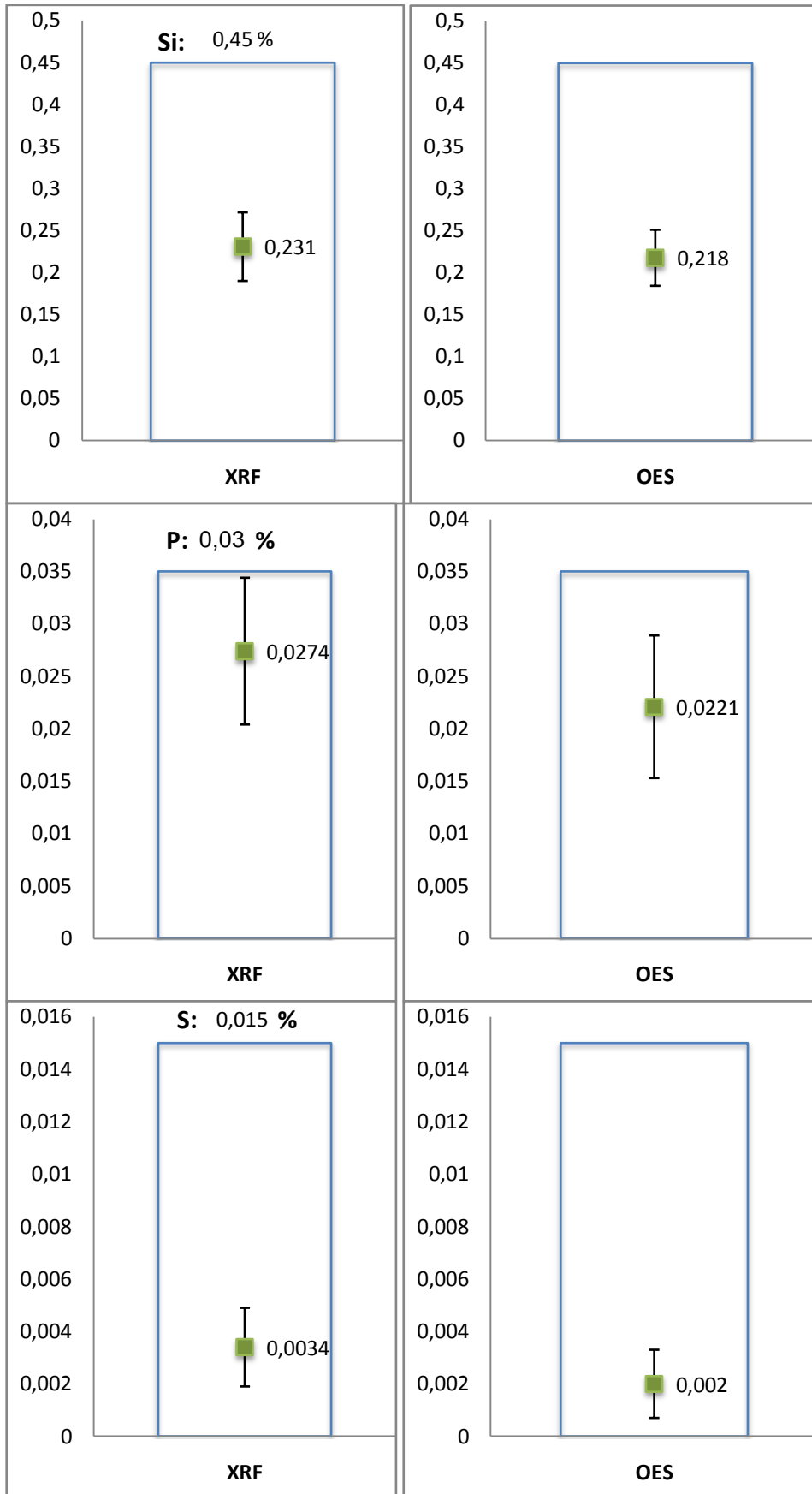


FIGURA 21 – Teste de capacidade para Si, P e S ($X \pm u_{n=2}$).

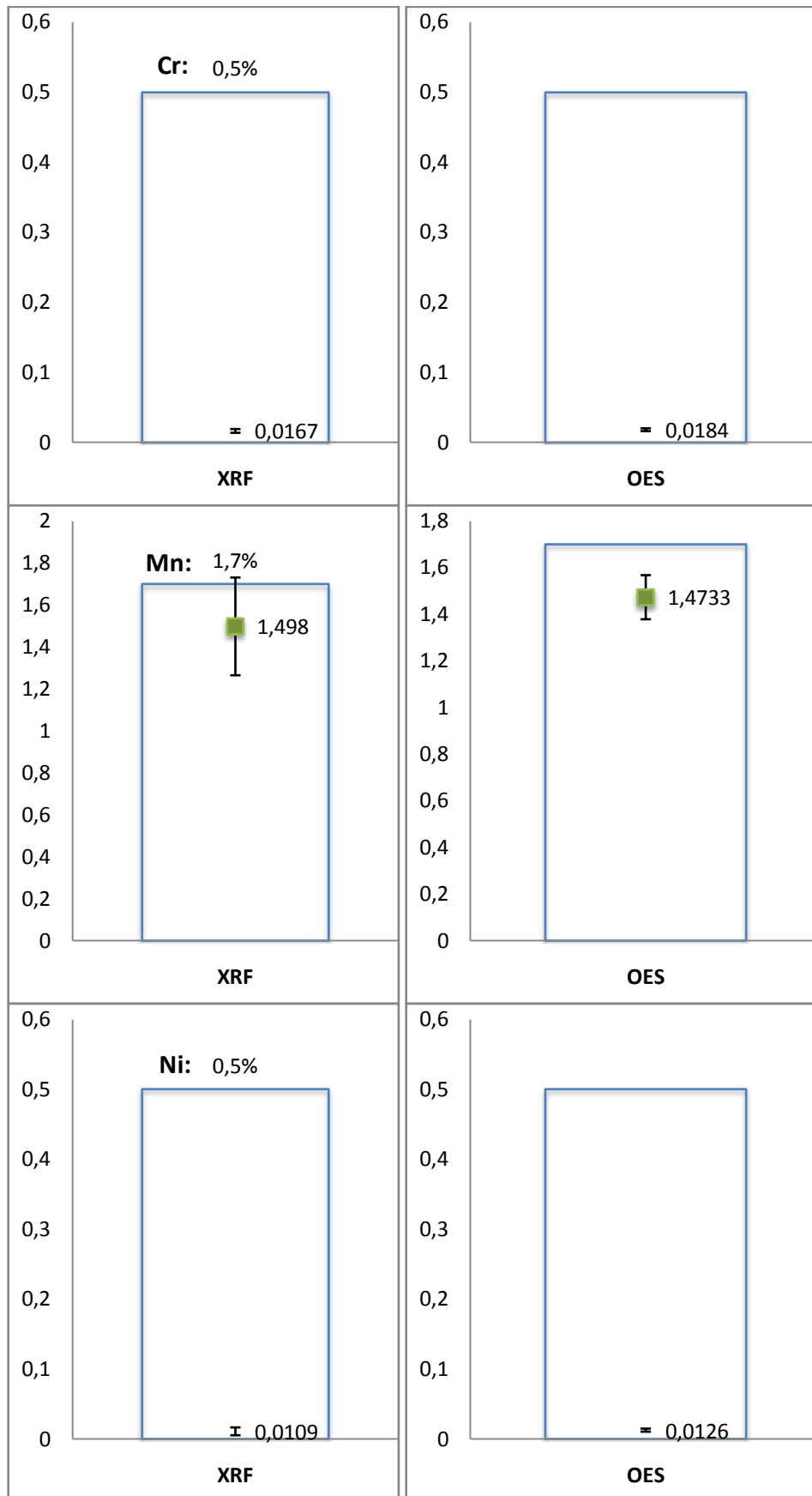


FIGURA 22 – Teste de capacidade para Cr, Mn e Ni ($X \pm u_{n=2}$).

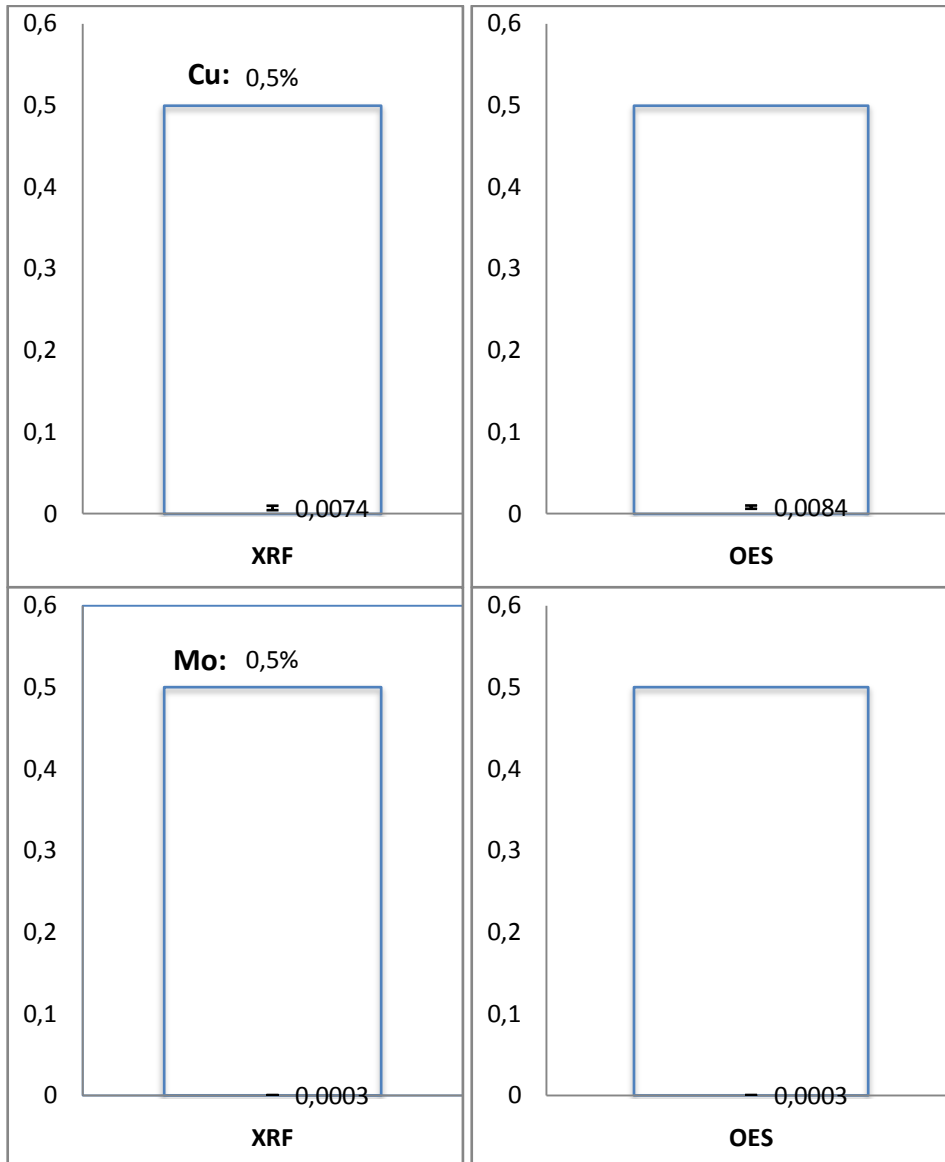


FIGURA 23 – Teste de capacidade para Cu e Mo ($X \pm u_{n=2}$).

7. CONCLUSÕES

Com a utilização da ferramenta de Planejamento de Experimentos, demonstramos que, tanto para a técnica de WDXRF e para OES-*spark*, os efeitos de variação da temperatura, tipo de preparação de amostras e suas interações, não produzem variação significativa nos resultados de análise para todos os elementos estudados. Entretanto, para WDXRF, o aumento do TFC produz melhoria significativa nos resultados, bem como para OES-*spark*, o aumento do TI, obtém-se também essa melhoria para todos os elementos.

As curvas de calibração obtidas para as técnicas de WDXRF e OES-*spark*, desvendaram-se adequadas e significativas. A comparação das incertezas expandidas determinadas da curva de calibração com as certificadas dos CRM's mostraram-se na mesma ordem de grandeza, garantindo a qualidade da curva de calibração.

Os limites de quantificação determinados para ambas as técnicas proporcionaram valores na ordem de 10 a 100 vezes menor que o valor determinado, apontando-se satisfatórios.

O estudo de avaliação da incerteza com diferentes números de repetições demonstra que os métodos estabelecidos tanto para WDXRF com OES-*spark*, são adequados para caracterização de aço API 5 L – grau X 70, uma vez que o valor da incerteza, de $n = 2$, assegura a especificação de composição química exigida e o procedimento rotineiro de realização de duas repetições é suficientemente apropriado para análise de acompanhamento da produção.

Os métodos estabelecidos, para as técnicas de WDXRF e OES-*spark*, mostraram-se adequados para a determinação de Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Nb, Mo e Sn. Todo procedimento adotado assegura a confiabilidade de resultados de análise para acompanhamento de processo na produção de aço microligado classe API SL – grau X70.

Porém, o requisito da necessidade de atender com maior brevidade os processos de fabricação, aonde a perda de carga térmica do processo tem maior influência na qualidade do produto final do que o incremento de qualidade dos resultados de análise; a técnica de OES-*spark*, torna-se mais sedutora por responder com menor tempo de análise (65 segundos) em relação a técnica de WDXRF (190 segundos).

APENDICE A: PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

A1. Determinação de parâmetro de medida para Mn, WDXRF

TABELA A1- Matriz de fatores, níveis e respostas do Mn, WDXRF

Ensaio	FATOR 1		FATOR 2		FATOR 3		Resposta y_n (valores de Z-score)
1	(-1)	20 s	(-1)	18°C	(-1)	Manual	2,13
2	(1)	40 s	(-1)	18°C	(-1)	Manual	0,06
3	(-1)	20 s	(1)	28°C	(-1)	Manual	2,33
4	(1)	40 s	(1)	28°C	(-1)	Manual	0,08
5	(-1)	20 s	(-1)	18°C	(1)	Automático	2,10
6	(1)	40 s	(-1)	18°C	(1)	Automático	0,25
7	(-1)	20 s	(1)	28°C	(1)	Automático	2,32
8	(1)	40 s	(1)	28°C	(1)	Automático	0,10

Na qual

FATOR 1: tempo fixo de contagem (TFC) de 20 e 40 segundos.

FATOR 2: Variação de temperatura da sala de ensaio: 18°C e 28°C.

FATOR 3: Variação do método de preparação: Manual e automático.

Resposta y_n : Valores de Z-score de Mn, obtidos pela média de três determinações.

O efeito do FATOR 1 é calculado pela diferença da somatória de valores das respostas baixas com a soma dos valores das respostas altas e dividido por quatro. MONTGOMERY (2004)

Efeito FATOR 1 (TFC): $[(0,06+0,08+0,25+0,10) - (2,13+2,33+2,10+2,32)]/4 = 2,10$

O mesmo procedimento é aplicado para os efeitos do FATOR 2 e FATOR 3. Os valores dos efeitos principais e das interações estão apresentados na TAB. A2. Os efeitos das interações de dois e três níveis, são calculados a partir do efeito de FATOR 1, conforme TAQUEDA, 2007.

TABELA A2- Exemplo de matriz dos efeitos principais e interações na resposta (*Z-score*) do Mn, WDXRF

Ensaio	1	2	3	12	13	23	123	média
1	-2,13	-2,13	-2,13	2,13	2,13	2,13	-2,13	2,13
2	0,06	-0,06	-0,06	-0,06	-0,06	0,06	0,06	0,06
3	-2,33	2,33	-2,33	-2,33	2,33	-2,33	2,33	2,33
4	0,08	0,08	-0,08	0,08	-0,08	-0,08	-0,08	0,08
5	-2,10	-2,10	2,10	2,10	-2,10	-2,10	2,10	2,10
6	0,25	-0,25	0,25	-0,25	0,25	-0,25	-0,25	0,25
7	-2,32	2,32	2,32	-2,32	-2,32	2,32	-2,32	2,32
8	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
x_y^t	-8,39	0,29	0,16	-0,55	0,26	-0,15	-0,19	9,37
vetor efeitos	-2,10	0,07	0,04	-0,14	0,06	-0,04	-0,05	1,17
b	-1,05	0,04	0,02	-0,07	0,03	-0,02	-0,02	1,17

Na qual

- 1, 2 e 3 são os fatores
- 12, 13, 23 e 123 são as interações entre os fatores
- x_y^t é a soma das respectivas colunas
- vetor efeitos são os valores de efeito dos respectivos fatores e interações em %
- b são os valores de parâmetro do modelo

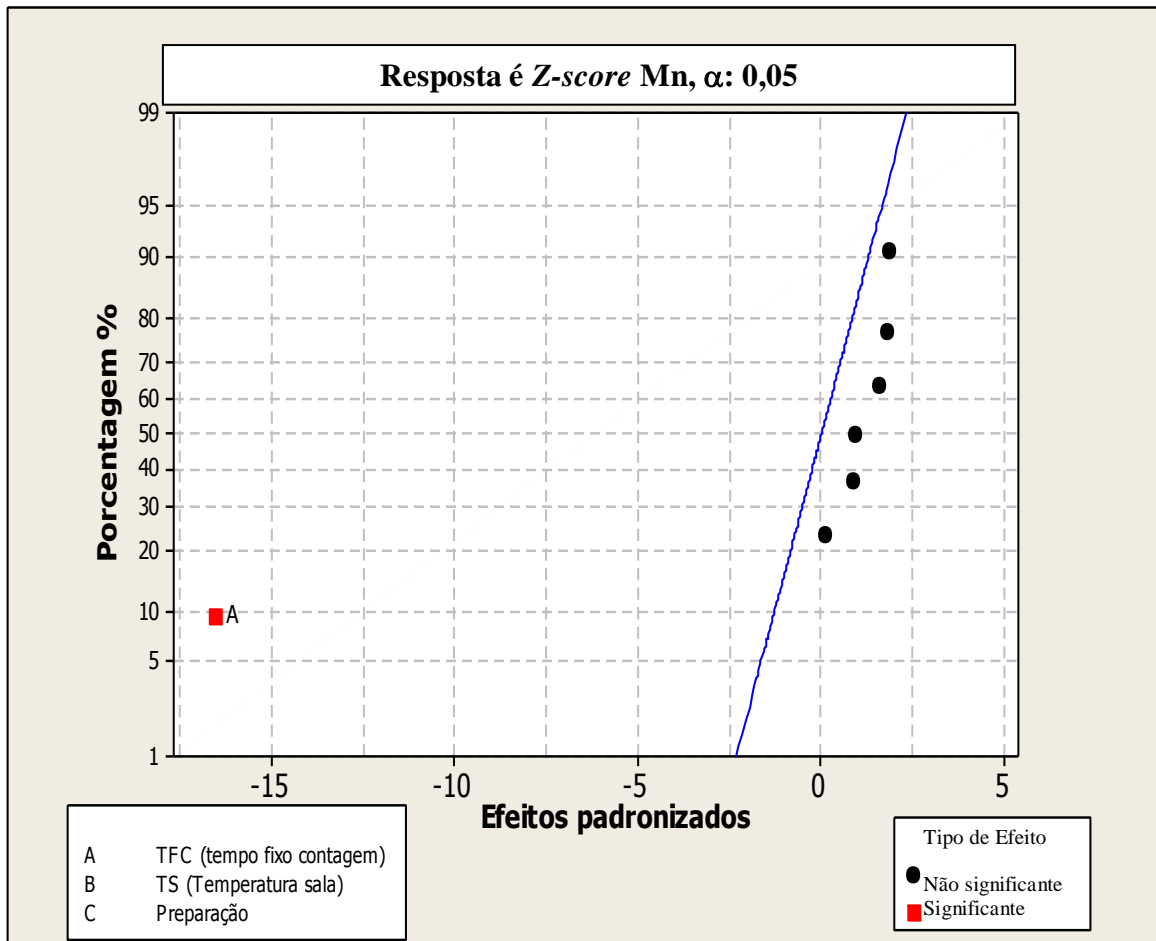


FIGURA A1 – Gráfico de probabilidade normal dos efeitos normalizados, AI - WDXRF.

A FIG. A1 demonstra que o efeito “A” TFC (tempo fixo de contagem) é significativo para a resposta *Z-score*, enquanto que os demais efeitos não são significativos ao nível de confiança de 0,05. Os efeitos, principais e interativos, são comparados em relação a distribuição de referência “t”, com n-1 graus de liberdade, e os efeitos significativos são assinalados.

Após a determinação dos efeitos, pode ser aplicado o método da superfície de resposta (MSR) que consiste de um grupo de técnicas usadas no estudo empírico das relações entre uma ou mais respostas e outras variáveis de entrada com apoio de gráficos em duas (2D) ou três dimensões (3D) (FIG.A2 a FIG.A4).

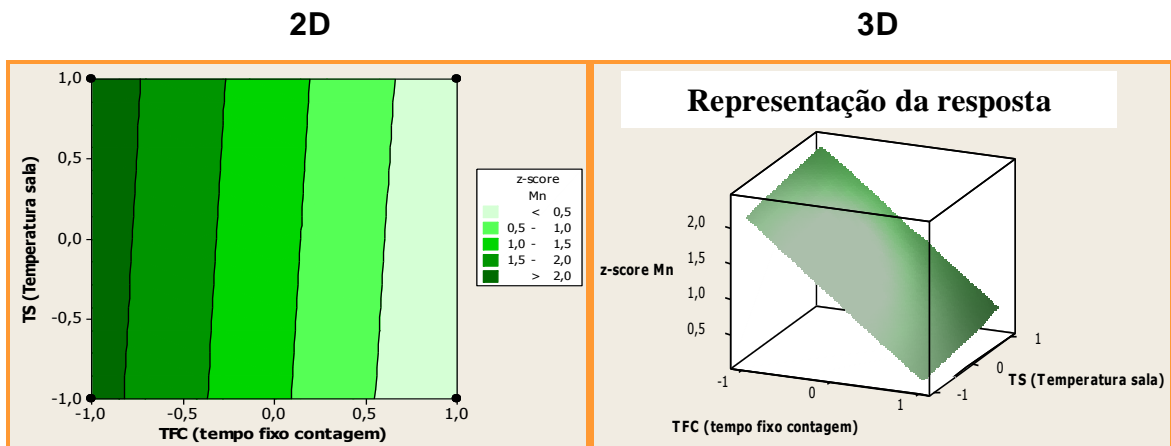


FIGURA A2 – Representação da resposta com aplicação da MSR, comparando TFC e temperatura da sala, AI - WDXRF.

A FIG. A2, que relaciona o TFC e temperatura da sala, ela demonstra a redução significativa dos valores de *Z-score* com o aumento do TFC de 20 para 40 segundos; ao passo que a variação da temperatura da sala de 28°C para 18°C não conduz a uma alteração significativa no valor de *Z-score*.

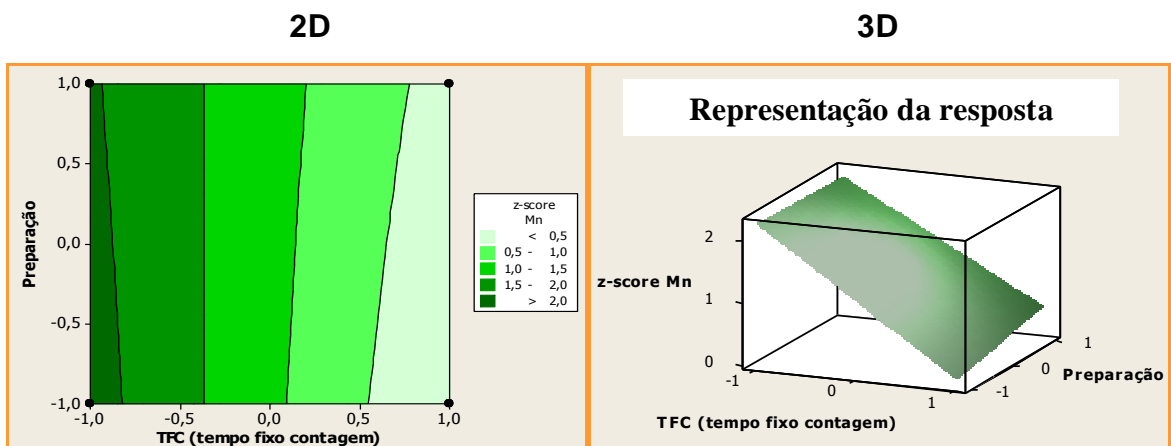


FIGURA A3 – Representação da resposta com aplicação de MSR, comparando TFC e preparação, AI - WDXRF.

A FIG. A3, relaciona o TFC e tipo de preparação de amostra; e ela demonstra uma variação expressiva dos valores de *Z-score* com a variação de TFC de 20 para 40 segundos. A mudança de preparação de amostra, de automático para manual ou de manual para automático, não produz variação

significativa no valor de *Z-score*. Portanto, o tipo de preparação de amostra não é um fator significativo na obtenção de melhores resultados de análise.

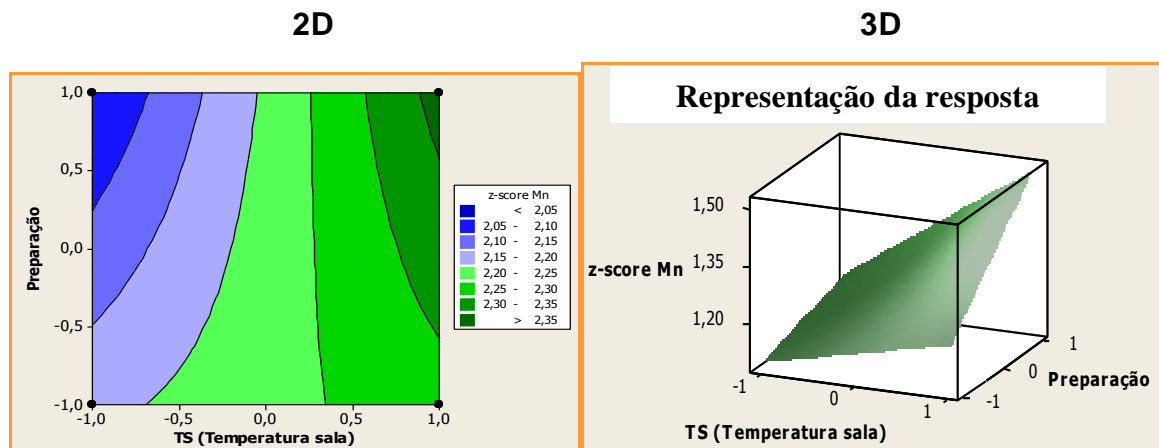


FIGURA A4 – Representação da resposta com aplicação de MSR, comparando preparação e temperatura da sala, Al - WDXRF.

A FIG. A4, relaciona a temperatura da sala com o tipo de preparação de amostra; ela demonstra que suas interações não contribuem para uma variação significativa dos valores de *Z-score*. Portanto, a faixa de temperatura da sala estudada não afeta, significativamente, os resultados de análise.

A2. Determinação de parâmetros de medida para Ti, OES-spark:

TABELA A3- Matriz de fatores, níveis e respostas do Ti, OES-spark

Ensaio	FATOR 1		FATOR 2		FATOR 3		Resposta y_n (valores de <i>Z-score</i>)
1	(-1)	5 s	(-1)	18°C	(-1)	Manual	2,09
2	(1)	8 s	(-1)	18°C	(-1)	Manual	0,10
3	(-1)	5 s	(1)	28°C	(-1)	Manual	2,07
4	(1)	8 s	(1)	28°C	(-1)	Manual	0,20
5	(-1)	5 s	(-1)	18°C	(1)	Automático	1,69
6	(1)	8 s	(-1)	18°C	(1)	Automático	0,09
7	(-1)	5 s	(1)	28°C	(1)	Automático	2,20
8	(1)	8 s	(1)	28°C	(1)	Automático	0,10

Na qual

FATOR 1: tempo de integração (TI) de 5 e 8 segundos.

FATOR 2: Variação de temperatura da sala de ensaio: 18°C e 28°C.

FATOR 3: Variação do método de preparação: Manual e automático.

Resposta y_n : valores de Z-score de Ti, obtidos pela média de três determinações.

Repetindo os passos demonstrados no exemplo do Mn para WDXRF, o efeito do FATOR 1, foi calculado para o Ti.

Efeito FATOR 1 (TI): $[(0,10+0,20+0,09+0,10) - (2,09+2,07+1,69+2,20)]/4 = 1,89$

Seguindo os mesmos passos já descritos anteriormente, foram obtidos os efeitos e interações da resposta (TAB.A4).

TABELA A4- Exemplo de matriz dos efeitos principais e interações na resposta (Z-score) do Ti, OES-spark

Ensaio	1	2	3	12	13	23	123	média
1	-2,09	-2,09	-2,09	2,09	2,09	2,09	-2,09	2,09
2	0,10	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	0,10	0,10	0,10
3	-2,07	2,07	-2,07	-2,07	2,07	-2,07	2,07	2,07
4	0,20	0,20	-0,20	0,20	-0,20	-0,20	-0,20	0,20
5	-1,69	-1,69	1,69	1,69	-1,69	-1,69	1,69	1,69
6	0,09	-0,09	0,09	-0,09	0,09	-0,09	-0,09	0,09
7	-2,20	2,20	2,20	-2,20	-2,20	2,20	-2,20	2,20
8	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
x_y^t	-7,57	0,60	-0,38	-0,38	0,16	0,44	-0,61	8,54
vetor efeitos	-1,89	0,15	-0,09	-0,10	0,04	0,11	-0,15	1,07
b	-0,95	0,075	-0,047	-0,05	0,020	0,055	-0,08	1,07

Na qual

- 1, 2 e 3 são os fatores
- 12, 13, 23 e 123 são as interações entre os fatores
- x_y^t é a soma das respectivas colunas

- vetor efeitos são os valores de efeito dos respectivos fatores e interações em %
- b são os valores de parâmetros do modelo

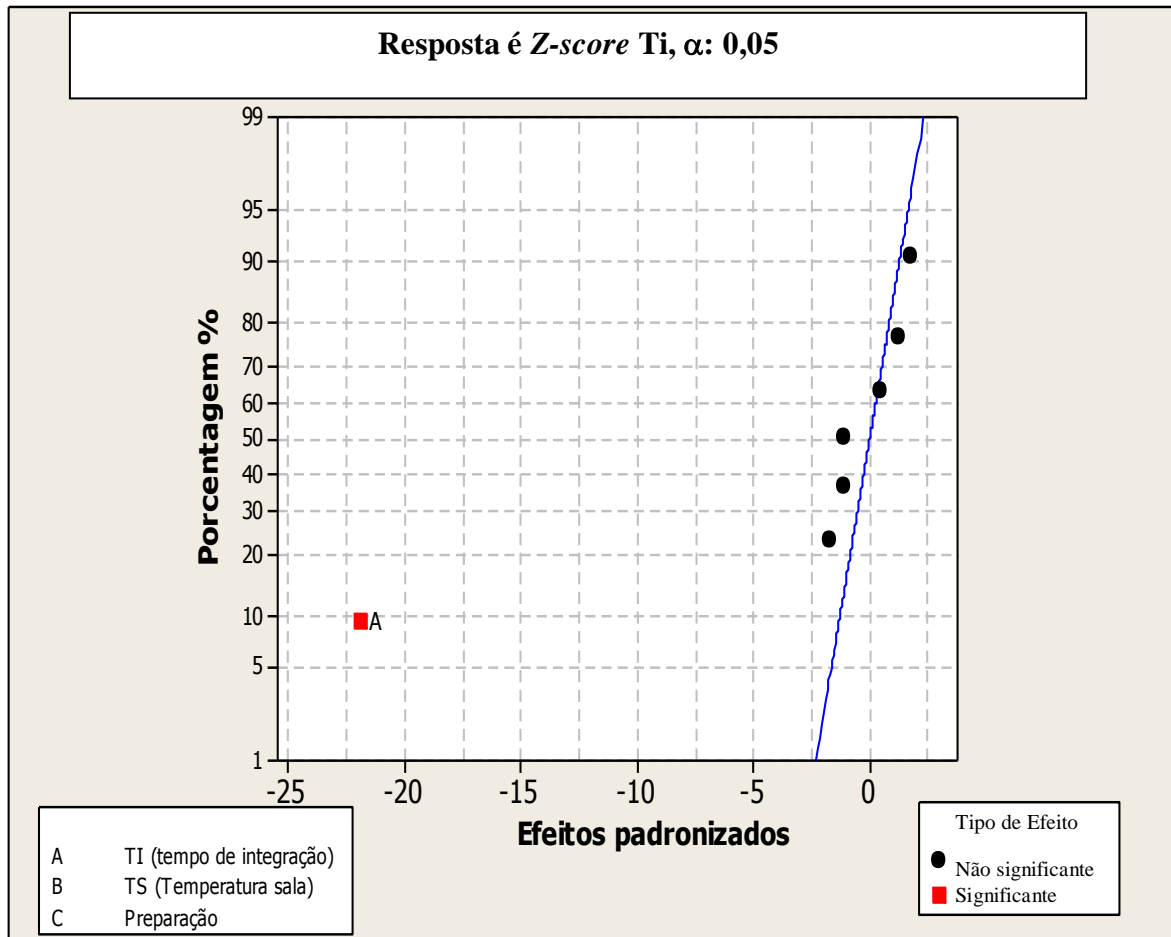


FIGURA A5 – Gráfico de probabilidade normal dos efeitos normalizados, Ti - OES-spark.

A FIG. A5 demonstra que o efeito “A” TI (tempo de integração) é significativo para a resposta Z-score, enquanto que os demais efeitos não são significativos ao nível de confiança de 0,05. Os efeitos, principais e interativos, são comparados em relação a distribuição de referência “t”, com n-1 graus de liberdade, e os efeitos significativos são assinalados na figura.

Após a determinação dos efeitos foi aplicado MSR (FIG.A6 a FIG.A8).

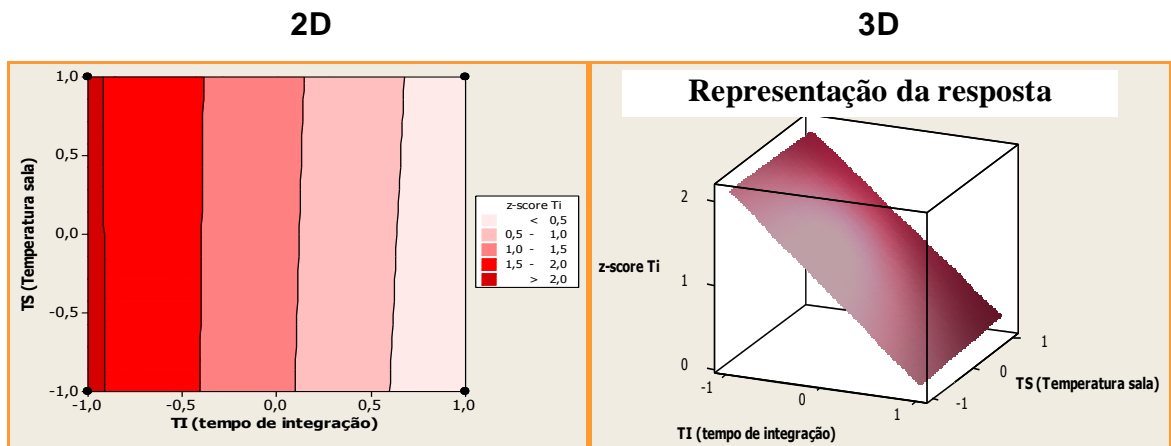


FIGURA A6 – Representação da resposta com aplicação de MSR, comparando TI e temperatura da sala, Ti - OES-spark.

A FIG. A6, relaciona o TI com a temperatura da sala; ela demonstra uma variação significativa no valor de Z-score com o aumento do TI de 5 para 8 segundos; e a variação da temperatura da sala de 28°C para 18°C não produz alteração significativa no valor de Z-score. Portanto, o TI é um fator determinante no resultado de análise.

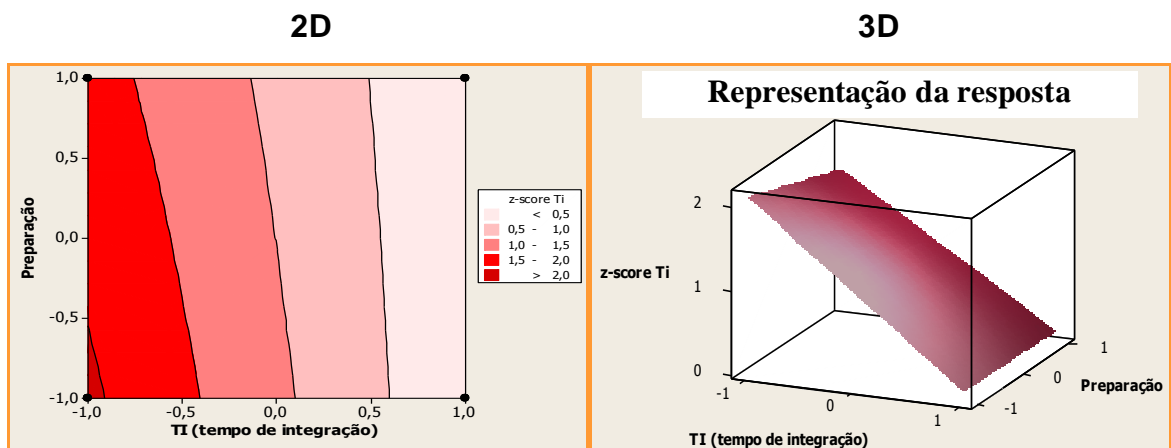


FIGURA A7 – Representação da resposta com aplicação de MSR, comparando TI e preparação, Ti - OES-spark.

A FIG. A7, relaciona o TI e tipo de preparação de amostra; ela comprova a variação expressiva do valor de Z-score com o aumento de TI de 5 para 8 segundos; ao passo que o tipo de preparação de amostra de automático para manual, não produz variação significativa no valor de Z-score, indicando que o

modo de preparação de amostras não é um fator determinante no resultado de análise.

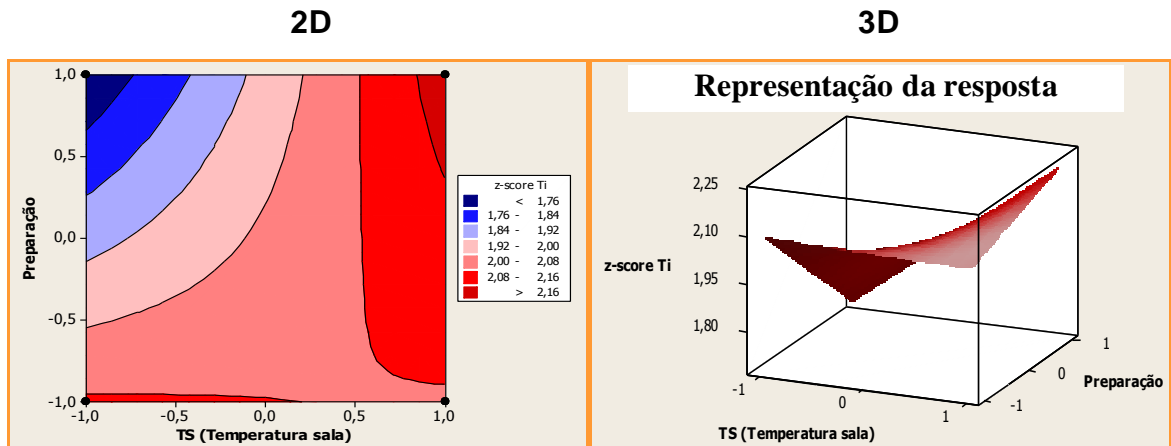


FIGURA A8 – Representação da resposta com aplicação de *MSR*, comparando preparação e temperatura da sala, Ti - OES-spark.

A FIG. A8, relaciona a temperatura da sala com o tipo de preparação de amostra, ela demonstra que suas interações não contribuem para uma alteração significativa no valor de *Z-score*; demonstrando que a temperatura da sala e tipo de preparação de amostra são parâmetros de pouca influência na determinação para Ti por OES-spark.

APENDICE B: CURVAS DE CALIBRAÇÃO

B1. Obtenção de curva de calibração de Al, WDXRF

Todos os dados para a obtenção da curva foram processados pelo software do equipamento WINXRF versão 2.3 e Microsoft Excel versão 2003.

Na FIG. B1 é representada a curva de calibração de Al relacionando a intensidade fluorescente $Al\alpha$ (kcps) e concentração (%).

Após a determinação dos coeficientes da curva foram verificados o ajuste, modelo da curva e coeficiente de regressão linear (r^2) pelo ANOVA do Microsoft Excel versão 2003.

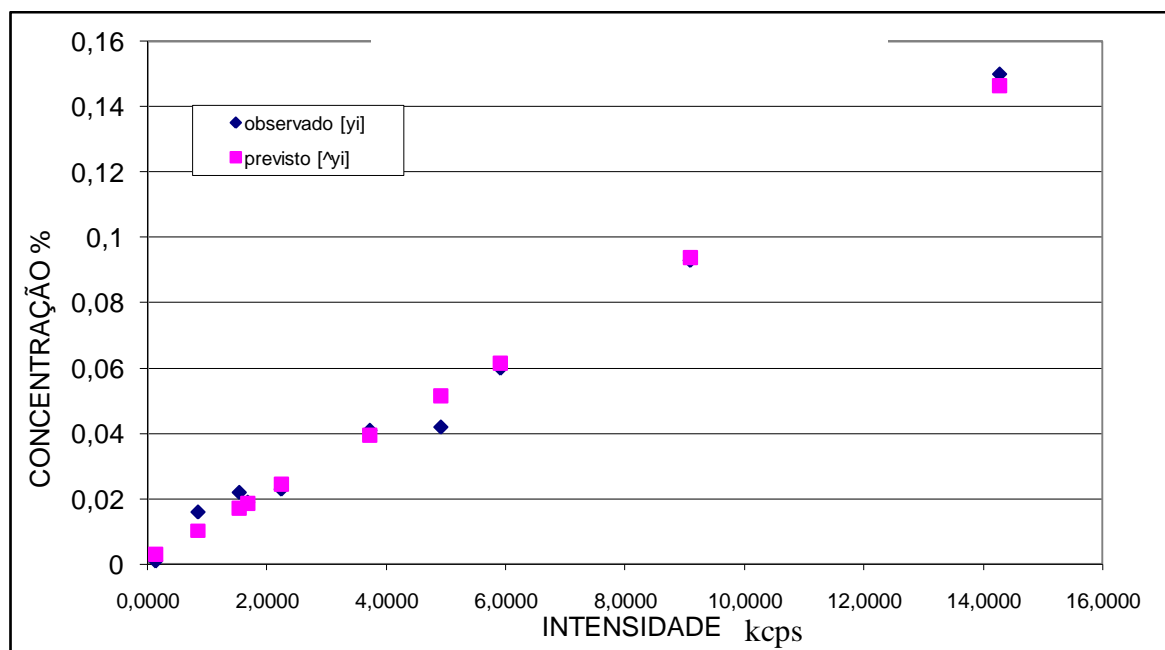


FIGURA B1 – Curva de calibração de Al, WDXRF

Equação da reta: $y=0,0017 + 0,010x$

Coeficiente linear: 0,0017

Coeficiente angular: 0,010

Análise de ajuste e modelo da regressão: adequada e significativa

$F_{calc} = 4,87 < F_{tab} = 5,32$

Coeficiente de regressão linear, r^2 : 0,9905

B2. Obtenção de curva de calibração de Si, OES-spark

Todos os dados para a obtenção da curva foram processados pelo software do equipamento WINXRF versão 2.3 e Microsoft Excel versão 2003.

Na FIG. B2 é representada a curva de calibração de Si relacionando a intensidade Si (kcps) e concentração (%).

Após a determinação dos coeficientes da curva foram verificados o ajuste e modelo da curva e coeficiente de regressão linear (r^2) pelo ANOVA do Microsoft Excel versão 2003.

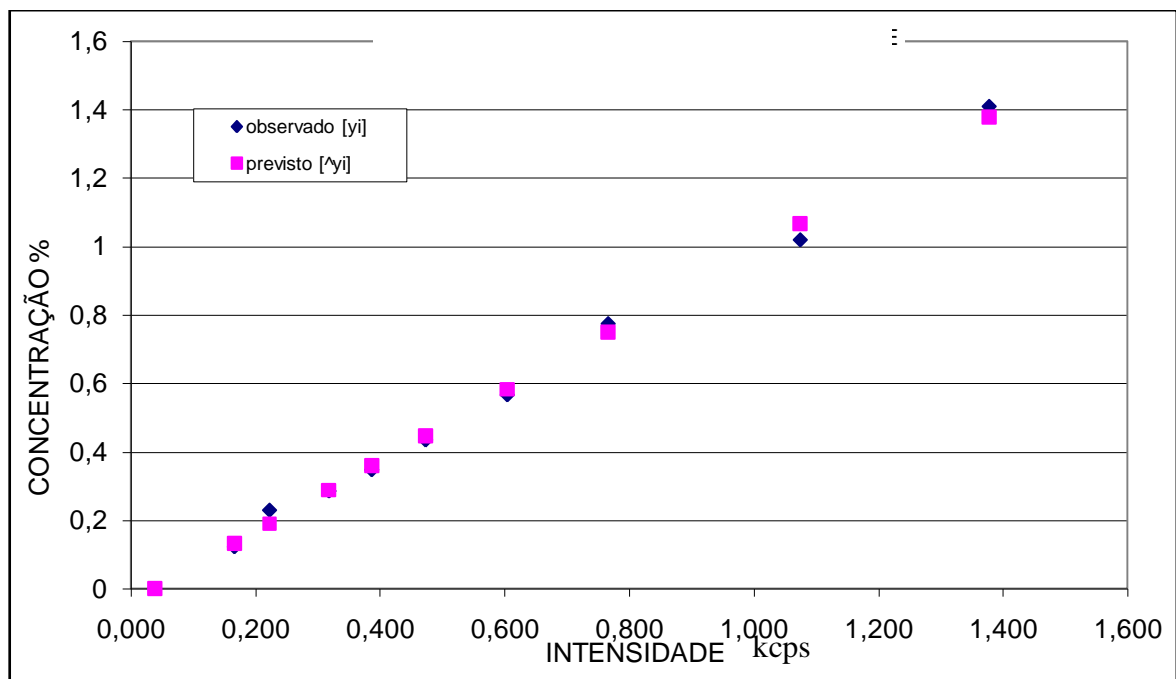


FIGURA B2 – Curva de calibração de Si, OES-spark

Equação da reta: $y = -0,038 + 1,028x$

Coeficiente linear: -0,038

Coeficiente angular: 1,028

Análise de ajuste e modelo da regressão: adequada e significativa

$F_{\text{calc}} = 4,69 < F_{\text{tab}} = 5,32$

Coeficiente de regressão linear, r^2 : 0,9965

B3. Incerteza de medição das curvas de calibração, WDXRF e OES-spark

A determinação da incerteza das curvas de calibração pelos dois operadores permite avaliar a reprodutibilidade do intervalo de concentração.

Os cálculos da incerteza Tipo A, foram realizados com apoio de dois operadores utilizando os CRMs 180B a 189A, e cada qual efetuando cinco repetições de medida em cada material. Foram calculados a média, desvio padrão e tendência do equipamento de cada operador.

Portanto, para cada CRM, a partir de componentes de incerteza (incerteza tipo A, resolução do espectrômetro e tendência de calibração) e suas respectivas distribuições de probabilidades foram calculadas as incertezas padrões (u_p), conforme a Eq. 7, p. 17.

A partir da incerteza padrão (u_p) de cada componente, foi calculada a Incerteza combinada (u_c), utilizando a Eq. 8, p. 18. E, a incerteza expandida (u) foi determinada utilizando o valor de u_c e k conforme Eq. 9, p. 18 (TAB. B1).

A comparação das incertezas expandidas determinadas com as certificadas (TAB. B1) demonstra que elas se situam na mesma ordem de grandeza, assegurando a qualidade da curva de calibração de Al. Rotineiramente, nas análises das amostras de produção, a incerteza é estimada a partir da relação $u_{det.}$ com a concentração.

Tabela B1 – Avaliação da incerteza expandida ($u_{det.}$) da curva de calibração, Al, WDXRF.

CRMs	$u_{p \text{ det.}}$	$u_{c \text{ det.}}$	$X_{det.}$	$u_{det.}$	X_{cert}	$u_{cert.}$
180B	0,00003	0,000035	0,0009	0,0001	(0,001)	-
181A	0,00017	0,000171	0,017	0,0005	0,016	0,001
182A	0,00039	0,000388	0,023	0,001	0,023	0,001
183A	0,00106	0,001062	0,148	0,003	0,150	0,005
184A	0,00023	0,000232	0,021	0,001	0,022	0,002
185A	0,00098	0,000975	0,051	0,003	0,060	0,002
186A	0,00020	0,000196	0,0429	0,001	0,042	0,002
187A	0,00012	0,000119	0,019	0,001	0,019	0,002
188A	0,00101	0,001013	0,099	0,003	0,093	0,003
189A	0,00047	0,000469	0,040	0,002	0,041	0,002

$u_{p \text{ det.}}$: incerteza padrão determinada;

$u_{c \text{ det.}}$: incerteza combinada determinada;

$u_{det.}$: incerteza expandida determinada;

Seguindo os mesmos passos da curva de calibração de Al, foram calculadas as incertezas u_p , u_c e u para a curva de calibração de Si, OES-spark (TAB. B2).

Tabela B2 – Avaliação da incerteza expandida ($u_{det.}$) da curva de calibração de Si, OES-spark.

CRMs	$u_{p det.}$	$u_{c det.}$	$X_{det.}$	u_{det}	X_{cert}	$u_{cert.}$
180B	0,00003	0,000026	0,001	0,0001	0,001	0,001
181A	0,00424	0,004243	0,46	0,010	0,435	0,013
182A	0,00112	0,001118	0,128	0,003	0,123	0,008
183A	0,00838	0,008383	1,085	0,02	1,023	0,02
184A	0,00361	0,003607	0,353	0,008	0,348	0,008
185A	0,00176	0,001759	0,239	0,005	0,238	0,005
186A	0,01289	0,01289	1,425	0,03	1,410	0,02
187A	0,0028	0,002803	0,572	0,007	0,567	0,023
188A	0,00829	0,00830	0,780	0,020	0,775	0,016
189A	0,00251	0,002510	0,287	0,006	0,286	0,007

$u_{p det.}$: incerteza padrão determinada;

$u_{c det.}$: incerteza combinada determinada;

$u_{det.}$: incerteza expandida determinada;

A comparação das incertezas expandidas determinadas com as certificadas encontram se na mesma ordem de grandeza, assegurando a qualidade da curva de calibração de Si.

TABELA B3 – Cálculo da Incerteza Expandida de Al para amostras de controle de produção pela técnica WDXRF.

Componentes de Incerteza da Amostra C	Concentração (%)		Distribuição de Probabilidade		Div.	Incerteza Padrão	GL	Percentual Contribuição
	Valor	Unid	Tipo	PA %				
incerteza tipo A	0,00128	(%)	N	68	1	0,00128	5	57,13
resolução Espectrômetro	0,00001	(%)	R	100	1,732	0,00001	0	0,259
tendência verificação	-0,00012	(%)	R	100	1,732	-0,00007	0	-3,207
curva de calibração	0,00091	(%)	R	100	1,732	0,00052	0	23,423
u do MRC na verificação	0,001	(%)	N	95	2	0,00050	0	22,400
Incerteza Combinada (u_c)						0,001468	v_{eff}	8,779
Incerteza Expandida (u)						0,00340	k =	2,32

APENDICE C: DETERMINAÇÃO DE LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO

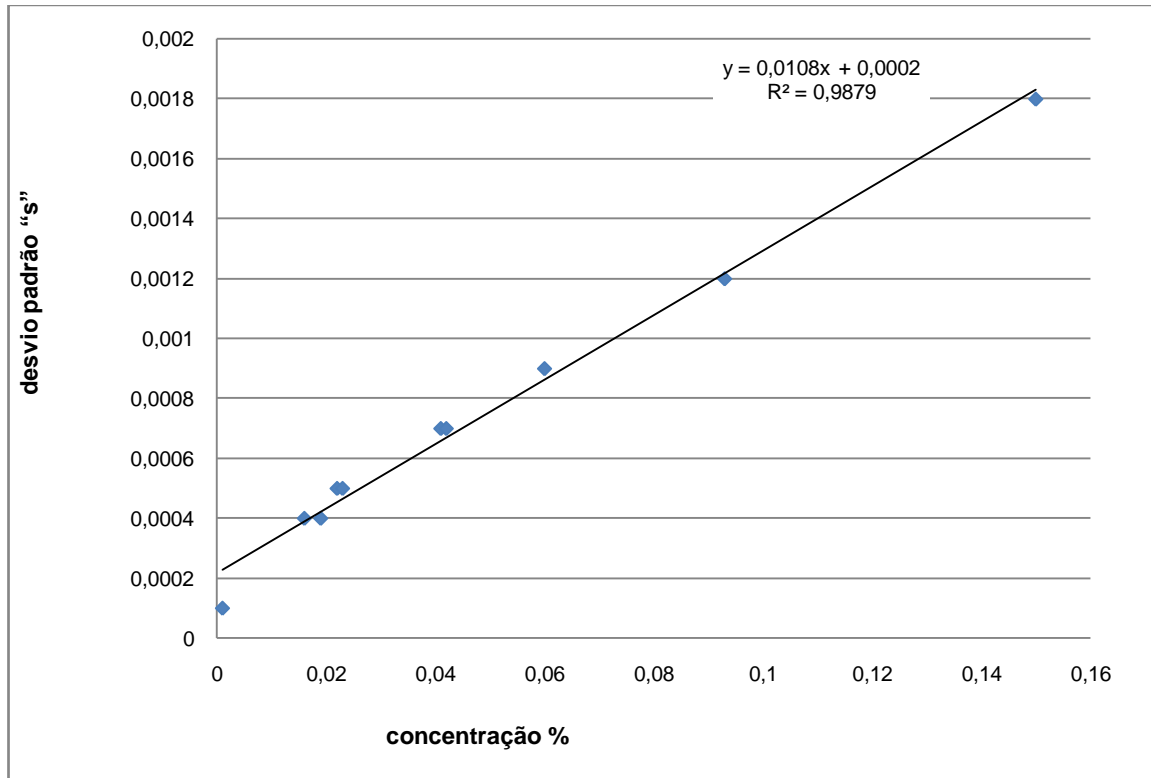


FIGURA C1 – Relação desvio padrão “s” com a concentração para o Al, WDXRF.

A partir da relação “s” com a concentração (FIG. C1) foi determinado o valor “Y”, e LQ de Al para WDXRF:

$$“Y” = 0,0108X + 0,0002 = 0,0002$$

Na qual

X é o menor valor mensurável pelo espectrômetro.

Logo:

$$LQ = 6 \times “Y” = 6 \times 0,0002 = 0,0012\%$$

Adotando o mesmo procedimento da WDXRF, obtêm-se os valores da TAB.C2 para o Al pela técnica de OES-spark:

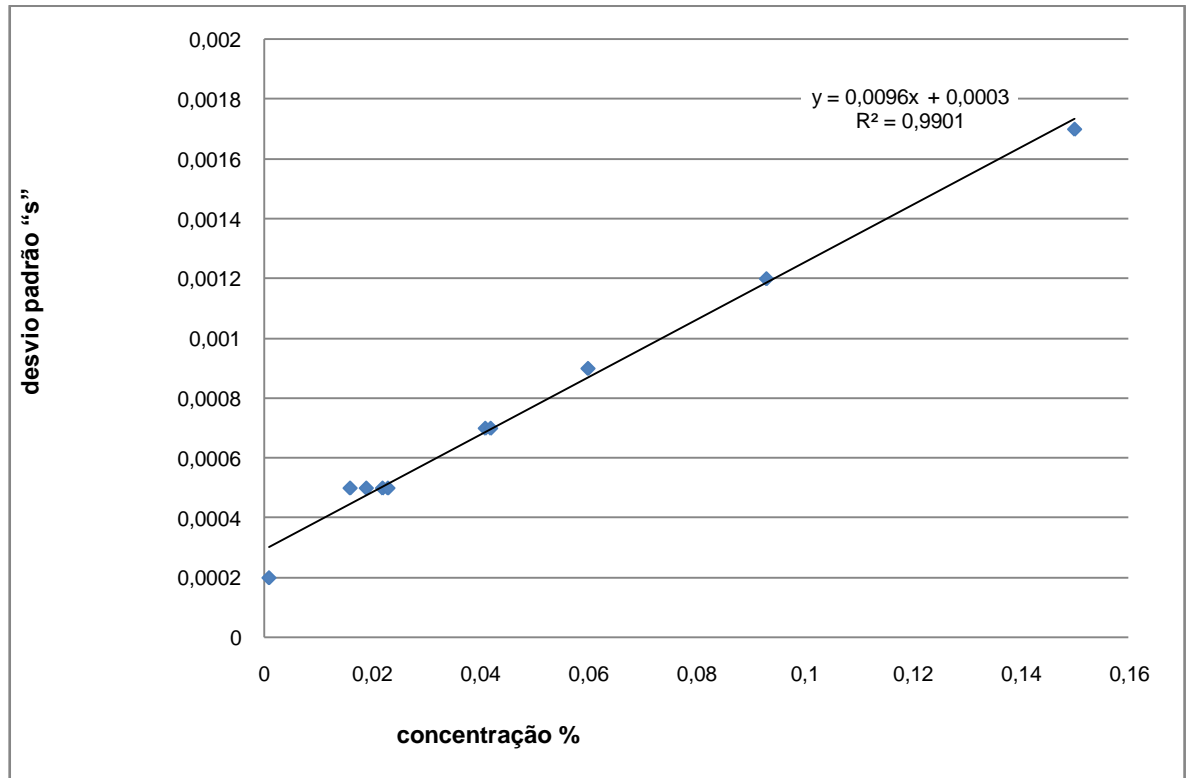


FIGURA C2 – Relação desvio padrão “s” com a concentração para o Al, OES-spark.

A partir da relação “s” com a concentração (FIG. C2) foi calculado o valor de “Y”, e de LQ do Al para OES-spark:

$$“Y” = 0,0096X + 0,0003 = 0,00031$$

Na qual

X é o menor valor mensurável pelo espectrômetro.

Logo:

$$LQ = 6 \times “Y” = 6 \times 0,00031 = 0,0019\%$$

APENDICE D: INCERTEZA DE MEDIÇÃO PARA DIFERENTES NÚMEROS DE REPETIÇÕES PARA AMOSTRAS DE PROCESSO, API – 5L – GRAU X70.

A incerteza expandida (u) foi calculada a partir de u_p e u_c para as amostras de controle B e C. Nas TAB. D1 e D2 encontram-se relacionadas a média e a incerteza expandida, com número de repetições 2, 3, 4 e 6, das amostras B e C, analisadas pela WDXRF; e nas TAB. D3 e D4 os dados da OES-spark.

Tabela D1 – Amostra B: Médias e incertezas expandidas para $n= 2, 3, 4$ e 6 , WDXRF

n	6	4	3	2
El.	$X_{det.} \pm u$	$X_{det.} \pm u$	$X_{det.} \pm u$	$X_{det.} \pm u$
Al	0,0382 \pm 0,0002	0,0382 \pm 0,0019	0,0388 \pm 0,0045	0,0388 \pm 0,0077
Si	0,2334 \pm 0,0060	0,2338 \pm 0,0075	0,2316 \pm 0,0215	0,2310 \pm 0,0408
P	0,0267 \pm 0,0024	0,0275 \pm 0,0033	0,0281 \pm 0,0052	0,0274 \pm 0,0077
S	0,0031 \pm 0,0005	0,0033 \pm 0,0008	0,0034 \pm 0,0012	0,0034 \pm 0,0015
Ti	0,0199 \pm 0,0005	0,0198 \pm 0,0013	0,0200 \pm 0,0029	0,0198 \pm 0,0049
V	0,0365 \pm 0,0001	0,0365 \pm 0,0003	0,0366 \pm 0,0033	0,0363 \pm 0,0063
Cr	0,0170 \pm 0,0003	0,0168 \pm 0,0003	0,0168 \pm 0,0020	0,0167 \pm 0,0027
Mn	1,5104 \pm 0,0778	1,5070 \pm 0,1115	1,5005 \pm 0,1638	1,4980 \pm 0,2330
Co	0,0037 \pm 0,0002	0,0036 \pm 0,0004	0,0034 \pm 0,0007	0,0035 \pm 0,0015
Ni	0,0115 \pm 0,0010	0,0113 \pm 0,0013	0,0108 \pm 0,0023	0,0109 \pm 0,0056
Cu	0,0074 \pm 0,0001	0,0074 \pm 0,0002	0,0074 \pm 0,0003	0,0074 \pm 0,0005
As	0,0024 \pm 0,0001	0,0024 \pm 0,0001	0,0023 \pm 0,0004	0,0023 \pm 0,0005
Nb	0,0549 \pm 0,0017	0,0548 \pm 0,0044	0,0549 \pm 0,0074	0,0546 \pm 0,0123
Mo	0,0009 \pm 0,0002	0,0008 \pm 0,0002	0,0003 \pm 0,0001	0,0003 \pm 0,0001
Sn	0,0015 \pm 0,0003	0,0015 \pm 0,0005	0,0017 \pm 0,0008	0,0016 \pm 0,0011

Tabela D2 – Amostra C: Médias e incertezas expandidas para n= 2, 3, 4 e 6, WDXRF

n	6	4	3	2
El.	$X_{det.} \pm u$	$X_{det.} \pm u$	$X_{det.} \pm u$	$X_{det.} \pm u$
Al	0,0373 ± 0,0034	0,0400 ± 0,0047	0,0391 ± 0,0066	0,0389 ± 0,0128
Si	0,2224 ± 0,0071	0,2378 ± 0,0187	0,2275 ± 0,0337	0,2420 ± 0,0477
P	0,0250 ± 0,0053	0,0246 ± 0,0086	0,0240 ± 0,0091	0,0305 ± 0,0096
S	0,0036 ± 0,0005	0,0038 ± 0,0010	0,0037 ± 0,0018	0,0044 ± 0,0031
Ti	0,0176 ± 0,0030	0,0183 ± 0,0060	0,0170 ± 0,0078	0,0195 ± 0,0112
V	0,0342 ± 0,0001	0,0351 ± 0,0018	0,0347 ± 0,0033	0,0360 ± 0,0058
Cr	0,0179 ± 0,0001	0,0176 ± 0,0003	0,0180 ± 0,0012	0,0179 ± 0,0028
Mn	1,4547 ± 0,0569	1,4617 ± 0,1039	1,4470 ± 0,1602	1,4791 ± 0,2574
Co	0,0033 ± 0,0001	0,0037 ± 0,0003	0,0036 ± 0,0008	0,0036 ± 0,0012
Ni	0,0106 ± 0,0008	0,0108 ± 0,0013	0,0107 ± 0,0027	0,0111 ± 0,0040
Cu	0,0073 ± 0,0001	0,0075 ± 0,0001	0,0074 ± 0,0007	0,0075 ± 0,0009
As	0,0022 ± 0,0003	0,0022 ± 0,0004	0,0022 ± 0,0007	0,0025 ± 0,0015
Nb	0,0491 ± 0,0121	0,0488 ± 0,0171	0,0459 ± 0,021	0,0575 ± 0,034
Mo	0,0009 ± 0,0002	0,0009 ± 0,0002	0,0010 ± 0,0003	0,0008 ± 0,0003
Sn	0,0021 ± 0,0008	0,0015 ± 0,0008	0,0020 ± 0,0008	0,0015 ± 0,001

Tabela D3 – Amostra B: Médias e incertezas expandidas para n= 2, 3, 4 e 6, OES-spark

n	6	4	3	2
El.	$X_{det.} \pm u$	$X_{det.} \pm u$	$X_{det.} \pm u$	$X_{det.} \pm u$
Al	0,0353 ± 0,0080	0,0342 ± 0,0099	0,0355 ± 0,0159	0,0351 ± 0,0211
Si	0,2250 ± 0,0057	0,2225 ± 0,0072	0,2205 ± 0,0193	0,2180 ± 0,0334
P	0,0222 ± 0,0014	0,0226 ± 0,0036	0,0230 ± 0,0049	0,0221 ± 0,0068
S	0,0019 ± 0,0003	0,0022 ± 0,0005	0,0021 ± 0,0009	0,0020 ± 0,0013
Ti	0,0184 ± 0,0004	0,0182 ± 0,0011	0,0187 ± 0,0018	0,0180 ± 0,0035
V	0,0342 ± 0,0005	0,0337 ± 0,0016	0,0338 ± 0,0033	0,0337 ± 0,0058
Cr	0,0183 ± 0,0005	0,0180 ± 0,0007	0,0182 ± 0,0014	0,0184 ± 0,0020
Mn	1,4510 ± 0,0282	1,4495 ± 0,0361	1,4758 ± 0,0541	1,4733 ± 0,0946
Co	0,0058 ± 0,0002	0,0058 ± 0,0003	0,0056 ± 0,0005	0,0057 ± 0,0008
Ni	0,0130 ± 0,0003	0,0128 ± 0,0006	0,0124 ± 0,0017	0,0126 ± 0,0022
Cu	0,0082 ± 0,0003	0,0081 ± 0,0004	0,0084 ± 0,0007	0,0084 ± 0,0010
As	0,0021 ± 0,0001	0,0020 ± 0,0003	0,0020 ± 0,0005	0,0020 ± 0,0007
Nb	0,0499 ± 0,0035	0,0492 ± 0,0051	0,0506 ± 0,0075	0,0490 ± 0,0097
Mo	0,0008 ± 0,0002	0,0008 ± 0,0004	0,0001 ± 0,0001	0,0003 ± 0,0002
Sn	0,0013 ± 0,0002	0,0012 ± 0,0005	0,0015 ± 0,0007	0,0016 ± 0,0009

Tabela D4 – Amostra C: Médias e incertezas expandidas para n= 2, 3, 4 e 6, OES-spark

n	6	4	3	2
El.	$X_{det.} \pm u$	$X_{det.} \pm u$	$X_{det.} \pm u$	$X_{det.} \pm u$
Al	0,0332 ± 0,0016	0,0334 ± 0,0022	0,0330 ± 0,0046	0,0316 ± 0,0065
Si	0,2194 ± 0,0039	0,2168 ± 0,0136	0,2148 ± 0,0242	0,2076 ± 0,0311
P	0,0200 ± 0,0047	0,0193 ± 0,0092	0,0165 ± 0,0091	0,0164 ± 0,0116
S	0,0024 ± 0,0004	0,0022 ± 0,0006	0,0019 ± 0,0006	0,0023 ± 0,0011
Ti	0,0160 ± 0,0012	0,0159 ± 0,0048	0,0153 ± 0,0058	0,0143 ± 0,0068
V	0,0316 ± 0,0005	0,0314 ± 0,0013	0,0310 ± 0,0028	0,0295 ± 0,0043
Cr	0,0189 ± 0,0003	0,0195 ± 0,0007	0,0195 ± 0,0013	0,0188 ± 0,0022
Mn	1,4128 ± 0,0810	1,4139 ± 0,1149	1,4009 ± 0,1811	1,3535 ± 0,2219
Co	0,0059 ± 0,0002	0,0059 ± 0,0003	0,0059 ± 0,0006	0,0058 ± 0,0008
Ni	0,0131 ± 0,0001	0,0136 ± 0,0005	0,0137 ± 0,0024	0,0136 ± 0,0031
Cu	0,0079 ± 0,0007	0,0080 ± 0,0008	0,0082 ± 0,0011	0,0076 ± 0,0016
As	0,0021 ± 0,0003	0,0021 ± 0,0005	0,0020 ± 0,0008	0,0019 ± 0,0013
Nb	0,0442 ± 0,0012	0,0443 ± 0,0140	0,0431 ± 0,0158	0,0393 ± 0,0187
Mo	0,0011 ± 0,0004	0,0014 ± 0,0006	0,0019 ± 0,0010	0,0019 ± 0,0014
Sn	0,0019 ± 0,0007	0,0024 ± 0,0012	0,0030 ± 0,0019	0,0023 ± 0,0017

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT ISO/IEC 17025, **Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e de Calibração**, ABNT, Brasil. 2005
- ASTM STANDARDS, Guide E 305-89. **(2003)**. Establishing and controlling spectrochemical analytical curves, v. 03.05.
- ASTM STANDARDS, Guide E 322-96 **(2005)** X-ray emission spectrometric analysis of low alloy steels and cast irons, v. 03.05.
- ASTM STANDARDS, Guide E 1085-95. **(2005)** X-ray emission spectrometric analysis of low alloy steels, v. 03.05.
- ASTM STANDARDS, Guide E 1361-02. **(2005)** Guide for correction of interelement effects in x-ray spectrometric analysis, v. 03.05.
- ASTM STANDARDS, Guide E 1621-94 **(2005)** X-ray emission spectrometric analysis, v. 03.05.
- ASTM STANDARDS, Guide E 1622-94. **(2005)** Correction of spectral line overlap in wavelength dispersive x-ray spectrometry, v. 03.05.
- ASTM STANDARDS, Guide E 2165-01. **(2005)** Establishing an uncertainty budget for the chemical analysis of metal, ores and related materials, v. 03.05.
- BECKHOFF, B. **(2006)** Handbook of practical x-ray fluorescence analysis. **Berlin-London, Springer**, 1ª edição.
- BERTIN, E. P. **(1970)** **Principles and practice of x-ray spectrometric analysis**. Plenum Press, New York, USA.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **(2005)** **Statistics for Experimenters – An introduction to design, data analysis, and model building**. John Wiley, New York, USA.
- BUHRKE, V. E.; JENKINS, R.; SMITH, D. K.A. **(1998)** **Practical guide for the preparation of specimens for x-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis**. John Wiley, New York, USA.
- CITAC/EURACHEM, **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**, 2ND Edition, Londres. 2000.
- EURACHEM. Disponível em: <<http://www.eurachem.org/>>. Acesso em: 14 Mai. 2008.
- FERREIRA, M. O. M. **(2004)** **Determinação de componentes inorgânicos em plantas medicinais, comercializadas em formas de pó (cápsulas) e “in natura”, utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e por dispersão de**

comprimento de onda (EDXRF). Definição de perfis inorgânicos quantitativos. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, Tecnologia Nuclear, São Paulo, SP.

FERREIRA, M. O. M.; SATO, I. M.; SALVADOR, V. L. R. (2003) Validação da metodologia analítica na determinação de componentes inorgânicos em plantas medicinais. In: METROLOGIA PARA A VIDA, 2003. Anais de METROLOGIA 2003, CD-ROM, 05-09 Setembro, Recife, PE.

HAN, X. Y. ; ZHUO, S. J. ; SHEN, R. X. ; WANG, P. L. ; JI, A. (2006) Comparison of the quantitative results corrected by fundamental parameter method and difference calibration specimens in x-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radioactive Transfer**, v. 97, p. 68-74.

IDA, H.; KAWAI, J. (2005) Analysis of wrapped or cased object by a hand-held x-ray fluorescence spectrometer. **Forensic Science International**, v. 151, p. 267-272.

IDA, H.; SEGAWA, T.; TAHYAMA, S.; KAWAI, J. (2005) Analysis of painted steel by a hand-held x-ray fluorescence spectrometer. **Spectrochimica Acta, Part B: Atomic spectroscopy**. v. 6-. p. 249-252.

INMETRO. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/>>. Acesso em: 14 Mai. 2008.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientação sobre Validação de Método de Ensaio Químicos (INMETRO) 2ª revisão**, Junho, 2007. (DOQ-CGCRE-008).

ISHII, H. A. (2003) **Elaboração de ligas Ag-Sn-Cu para amálgama dentário por moagem de alta energia.** Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Tecnologia Nuclear, São Paulo, SP.

JENKINS, R. (1981) **Quantitative x-ray spectrometry.** Marcel Dekker, New York, USA.

JURAN, J. M.; GRZYNA, F. M. (1999) **Quality control Handbook**, McGraw-Hill, 5th Edition, New York, USA.

KATAOKA, Y. (1989) Standard less x-ray fluorescence spectrometry – Fundamental parameters method using sensitivity library. **The Rigaku Journal**, v. 6, p. 33-39.

LACHANCE, G. R.; CLAISSE F. (1994) **Quantitative x-ray fluorescence analysis. Theory and application.** John Wiley & Sons, England.

LEÃO FILHO, E. M. (2004) **Elaboração e caracterização de ligas Ti(X)Al(Y)Nb, destinadas a aplicações como biomateriais.** Tese (Doutorado), Universidade Federal de Paraíba, PB.

LIEBHAFSKY, H. A. ; PFEIFFER, H. G. ; WINSLOW, E. H. X. **(1966) X-ray absorption and emission in analytical chemistry**, John Wiley & Sons, EUA.

MONTGOMERY, D. C. **(2004) Design and analysis of experiments**. New York, John Wiley, EUA.

MULLER, R. **(1972) Spectrochemical analysis by x-ray fluorescence**. Plenum Press, New York, USA.

ORLANDO, M. T. D.; CUNHA, A. G.; FREITAS, J. C. C.; ORLANDO, C. G. P.; BUD'KO, S.; GIORDANENGO, B.; SATO, I. M.; MARTINEZ, L. G.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. M. **(2002)** Structure and magnetotransport properties in plasma-sprayed $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{MnO}_3$ thick film. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.246, p. 10-15.

PEREIRA, A. M. T. **(2002) Análises semiquantitativas por espectrometria de fluorescência de raios X. Estudo, desenvolvimento e validação estatística**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

SALVADOR, V. L. R. **(2005) Introdução à técnica de espectrometria de fluorescência de Raios X**. Publicação Rigaku Co., São Paulo, SP, Brasil.

SALVADOR, V. L. R.; SATO, I. M.; LORDELLO, A. R. **(1985)**. Avaliação de métodos de correção matemática na determinação de teores de Nb e Zr em ligas U-Nb, U-Zr pela técnica de fluorescência de raios X. Publicação IPEN N° 77, 15p, 1985, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, SP.

SALVADOR, V. L. R.; SATO, I. M.; SCAPIN JR, W. S. ; SCAPIN, M. A. ; IMAKUMA, K **(1997)** Caracterização química de ligas metálicas de U_3Si_2 por WDXRF utilizando a técnica de parâmetros fundamentais. In: ENFIR/JOINT NUCLEAR CONFERENCES, 1997. Proceedings XI ENAN/IV, CD-ROM, 18-22 August, 1997, Poços de Caldas, MG, Brazil.

SATO, I. M.; SALVADOR, V. L. R.; LORDELLO, A. R. **(1985)**. Aplicação da técnica de fluorescência de raios X na determinação de Hf em zircaloys. Publicação IPEN N° 78, 9p, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP.

SCAPIN, M. A.; SATO, I. M.; SALVADOR, V. L. R. ; SCAPIN, V. O. **(2005)** Validação de método e avaliação da incerteza na determinação de maiores, menores constituintes em solos e sedimentos por WDXRF. In: INTERNATIONAL ATLANTIC NUCLEAR CONFERENCE 2005. Proceedings INAC 2006, CD-ROM, 28TH August – 2nd September, Santos, SP, Brasil.

SLICKERS, K. **(1993) Automatic emission spectroscopy**. Editor ARL, Lausanne, Suisse.

TAQUEDA, M. E. S. (2007). Planejamento e experimentos aplicado ao desenvolvimento e melhoria de processos. Publicação USP, Universidade de São Paulo – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia, São Paulo, SP.

THE SPECTROSCOPY NET. Disponível em: <<http://www.spark-emission.com/index.htm>>. Acesso em: 28 Jul. 2008.

TSUJI, K; GRIEKEN, R; INJUK, J. (2004) X-ray fluorescence spectrometry recent technological advances. **Chichester, Wiley**, 1ª edição.

WEST, M. (2008) Portable x-ray fluorescence spectrometry: capabilities for in situ analysis. **Cambridge: RSC Pub.**, 1ª edição.

WHEELER, B. (1998) Chemical analysis of ferrous base alloys utilizing the fundamental parameters technique assisted by standards of similar and dissimilar materials. **The Rigaku Journal**, v. 15, n. 1. p. 28-40.

ZIMMERMANN, D.; MUNHOZ, A. G.; SCHLTZE, J. W. (2003) Microscopic local elements in the phosphating process. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 20-22.