



Edgar Adrian de Oliveira

Confiabilidade metrológica na determinação de espécies químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de fluorescência de raios-X.

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Metrologia. Área de Concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação.

Orientadores: Prof. Mauricio Nogueira Frota, PhD
Prof. Ricardo Queiroz Aucelio, PhD
Alessandra Licursi Maia Cerqueira da Cunha, Dr.

Rio de Janeiro, junho de 2011

Edgar Adrian de Oliveira

**Confiabilidade metrológica na determinação de espécies
químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de
fluorescência de raios-X.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Metrologia do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora e
homologada pela Coordenação Setorial de Pós-
Graduação, formalizado pelas respectivas assinaturas:

Prof. Dr. Maurício Nogueira Frota (Orientador)

Programa de Pós-Graduação em Metrologia (PosMQI/PUC-Rio)
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Ricardo Queiroz Aucelio (Co-orientador)

Departamento de Química
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof^a. Dr^a. Alessandra Licursi M. C. da Cunha (Co-orientadora)

Departamento de Química
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof^a. Dr^a. Elisabeth Costa Monteiro

Programa de Pós-Graduação em Metrologia (PosMQI/PUC-Rio)
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Fabrício Casarejos Lopes Luiz

Programa de Pós-Graduação em Metrologia (PosMQI/PUC-Rio)
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Coordenação Setorial de Pós-Graduação:

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico -
(PUC-Rio)

Rio de Janeiro, 08 de junho de 2011

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

Edgar Adrian de Oliveira

Graduado em 1999 como Engenheiro Químico pela (UFRRJ) *Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Pós-graduado em 2001 na especialidade Química pela (UFLA) *Universidade Federal de Lavras. Engenheiro especialista do laboratório químico da aciaria da ArcelorMittal Tubarão, desde agosto de 2002.

Ficha Catalográfica

Oliveira, Edgar Adrian de

Confiabilidade metrológica na determinação de espécies químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de fluorescência de raios-X / Edgar Adrian de Oliveira ; orientadores: Mauricio Nogueira Frota, Ricardo Queiroz Aucelio, Alessandra Licursi Maia Cerqueira da Cunha. – 2011.

115 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Metrologia para a Qualidade e Inovação, 2011.

Inclui bibliografia

1. Metrologia – Teses. 2. Confiabilidade metrológica. 3. Fluorescência de raios-X. 4. Validação. 5. Materiais siderúrgicos. 6. Metrologia. 7. Controle de qualidade I. Frota, Mauricio Nogueira. II. Aucelio, Ricardo Queiroz. III. Cunha, Alessandra Licursi Maia Cerqueira da. IV. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Metrologia para a Qualidade e Inovação. V. Título.

CDD: 389.1

A minha mulher Andréa pela total cumplicidade, atenção e amor.

Aos meus filhos Gabriel e Carolina por darem sentido a tudo.

**Aos meus pais João e Angela e meus irmãos Ciro e Thiago por me
presentearem com o conceito da família.**

Aos meus sobrinhos João, Zé e Juju por me despertarem o olhar de pai.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Maurício Frota pela compreensão, apoio, paciência e orientação.

Aos co-orientadores Prof. Ricardo Aucelio e Alessandra Licursi pela orientação.

A todos os meus professores que ao longo de minha vida acadêmica, com toda sua sabedoria, me fizeram caminhar, mesmo que por árduos caminhos, mas chegando sempre ao objetivo.

A ArcelorMittal Tubarão, principalmente aos gerentes do Departamento de Metalurgia e Planejamento de Produção, pelo apoio ao meu trabalho.

A todos os colegas de trabalho, aqui representados por Ulisses, Ronaldo, Sérgio e Hermógenes, pela paciência e suporte no desenvolvimento deste trabalho.

Ao querido Bazoni (in momoriam).

Ao amigo Alex, que me incentivou a iniciar e apoiou na conclusão deste projeto.

A minha equipe de trabalho Angela, Amanda, Carol, Laura, Marcos Barcelos, Marcos Roberto, Paim e Terezinha, pela leveza do trabalho diário e apoio durante minhas ausências.

Aos meus amigos Duda, Truly, Leo e Carla, por me receberem durante minhas viagens ao Rio.

Aos meus colegas de curso, principalmente Katia, Ana, Leo, Thiago, Wesley e Eliana, pelos momentos vividos durante esta jornada.

A professora Fátima Ludovico e as secretárias Márcia Ribeiro e Paula, pelo apoio e paciência.

A todos os amigos e colegas que durante toda minha vida mostraram que a vida é um processo contínuo de opções em que acertar é muitas vezes difícil, mas tentar é essencial.

Resumo:

Adrian de Oliveira, Edgar; Frota, Maurício Nogueira. *Confiabilidade metrológica na determinação de espécies químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de fluorescência de raios-X*. Rio de Janeiro, 2011. 115p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O **objetivo** da dissertação é avaliar a confiabilidade metrológica da técnica de fluorescência de raios-X utilizada em análises quantitativas de espécies químicas presentes em materiais siderúrgicos utilizados na produção do aço. O estudo da técnica e a avaliação da capacidade do equipamento analítico associado às etapas de recebimento, preparação e análise das amostras permitem definir os itens críticos de controle para monitoramento e garantia dos resultados emitidos. Como **motivação**, o interesse em garantir a aplicação de um método já conhecido às novas demandas de análises químicas, suprimindo as necessidades dos clientes, otimizando-se, assim, os serviços prestados no laboratório responsável pelo processo de controle de qualidade da ArcelorMittal Tubarão. A **metodologia** de desenvolvimento do trabalho baseou-se nas boas práticas da metrologia, assegurando que medições sejam adequadamente realizadas, reduzindo o consumo e o desperdício de matéria-prima e gerando ganhos de produtividade. Em conformidade às recomendações do Guia EURACHEM, a validação da técnica levou em conta a confirmação do analito, seletividade/especificidade, limite de detecção, limite de quantificação, recuperação, intervalo de medição, linearidade, exatidão, veracidade, precisão (repetitividade, precisão intermediária) e robustez. Dentre os **resultados**, o trabalho valida o método para o trabalho de rotina, qualificando a fluorescência de raios-X como método de análise para os materiais analisados no laboratório. Como **conclusão** o estudo da metodologia de validação metrológica deixa uma fonte bibliográfica da técnica e do equipamento utilizados, de forma a difundir estes princípios. Outra contribuição do presente trabalho foi a possibilidade de expansão da referida técnica para outras análises químicas realizadas no laboratório da ArcelorMittal Tubarão.

Palavras-chave:

Confiabilidade Metrológica; Fluorescência de raios-X; Validação; Materiais Siderúrgicos; Metrologia; Controle de Qualidade

Abstract:

Adrian de Oliveira, Edgar; Frota, Maurício Nogueira (Advisor). *Metrological reliability of the analytical method by X-ray fluorescence for steel industry materials*. Rio de Janeiro, 2011. 115p. MSc. Dissertation – Programa de Pós-Graduação em Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This master's degree dissertation **purpose** is evaluate, by means of metrological validation techniques, the reliability of the analytical method by X-ray fluorescence, used in quantitative analysis of chemical species presents in various materials used in steel production process. The method study and the evaluation of the analytical equipment capacity associated with the correct understanding of the steps of receiving, preparation and analysis of samples will define the critical issues of control to guarantee the emitted results. As **motivation**, the interest for ensuring the implementation of a method already known in the new demands of chemical analysis, supplying the needs of customers, optimizing, thus, the services provided in the laboratory responsible for quality control of ArcelorMittal Tubarão. The **methodological study** development was based on good practice of metrology in order to ensure adequate measurements made during a production process, reducing consumption and waste of raw materials and generating productivity gains. In accordance with the EURACHEM Guide, the method validation took into account the Confirmation of identity, Selectivity / Specificity, Limit of detection, Limit of quantification, Recovery, Working and linear ranges, Accuracy, Trueness, Precision (repeatability, intermediate precision) and Robustness. Among the **results**, the study validates the method for routine work, qualifying X-ray fluorescence as a method of analysis for materials tested in the laboratory. As **conclusion** the study of the metrological validation methodology leaves a bibliographic source of the method and equipment used, in order to spread these principles. Another contribution of this work was the possibility of expanding this technique to other analysis realized in the laboratory of ArcelorMittal Tubarão.

Keywords:

Metrological Reliability; X-Ray Fluorescence; Validation; Steel Industry Products; Metrology; Quality Control

Sumário

1 Considerações iniciais	13
1.1. Objetivo	15
1.2. Motivação	15
1.3. Estrutura da dissertação	15
2 O papel da metrologia	17
2.1. Conceitos básicos	17
2.2. Origem da metrologia em química no Brasil	18
3 A ArcelorMittal Tubarão	20
3.1. Breve histórico	20
3.2. O fluxo de produção da ArcelorMittal Tubarão	22
3.3. Controle de qualidade	25
4 Geração de amostra objeto de uma análise química e seu processo de preparação	30
4.1. Estabelecendo um método de amostragem	30
4.2. Princípios de preparação de uma amostra para análise por fluorescência de raios-X	34
4.3. Método de preparação de amostras	35
4.4. Equipamentos utilizados na preparação de amostras	39
5 Fundamentos teóricos da técnica de análise espectrométrica por fluorescência de raios-x	43
5.1. Introdução	43
5.2. Descoberta dos raios-X	43
5.3. O princípio da espectrometria de fluorescência de raios-X	44
5.4. Radiações características	51
5.5. Detecção	54
5.6. Intensidades de raios-X	55

5.7. Análises químicas	56
6 O espectrômetro de fluorescência de raios-x Thermo ARL 9900	58
6.1. O tubo de raios-X	58
6.2. Dispersão	62
6.3. Componentes internos	64
6.4. Detecção	73
6.5. Interpretação das informações do detector	81
7 Avaliação metrológica e potencial de aplicação da fluorescência de raios-x em amostras de um processo siderúrgico	82
7.1. Confiabilidade metrológica	82
7.2. Controle metrológico	84
7.3. Avaliação do método	85
7.4. Potencial de aplicação da técnica por fluorescência de raios-X	107
8 Conclusão	110
9 Bibliografia	112
10 Anexos	115

Lista de figuras

Figura 1. Vista aérea e localização da ArcelorMittal Tubarão	22
Figura 2. Diagrama do fluxo de produção da ArcelorMittal Tubarão	25
Figura 3. Organograma do laboratório químico da aciaria	27
Figura 4. Interface entre o laboratório e as áreas clientes	27
Figura 5. Tipos de constituintes vs. concentração do analito	31
Figura 6. Classificação dos analitos vs. dimensão da amostra.	32
Figura 7. Representação do raio X	44
Figura 8. Geração de um fóton de raios-X	46
Figura 9. Efeito Auger	47
Figura 10. Rendimento da fluorescência	48
Figura 11. Espalhamento compton	49
Figura 12. Relação entre o background e o espalhamento compton	50
Figura 13. Transições eletrônicas em um átomo de cálcio	52
Figura 14. Espectro típico de um WDS	53
Figura 15. Espectrômetro WDX	58
Figura 16. Espectro de um tubo de Rh	59
Figura 17. Intensidade X comprimento de onda	60
Figura 18. Geometria de um XRF seqüencial	63
Figura 19. Geometria de um XRF simultâneo	64
Figura 20. Sistema de um Goniômetro	65
Figura 21. Relação entre colimadores, resolução e sensibilidade	66
Figura 22. Planos cristalográficos em um cristal cúbico	67
Figura 23. Difração de raios-X	67
Figura 24. Relação entre difração e dispersão	71
Figura 25. Detectores selados	74
Figura 26. Região de avalanche	76
Figura 27. Contador de cintilação	79
Figura 28. Pulsos de diferentes ordens	80
Figura 29. Ajuste da janela para seleção de um pulso	81
Figura 30. Processo de desenvolvimento de um método.	88
Figura 31. Parâmetros de controle do equipamento Thermo ARL 9900	105

Lista de tabelas

Tabela 1. Configuração das áreas analíticas do laboratório	28
Tabela 2. Métodos típicos de preparação de amostras	36
Tabela 3. Linhas espectrais típicas	56
Tabela 4. Lista de procedimentos do LQA	85
Tabela 5. Parâmetros analíticos e seus requisitos de desempenho.	89
Tabela 6. Avaliação da confirmação do analito (valores em % p/p)	90
Tabela 7. Avaliação da seletividade (valores em % p/p)	91
Tabela 8. Avaliação do limite de quantificação (valores em % p/p)	93
Tabela 9. Avaliação da recuperação (valores em % p/p)	94
Tabela 10. Avaliação do Intervalo de Medição (valores em % p/p)	95
Tabela 11. Determinação da linearidade através da análise do resíduo	97
Tabela 12. Avaliação da Veracidade (valores em % p/p)	99
Tabela 13. Avaliação da Repetitividade	102
Tabela 14. Condições de análise do estudo de precisão intermediária.	103
Tabela 15. Avaliação da Precisão Intermediária	104
Tabela 16 Materiais analisados por fluorescência de raios-X na TMTL	106
Tabela 17. Potenciais de migração de análise para raios-X	108

Lista de Abreviaturas e Símbolos

ABM	Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração
AMT	ArcelorMittal Tubarão
BIPM	Bureau Internacional de Pesos e Medidas
CBM	Comitê Brasileiro de Metrologia
CCQM	Conselho Consultivo para Quantidade de Matéria
CONMETRO	Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
CST	Companhia Siderúrgica de Tubarão
ECRM	Euronorm Certified Reference Materials
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ISO	International Organization for Standardization
LQA	Laboratório Químico da Aciaria
LTQ	Laminador de Tiras a Quente
MRC	Material de Referência Certificado
OHSAS	Occupational Health & Safety Advisory Services
PBQM	Programa Brasileiro de Metrologia em Química
PNCO	Programa Nacional de Certificação de Operadores
SCMQ	Sub Comitê de Metrologia em Química
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
VIM	Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia
XRD	X Ray Diffraction
XRF	X Ray Fluorescence