

7

Avaliação metrológica e potencial de aplicação da fluorescência de raios-x em amostras de um processo siderúrgico

7.1.

Confiabilidade metrológica

A finalidade de uma medição além de certificar um dado material quanto a sua composição química, é também justificar uma decisão, seja em transações comerciais ou em processos de produção. Confiabilidade metrológica é expressão fundamental para justificar a relevância das atividades de Metrologia Química.

A qualidade de uma medição não é apenas garantida pela utilização de bons instrumentos, mas também pela execução de procedimentos adequados e reconhecidos. Para tanto, se faz necessário que seja empregado método com compatibilidade de procedimentos e práticas operacionais devidamente documentadas, e cuja confiabilidade esteja validada. (Eurachem Guide, 1998)

Os princípios da confiabilidade metrológica mais amplamente reconhecidos e utilizados em ensaios químicos são divididos em três grupos e são aplicados de acordo com as necessidades individuais de um laboratório. Cada laboratório pode utilizar seus próprios procedimentos de confiabilidade metrológica, ou seguir um dos protocolos ou normas já reconhecidos e divulgados. Os três grupos são:

- ABNT NBR ISO/IEC 17025: Esta norma trata da competência técnica dos laboratórios para realizar ensaios e calibrações específicas e é utilizada por laboratórios em todo o mundo como os requisitos essenciais para fundamentar a sua acreditação;
- ABNT NBR ISO 9001: Esta norma diz respeito à gestão da qualidade, para um processo de produção ou prestação de serviços, incluindo a análise química;
- Princípios de Boas Práticas de Laboratório (BPL): Estas orientações estão relacionadas aos processos organizacionais e as condições nas quais análises químicas relacionadas a normas regulatórias são desenvolvidas.

Realizar o cumprimento informal de um protocolo/norma ou, ser submetido a uma avaliação independente a partir de um organismo oficial, com o objetivo de obter a confirmação do grau de maturidade do sistema de qualidade depende do objetivo e interesse de cada organização. Tais avaliações são também conhecidas como acreditação ou certificação dependendo da norma com base na qual a avaliação é feita. Para algumas análises químicas, a avaliação é obrigatória, porém na maioria dos casos, o laboratório é livre para decidir que medidas de garantia da qualidade pretende adotar. A avaliação independente tem reconhecidas vantagens, particularmente quando os clientes requerem evidências objetivas da competência técnica do laboratório. (Eurachem Guide, 1998)

Conforme definições do guia para validação de métodos existem seis princípios de boas práticas de análise que, em conjunto, definem o arcabouço denominado melhores práticas.

1. "Medições analíticas devem ser executadas para satisfazer um requisito acordado" (isto é, a um objetivo definido);
2. "As medições devem ser feitas utilizando-se métodos e equipamentos que tenham sido testados para assegurar que são adequados à finalidade a que se aplicam"
3. "Os funcionários responsáveis por fazer as medições analíticas devem ser qualificados e competentes para realizar a tarefa." (E demonstrar que podem executar a análise corretamente).
4. "Deve haver uma avaliação periódica do desempenho técnico de um laboratório por um organismo independente."
5. "As medições realizadas em um determinado local devem ser equivalentes com aquelas feitas em outro laboratório."
6. "As organizações que executam medições analíticas devem ter bem definidos os procedimentos para controle e garantia da qualidade."

Com base nestes princípios e objetivando garantir a confiabilidade dos métodos utilizados pelo Laboratório Químico da Aciaria, a validação do método por fluorescência de raios-X torna-se determinante.

7.2.

Controle metrológico

O controle metrológico é o conjunto de operações que busca assegurar a garantia da qualidade dos resultados produzidos; envolve o controle dos instrumentos de medição ou medidas materializadas, a padronização dos métodos e o acompanhamento destes controles.

O controle de um instrumento de medição se divide em quatro etapas: 1) aprovação de modelo: comprovação pelo fornecedor de que o equipamento atende à regulamentação pertinente; 2) verificação inicial: verificação do equipamento com a intenção de avaliar se estão de acordo com as especificações do modelo aprovado; 3) verificação periódica: inspeção realizada visando verificar se o equipamento se mantém dentro das especificações, mantendo as mesmas características metrológicas durante sua vida útil; e 4) verificação pontual: verificação que ocorre em caso de reclamações ou desvios nas verificações periódicas. O controle metrológico de um equipamento pode envolver uma, duas, três ou todas as etapas acima.

A padronização de todas as atividades relacionadas ao processo de análise química bem como o estabelecimento de controles que visam garantir a qualidade e a confiabilidade dos resultados emitidos são etapas do controle metrológico que no LQA da ArcelorMittal Tubarão estão documentados através de procedimentos operacionais (PO e KO) ou procedimentos técnicos (PT e KT) conforme a relação abaixo definida:

Tabela 4. Lista de procedimentos do LQA

KO-PRO-INSP-10-5129	LIBERAÇÃO DE RESULTADO DE ANÁLISE QUÍMICA PELO LABORATÓRIO DA ACIARIA
KO-PRO-INSP-11-5117	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS UTILIZANDO OS MOINHOS OSCILANTES E PRENSAS HIDRÁULICAS DO LABORATÓRIO QUÍMICO DA ACIARIA
KO-PRO-INSP-19-0012	ESTUDOS DE MSA (ANÁLISE DO SISTEMA DE MEDIÇÃO) PARA OS ESPECTRÔMETROS ÓPTICOS DO LABORATÓRIO QUÍMICO DA ACIARIA
KO-PRO-INSP-19-0013	CONFECÇÃO E USO DE CARTAS DE CONTROLE DOS ESPECTRÔMETROS ÓPTICOS DO LABORATÓRIO QUÍMICO DA ACIARIA
KT-MAP-INSP-10-0002	PROCESSO DE EXECUÇÃO DE ANÁLISES QUÍMICAS DO LABORATÓRIO QUÍMICO DA ACIARIA
KT-PRO-INSP-11-0002	CRITÉRIOS PARA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS NO LABORATÓRIO QUÍMICO DA ACIARIA
KT-PRO-INSP-18-0004	CRITÉRIOS OPERACIONAIS E DE CONTROLE DOS ESPECTRÔMETROS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DO LABORATÓRIO QUÍMICO DA ACIARIA
KT-PRO-INSP-19-0014	ENSAIOS INTERLABORATORIAIS NA ÁREA DE LABORATÓRIO DE AÇO E TESTE MECÂNICO
KT-PRO-INSP-19-0021	AUDITORIAS INTERNAS NA ÁREA DO LABORATÓRIO DE AÇO E TESTE MECÂNICO
KT-PRO-INSP-19-0024	CRITÉRIOS PARA EXPRESSÃO DOS RESULTADOS IMPUTADOS MANUALMENTE E EMITIDOS PELO LABORATÓRIO QUÍMICO DA ACIARIA
KT-PRO-INSP-19-0025	CRITÉRIOS DE ACEITAÇÃO DOS CERTIFICADOS DE CALIBRAÇÃO RECEBIDOS PELO LABORATÓRIO QUÍMICO DA ACIARIA
MQ-LQA-0001	MANUAL DA QUALIDADE DO LABORATÓRIO DE AÇO E TESTE MECÂNICO
PO-PRO-INSP-10-5128	RECEBIMENTO INSPEÇÃO E REGISTRO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS NO LQA
PO-PRO-INSP-11-5118	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS UTILIZANDO OS BRITADORES DE MANDÍBULAS DO LABORATÓRIO QUÍMICO DA ACIARIA
PO-PRO-INSP-18-5802	ARQUIVAMENTO E DESCARTE DE AMOSTRAS, SOBRAS E RESULTADOS IMPRESSOS DA ESPECTROMETRIA E VIA ÚMIDA
PO-PRO-INSP-18-5820	RECEBIMENTO E INSPEÇÃO DE PRÉ-USO NOS EQUIPAMENTOS DA ESPECTROMETRIA DO LABORATÓRIO QUÍMICO DA ACIARIA
PO-PRO-INSP-18-5821	LIMPEZA E CONSERVAÇÃO DOS PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS DA ESPECTROMETRIA DO LABORATÓRIO QUÍMICO DA ACIARIA
PO-PRO-INSP-18-5826	OPERAÇÃO DA MÁQUINA AUTOMATIZADA DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE ESCÓRIAS E PÓS NO LQA
PO-PRO-INSP-18-5827	OPERAÇÃO E CALIBRAÇÃO DOS ESPECTRÔMETROS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X, MODELOS THERMO ARL9900 465 E 468

7.3.

Avaliação do método

A avaliação de um método é um importante requisito para a prática da análise química. A avaliação do método é feita para garantir que a metodologia analítica é exata e reprodutível sobre uma faixa específica em que uma substância será analisada.

O desenvolvimento de um procedimento interno para avaliação do método visa orientar os atuais empregados do laboratório químico da aciaria, assim como

possibilitar o entendimento deste processo por novos empregados. Desta forma o analista terá procedimentos padronizados, entendendo os processos envolvidos na avaliação e identificando idéias básicas que permitam desenvolver novas estratégias de avaliação.

A definição ISO para validação é “O processo para estabelecer as características de desempenho e limitações de um método e a identificação das influências que podem alterar essas características e em que nível, ou seja, é o processo de verificação que um determinado método esta adequado para resolver um problema analítico.”

Desta forma, a avaliação do método por fluorescência de raios-X utilizado nas análises químicas de materiais siderúrgicos no LQA possibilita identificar sua adequação e fatores de melhoria para garantir a confiabilidade dos resultados emitidos pelo laboratório.

7.3.1.

A Importância da avaliação e quando utilizá-la

Um grande número de medições é feita todos os dias em milhares de laboratórios ao redor do mundo. Há inúmeras razões para se fazer essas medições, por exemplo: como uma forma de valorizar mercadorias para fins comerciais; apoio a medicina; verificar a qualidade da água; analisar a composição química de uma liga de forma a confirmar a sua adequação para uso na construção de aeronaves; análise forense de fluidos corporais em investigações criminais. Praticamente todos os aspectos da sociedade são apoiados de alguma forma por uma medição analítica.

O custo para realização dessas medições é alto além dos custos adicionais decorrentes de decisões erradas tomadas com base nestes resultados. Por exemplo, testes comprovando que alimentos são impróprios para o consumo podem resultar em pedidos de indenização; testes confirmando a presença de substâncias proibidas podem resultar em multas, prisão ou mesmo, em alguns países, na execução do responsável. Desta forma fica clara a importância de se determinar um resultado correto e ser capaz de provar que o mesmo está correto.

Para que um resultado esteja apto para a sua finalidade este deve ser suficientemente confiável de forma que qualquer decisão baseada neste resultado possa ser tomada com confiança. Assim, o desempenho do método deve ser

validado. O relatório final deve apresentar dados analíticos, de tal forma que o cliente possa facilmente entendê-lo e tirar conclusões adequadas. Avaliação de método permite demonstrar que o método é adequado ao objetivo.

A incerteza deve ser avaliada e citada de maneira que seja amplamente reconhecida, internamente consistente e fácil de interpretar. A maioria das informações necessárias para avaliar a incerteza pode ser obtida durante a avaliação do método. (Eurachem Guide, 1998)

Um método deve ser validado quando é necessário verificar se seus parâmetros de desempenho são adequados ao uso para um determinado problema analítico. Por exemplo:

- Novo método desenvolvido para uma análise específica;
- Método já validado que sofreu revisão para incorporar melhorias ou utilizado em outros tipos de análise que não a original;
- Quando o controle de qualidade indica que um método validado está mudando com o tempo;
- Método validado utilizado em um laboratório diferente, ou com diferentes analistas ou diferentes instrumentações;
- Demonstrar a equivalência entre os dois métodos, por exemplo, um novo método e um padrão.

A extensão da avaliação ou reavaliação exigida dependerá da natureza das mudanças feitas para reaplicar um método para diferentes laboratórios, instrumentos, operadores e as circunstâncias em que o método vai ser usado. Algum grau de validação é sempre adequado, mesmo quando se usa aparentemente um padrão bem caracterizado, ou métodos publicados. (Eurachem Guide, 1998)

7.3.2. Identificação do nível de avaliação necessária

Durante um processo de avaliação o laboratório deve decidir quais parâmetros de desempenho do método serão caracterizados a fim de validá-lo. Uma cuidadosa especificação analítica fornece uma boa base para o plano de validação.

O reconhecimento oficial de um método pode requerer a caracterização através de estudos comparativos, enquanto requisitos regulatórios podem

determinar a utilização de um método específico para uma referida análise química, mesmo que o laboratório considere o método instável e com baixa exatidão. Neste caso uma avaliação adicional será necessária para confirmar o desempenho satisfatório do analista. (Eurachem Guide, 1998)

7.3.3.

Os parâmetros analíticos e de desempenho de um método

Diante de uma necessidade específica de análise, o laboratório deve primeiro acordar com o cliente quais são os parâmetros analíticos que irão definir os requisitos de desempenho de um método para que este possa ser adequado a solução do problema. Desta forma o laboratório poderá avaliar os métodos existentes, se serão necessárias adequações ou o desenvolvimento de um novo método.

O processo de avaliação de critérios de desempenho, confirmando a adequação da técnica, ilustrada na Figura 30, é a validação do método.

Independente da existência de dados de desempenho disponíveis para um determinado método, a adequação deste método ao objetivo final da análise será determinada somente se o método puder ser executado por um analista designado com os equipamentos e tecnologias disponíveis e os resultados obtidos forem satisfatórios.

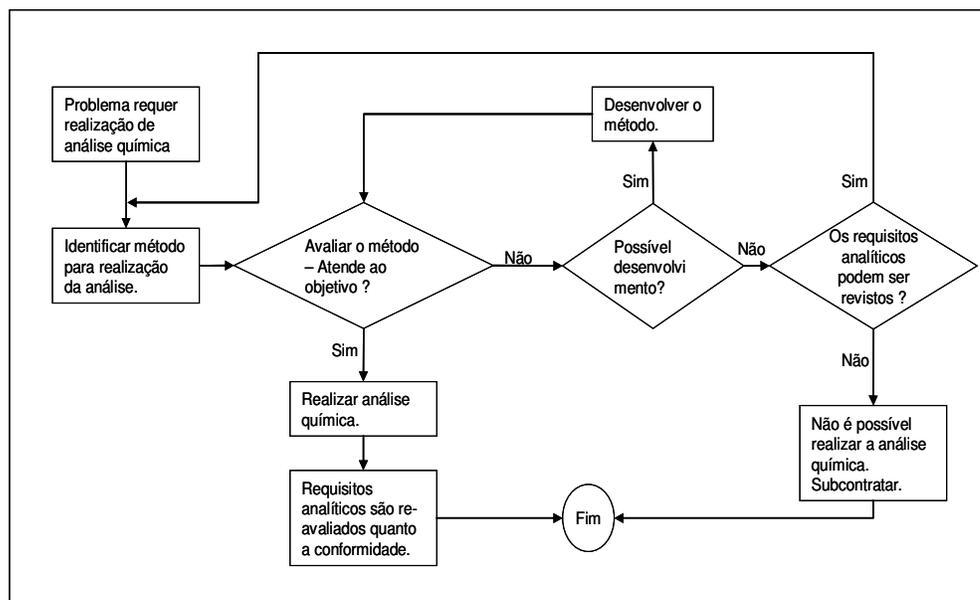


Figura 30. Processo de desenvolvimento de um método.

Os clientes geralmente definem seus requisitos em termos de custo e / ou tempo e raramente sabem quais parâmetros são necessários para avaliar o desempenho de um método. Na prática, dificilmente uma exigência analítica ou os parâmetros de desempenho são previamente acordados formalmente.

Conforme o guia para validação de métodos analíticos EURACHEM, a tabela abaixo relaciona os parâmetros analíticos aos respectivos requisitos de desempenho de um determinado método.

Tabela 5. Parâmetros analíticos e seus requisitos de desempenho.

Parâmetros Analíticos	Requisitos de desempenho
Que tipo de análise é requerido - qualitativa ou quantitativa?	<ul style="list-style-type: none"> • Confirmação do analito; • Seletividade; • Especificidade; • Limite de detecção; • Limite de quantificação.
O analito esta presente em mais de uma forma, o interesse é pelo elemento livre, extraído ou total?	<ul style="list-style-type: none"> • Confirmação do analito; • Recuperação.
Qual(ais) é o analito(os) de interesse e seu nível de concentração (% , μgg^{-1} , ngg^{-1} , etc.).	<ul style="list-style-type: none"> • Confirmação do analito; • Limite de detecção; • Limite de quantificação; • Intervalo de medição; • Linearidade.
Quão exato e preciso deve ser a resposta? / Qual a incerteza permitida e como ela será expressa?	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperação; • Exatidão; • Veracidade; • Repetitividade; • Precisão Intermediária.
Quais são os possíveis interferentes do analito (os)?	<ul style="list-style-type: none"> • Seletividade; • Especificidade.
Os resultados precisam ser comparáveis com os resultados de outros laboratórios?	<ul style="list-style-type: none"> • Robustez; • Precisão Intermediária.
Os resultados precisam ser comparados com especificações externas?	<ul style="list-style-type: none"> • Exatidão; • Precisão Intermediária.

Em geral, os métodos analíticos consistem de uma medição, que pode ou não ser precedida por uma fase de isolamento. O sinal produzido na fase de

medição, ou propriedade medida, que é atribuído à substância, é devido somente à substância e não pela presença de algo química ou fisicamente semelhante ou que surge como interferente. Esta avaliação é chamada confirmação do analito. (Eurachem Guide, 1998)

Resultado da avaliação da confirmação do analito

No laboratório químico da aciaria, esta confirmação foi feita através do histórico de medições e comparações entre métodos diferentes, os quais comprovaram a adequação da técnica de fluorescência de raios-X, uma vez que os valores encontrados estão dentro dos limites dos valores de referência, apresentando um fechamento (somatório de todos os componentes) maior ou igual a 99%.

Tabela 6. Avaliação da confirmação do analito (valores em % p/p)

Material de Referência Interno	Compostos	Média - Via analítica de referência	Desv.Pad.	LIC	LSC	Média Raios X
SIN 09 PAD	Al ₂ O ₃	1,13	0,01	1,12	1,13	1,12
	CaO	10,32	0,05	10,28	10,37	10,31
	MgO	1,78	0,01	1,78	1,79	1,78
	Mn	0,649	0,018	0,631	0,667	0,649
	Fe	56,4	0,3	56,1	56,7	56,3
	P	0,0505	0,0024	0,0481	0,0530	0,0503
	SiO ₂	5,34	0,035	5,30	5,37	5,32
	TiO ₂	0,0639	0,0035	0,0605	0,0674	0,0641
Valores Históricos	Fe Metálico	0,203	Fechamento		Referência	99,2%
	FeO	6,80			RaiosX	99,0%

7.3.3.1. Seletividade/Especificidade

A existência de interferentes durante a etapa de medição, que possam representar uma quantificação errada do analito é uma preocupação que deve ser considerada durante a validação de um método.

Seletividade ou especificidade são medidas que possibilitam avaliar a confiabilidade das medições na presença de interferentes. A seletividade de um método é determinada através da capacidade em medir o analito de interesse em amostras teste onde interferentes específicos (aqueles que poderiam estar presentes em amostras de rotina) foram deliberadamente introduzidos.

Quando não é possível identificar a presença de interferentes ou não há interferentes em função da característica da matriz da amostra, a seletividade do

método pode ser investigada pelo estudo da capacidade de medição do analito em comparação com outros métodos/técnicas independentes. (DOQ-CGCRE-008, 2010)

A avaliação da seletividade para avaliação do método por fluorescência de raios-X foi feita através da análise de MRC's selecionados de acordo com a concentração de cada analito foco da avaliação. Neste caso foram avaliadas amostras de sinter IPT 27 e ECRM 676-1 através da realização de sete repetições, e a média do resultado obtido foi comparado com o valor certificado de cada MRC, utilizando como intervalo de confiança o valor certificado $\pm 3\sigma^3$ para cada elemento.

Resultado da avaliação da seletividade/especificidade

Conforme demonstra a tabela 7, através da comparação dos resultados obtidos com os valores certificados dos MRC's é possível concluir que o método por fluorescência de raios-X apresenta uma seletividade compatível com o objetivo de quantificação de uma amostra de sinter dentro dos parâmetros de produção.

Tabela 7. Avaliação da seletividade (valores em % p/p)

Amostra	Elem.	Valor Cert.	Desv. Pad.	LIC (- 3* σ)	LSC (+ 3* σ)	Média Raios-X
IPT 30	Fe	65,11	0,078	64,88	65,34	64,93
ECRM 676-1	SiO ₂	6,40	0,05	6,25	6,55	6,32
ECRM 676-1	Al ₂ O ₃	3,40	0,07	3,19	3,61	3,45
ECRM 676-1	CaO	12,80	0,13	12,41	13,19	12,76
ECRM 676-1	MgO	1,16	0,04	1,04	1,28	1,20
ECRM 676-1	MnO	0,83	0,01	0,80	0,86	0,84
ECRM 676-1	TiO ₂	0,19	0,01	0,16	0,22	0,19
ECRM 676-1	P	0,070	0,0040	0,058	0,082	0,068

7.3.3.2.

Limite de Detecção

Sempre que são feitas medições em uma amostra onde existe a presença de um analito com teores baixos, os chamados constituintes traços (conforme

³ σ – Desvio padrão de um resultado, onde $1\sigma = \sim 68,3\%$ de probabilidade dos valores da população estarem dentro do intervalo, $2\sigma = \sim 95,4\%$ de probabilidade dos valores da população

definição seção 4.1.1), é importante saber qual é a menor concentração do analito que pode ser confiavelmente detectada pelo método. A importância desta determinação, e os problemas associados a ela, surgem do fato de que a probabilidade de detecção não muda de repente de zero para um quando o limite é ultrapassado.

O limite de detecção (LOD) é definido como a menor concentração de um analito em uma amostra que dentro de determinadas condições pode ser detectado, mas não necessariamente quantificado. Em termos gerais, o limite de detecção de um analito pode ser descrito como a concentração que gera um sinal instrumental significativamente diferente do “branco” ou do sinal de fundo (background), é o ponto onde se pode distinguir entre o sinal e o background. (DOQ-CGCRE-008, 2010)

Resultado da avaliação do LOD

Conforme definido no EURACHEM (The fitness for purpose of Analytical Methods) o limite de detecção deve ser calculado para análises de elementos residuais (analitos com concentrações menores que 0,01%), o que não é o caso das análises realizadas em amostras de sinter, objeto foco deste trabalho. Avaliando todos os constituintes presentes na amostra de rotina enviada para avaliação periódica conclui-se que são realizadas análises apenas até o nível minoritário (na faixa entre 0,01% a 1% do analito), desta forma a avaliação do limite de detecção não será contemplada neste trabalho.

7.3.3.3.

Limite de Quantificação

O limite de quantificação (LOQ) é estritamente a menor concentração de analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão, repetibilidade e veracidade. Ele também é definido como a concentração do analito correspondente ao valor da amostra em branco acrescido de 5, 6 ou 10 desvios-padrão da média em branco. LOQ é um valor indicativo e não deve ser utilizado normalmente na tomada de decisões. (DOQ-CGCRE-008, 2010)

Resultado da avaliação do LOQ

estarem dentro do intervalo e $3\sigma = \sim 99,7\%$ de probabilidade dos valores da população estarem dentro do intervalo.

Na avaliação do limite de quantificação, foi considerado o menor valor da curva de calibração de cada elemento e sua adequação as necessidades do cliente, desta forma o limite de quantificação atende a todas as necessidades do cliente para as análises de rotina do laboratório químico da aciaria.

Tabela 8. Avaliação do limite de quantificação (valores em % p/p)

Raios-X							
Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	Fe	P	SiO ₂	TiO ₂
0,87	5,91	0,92	0,46	51,6	0,03	3,69	0,06

7.3.3.4.

Recuperação

Os métodos analíticos nem sempre conseguem medir todos os analitos de interesse presentes na amostra. Os analitos podem estar presentes em uma variedade de formas nas amostras e nem todas as formas são de interesse do analista. O método pode, portanto, ser concebido para determinar apenas uma forma particular do analito.

A determinação de todos os analitos presentes na amostra pode ser um problema inerente ao método. De qualquer forma, é necessário avaliar a eficiência do método na detecção de todas as formas do analito presente.

Como não é possível saber quanto de um analito em particular está presente em uma amostra-teste, é difícil ter certeza do êxito de um determinado método em extrair o analito da matriz. Uma maneira de determinar a eficiência de extração é “batizar” amostras teste com o analito em várias concentrações, em seguida, extrair o analito “fortificado” das amostras teste e medir sua concentração. O problema deste teste é que um analito introduzido de forma intencional, provavelmente não estará tão fortemente ligado à amostra como o que está naturalmente presente na matriz e assim a técnica pode dar uma impressão falsa de eficiência de extração.

Alternativamente, é possível realizar estudos de recuperação de materiais de referência, desde que tenham sido produzidos pela caracterização de materiais naturais e não pela caracterização de materiais sintéticos em que o analito tenha sido fortificado, neste caso, o estudo de recuperação pode representar fielmente a eficiência de extração do analito para um ensaio real. (DOQ-CGCRE-008, 2010)

Resultado da avaliação da recuperação

No método por fluorescência de raios-X utilizado no LQA, as amostras são analisadas em estado bruto, ou seja, na matriz original do analito, desta forma não há necessidade de extração do analito e por consequência o teste de recuperação não precisa ser avaliado, ainda porque, avaliando o fechamento⁴ químico de uma análise de sinter, os valores da soma de todos analitos quantificados apresentam resultado entre 99,0 a 100,2%. Quando este resultado de fechamento não é alcançado, a amostra é analisada por outra via analítica de referência, de forma a garantir este fechamento.

Tabela 9. Avaliação da recuperação (valores em % p/p)

MRI	Via Analítica	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	Fe	P	SiO ₂	TiO ₂	Fechamento
SIN 09 PAD	Raios X	1,12	10,31	1,778	0,649	56,3	0,0503	5,32	0,0641	99,0%
	Referência	1,13	10,32	1,784	0,649	56,4	0,0505	5,34	0,0639	99,2%

7.3.3.5. Intervalo de medição

Para qualquer método quantitativo, é necessário determinar o intervalo de medição do analito sobre o qual o método pode ser aplicado. O limite inferior do intervalo de medição é o valor do limite de quantificação. O limite superior do intervalo de medição será imposto pelos fatores limitantes do sistema de resposta do equipamento de medição (perda de linearidade ou saturação do detector).

O intervalo de medição deve cobrir a faixa para a qual o ensaio vai ser usado, isto é, possuir o limite inferior e superior menor e maior respectivamente que o valor médio de uma amostra de rotina. Além disso, a concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho. (Eurachem Guide, 1998)

Resultado da avaliação do intervalo de medição

⁴ Fechamento - Somatório dos compostos presentes na amostra, considerando a forma esperada em que eles estão presentes e conversões estequiométricas para elementos em diferentes formas, como por exemplo, Fe, FeO e Fe₂O₃.

A faixa de trabalho é definida com base nas concentrações dos elementos presentes no material produzido pela empresa. O equipamento ARL-9900 foi especificado para as faixas descritas na tabela 10.

Tabela 10. Avaliação do Intervalo de Medição (valores em % p/p)

MRI	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	MgO	Mn	P	S	SiO ₂	TiO ₂	ZnO
SIN 03C	0.87	5.91	60.9	0.92	0.53	0.03	0.0065	3.69	0.063	0.0035
SIN 08C	1.51	11.1	51.9	2.01	1.07	0.045	0.033	7.34	1.11	0.054
SIN 50C	1.1	9.25	57.1	2.04	0.46	0.034	0.021	5.18	0.065	0.006
SIN 52C	1.07	8.31	58.1	1.98	0.48	0.037	0.014	4.88	0.065	0.017
SIN 54C	1.02	8.11	58.5	1.81	0.47	0.035	0.011	4.93	0.073	0.01
SIN 55C	1.11	8.75	58.2	1.47	0.47	0.035	0.013	4.97	0.073	0.0151
SIN 56C	1.07	9.11	57.8	1.69	0.46	0.036		5.21	0.066	
SIN 60C	1.15	10.7	55.7	2.06	0.586	0.045		5.47	0.06	0.015
SIN 61	1.26	10.6	56	2.06	0.65	0.045		5.35	0.075	0.014
SIN 84C	1.36	9.47	55.9	1.4	0.98	0.073	0.019	5.09	1.1	0.0035
SIN 39C								5.13		
Limite Inferior	0.87	5.91	51.9	0.92	0.46	0.03	0.0065	3.69	0.06	0.0035
Limite Superior	1.51	11.1	60.9	2.06	1.07	0.073	0.033	7.34	1.11	0.054

7.3.3.6. Linearidade

A linearidade da resposta analítica de um método pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito e verificada a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados.

A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. A linearidade é obtida por padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinado na amostra real. (DOQ-CGCRE-008, 2010)

A equação da reta que relaciona as duas variáveis é:

$$y = a_0 + a_1c \quad (10)$$

Nesta expressão:

y = resposta medida (neste caso intensidade em Kcps);

c = concentração;

a_0 = interseção com o eixo y, quando $x = 0$;

a_1 = inclinação da curva analítica = sensibilidade.

Resultado da avaliação da linearidade

Métodos de análise instrumental requerem a construção de curvas de calibração para quantificação de um determinado analito, pois é uma medição indireta de uma propriedade (neste caso intensidade). Sendo assim, e considerando o equipamento utilizado no laboratório químico da aciaria, foram criadas as curvas de calibração para cada analito foco deste trabalho.

Após a criação de cada curva de calibração foi possível identificar que todas as curvas obedecem ao conceito de linearidade conforme equações individuais para cada elemento mostradas abaixo:

$$\text{Para o analito Al (Alumínio): } I = 0,1916 + 0,1542c \quad (11)$$

$$\text{Para o analito Ca (Cálcio): } I = -0,9464 + 0,0759c \quad (12)$$

$$\text{Para o analito Fe (Ferro): } I = 22,2966 + 2,7512c \quad (13)$$

$$\text{Para o analito Mg (Magnésio): } I = -0,4157 + 0,2687c \quad (14)$$

$$\text{Para o analito Mn (Manganês): } I = -0,1136 + 0,0179c \quad (15)$$

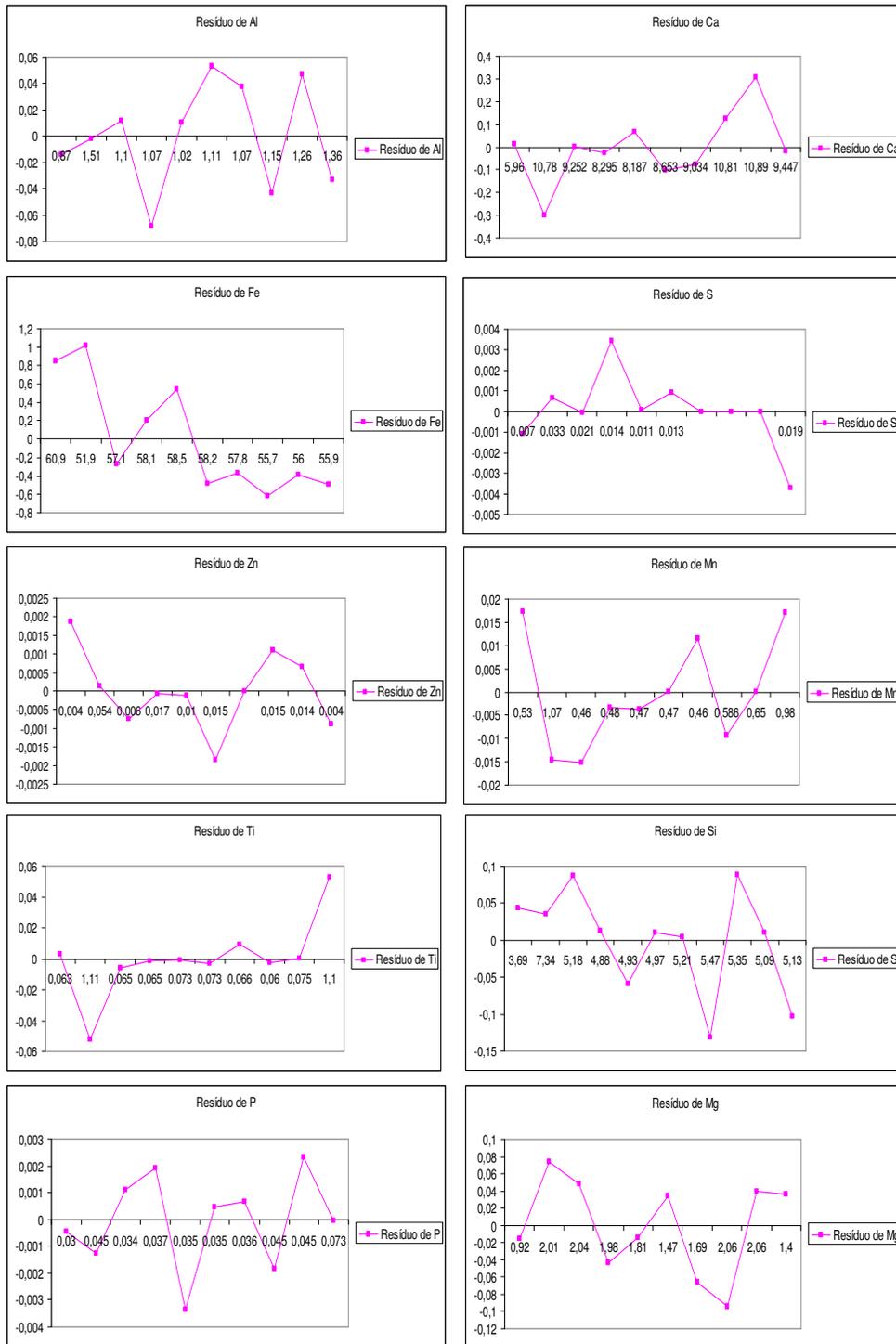
$$\text{Para o analito P (Fósforo): } I = -0,0159 + 0,0218c \quad (16)$$

$$\text{Para o analito Si (Silício): } I = 0,1037 + 0,0606c \quad (17)$$

$$\text{Para o analito Ti (Titânio): } I = -0,0827 + 0,0731c \quad (18)$$

Alem da avaliação da equação da reta para cada elemento, foi avaliada a faixa de linearidade do método através do cálculo do resíduo e sua distribuição aleatória em torno da linha reta conforme demonstra a tabela 11, comprovando que o método de análise por fluorescência de raios-X é linear para todos os elementos analisados nas amostras de Sinter, dentro do intervalo de medição analisado.

Tabela 11. Determinação da linearidade através da análise do resíduo



7.3.3.7. Exatidão de Medição

A exatidão expressa a proximidade de um resultado ao valor verdadeiro do mensurando. A avaliação do método visa quantificar a probabilidade da Exatidão dos resultados, avaliando os efeitos sistemáticos e aleatórios nos resultados.

O estudo da exatidão é normalmente feito através da avaliação da veracidade e precisão do método. Veracidade de um método é uma expressão de quão perto a média de um conjunto de resultados (produzido pelo método) esta do valor verdadeiro. Veracidade é normalmente expressa em termos de tendência. Precisão de uma medida é quão próximo os resultados são um do outro, e normalmente é expressa através de medidas como o desvio padrão, que descreve a difusão dos resultados. (Eurachem Guide, 1998)

Resultado da avaliação da Exatidão

Uma expressão cada vez mais comum para exatidão é "incerteza de medição", que fornece uma expressão unificada de validação de método. Desta forma e considerando o descrito acima, a avaliação da exatidão através destes três parâmetros diferentes será discutida a seguir.

7.3.3.8. Veracidade

A avaliação da veracidade depende da comparação dos resultados médios da análise de uma amostra obtidos a partir de um método com valores conhecidos desta, ou seja, a veracidade é avaliada contra um valor de referência. O valor verdadeiro ou valor convencional.

Duas técnicas básicas estão disponíveis para avaliação da veracidade: comparações com valores de referência ou método de referência.

Valores de referência são idealmente rastreáveis a padrões internacionais. Materiais de referência certificados são em geral aceitos como fornecedores de valores rastreáveis, o valor de referência é então o valor certificado do MRC.

A avaliação deve estar associada ao propósito de utilização da técnica, logo a escolha do material de referência deve ser influenciada pela utilização da técnica e adequação ao uso.

Em um trabalho de regulação, um material certificado deve ser usado, idealmente com uma correspondência de matriz. Para os métodos utilizados por

longos períodos para avaliações internas (processos produtivos), um material interno com característica estável ou material de referência certificado deve ser usado. Para um trabalho de curto prazo ou não-críticos, um padrão desenvolvido ou “batizado” geralmente é suficiente. (Eurachem Guide, 1998)

Resultado da avaliação da veracidade

No estudo de veracidade do laboratório químico da aciaria, considerando que o método utilizado é um método de longo prazo para avaliações internas, determinou-se a média e o desvio padrão de 07 replicatas de um material de referência interno por via analítica de referência e comparou-se com o valor médio (07 medições) do mesmo material analisado pela fluorescência de raios-X, ou seja, comparou-se os dois métodos para uma mesma amostra conforme tabela 12 abaixo:

Tabela 12. Avaliação da Veracidade (valores em % p/p)

Material de Referência Interno	Compostos	Média - Via analítica de referência	Desv.Pad.	LIC	LSC	Média Raios X
SIN 09 PAD	Al ₂ O ₃	1.125	0.006	1.119	1.131	1.121
	CaO	10.32	0.05	10.28	10.37	10.31
	MgO	1.784	0.007	1.777	1.792	1.778
	Mn	0.649	0.018	0.631	0.667	0.649
	Fe	56.37	0.30	56.07	56.67	56.28
	P	0.0505	0.0024	0.0481	0.0530	0.0503
	SiO ₂	5.34	0.035	5.304	5.373	5.323
	TiO ₂	0.0639	0.0035	0.0605	0.0674	0.0641

Desta forma é possível afirmar que o método possui veracidade, pois todos os resultados estão dentro do intervalo dos limites críticos (LIC e LSC).

7.3.3.9. Precisão de Medição

Precisão é um termo geral para avaliar a dispersão dos resultados entre ensaios independentes em condições especificadas, na prática podem ser muito variadas, pois um ensaio é repetido em uma mesma amostra, em amostras semelhantes ou em materiais de referência, em condições definidas.

As condições especificadas mais comuns são repetitividade e precisão intermediária. Elas representam as duas medidas extremas de precisão, pois a

repetitividade vai dar uma idéia do tipo de variabilidade quando um método é realizado repetitivamente da mesma forma. Já a precisão intermediária analisa a variabilidade de um método em condições diferentes de analista, tempo, temperatura, etc., mostrando a reprodução do método em condições diferentes.

Desta forma, a avaliação da precisão do método por fluorescência de raios-X é feita através das avaliações de repetitividade e precisão intermediária. (DOQ-CGCRE-008, 2010)

7.3.3.9.1. Repetitividade de Medição

A precisão de um método em condições de repetitividade é definida como o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo analito, efetuadas pelo mesmo método em amostras idênticas, no mesmo laboratório, pelo mesmo analista, utilizando o mesmo equipamento, dentro de curtos intervalos de tempo.

A repetitividade pode ser expressa quantitativamente em termos da característica da dispersão dos resultados e pode ser determinada por meio da análise de padrões, material de referência ou adição do analito a branco da amostra, em várias concentrações na faixa de trabalho. (DOQ-CGCRE-008, 2010)

A partir do desvio-padrão dos resultados dos ensaios sob condição de repetitividade calcula-se o limite de repetitividade (r).

O limite de repetitividade (r) é dado por:

$$r = t * \sqrt{2} * S_r \quad (19)$$

Nesta expressão:

$t = 1,96$ que é um valor padrão da tabela t-student para um nível de confiança de 95% e um número de amostras tendendo ao infinito.

S_r = desvio-padrão amostral associado aos resultados considerados para cada nível de concentração, sob condições de repetitividade.

Para avaliação da precisão sob condições de repetitividade foram analisadas amostras de padrões internos⁵. As amostras foram preparadas através do mesmo procedimento de preparação da amostra de rotina, analisadas sete vezes,

⁵ Padrões Internos – Padrões secundários, certificados através de avaliação por método analítico de referência (Volumetria, Gravimetria e Titulometria).

utilizando o mesmo método, no mesmo programa analítico, no mesmo laboratório, pelo mesmo analista, utilizando o mesmo equipamento, em intervalo de tempo seqüencial. As análises foram efetuadas imediatamente após o ajuste do equipamento.

Antes do teste de repetitividade foi feita a avaliação de outliers⁶ através do teste de grubbs⁷.

Foi identificado na tabela de valores críticos de Grubbs, o G_{crítico} para um nível de confiança de 95% e de 99%. Os valores obtidos são avaliados de acordo com o esquema de Grubbs:

$G \leq G_c (95\%)$ - Valor aceito

$G_c (99\%) > G > G_c (95\%)$ - Valor Suspeito

$G > G_c (99\%)$ - Valor Rejeitado

O teste de Grubbs ($G_{\text{crítico}} = 2,71$ para $n = 20$ e 95% de nível de confiança e $G_{\text{crítico}} = 3,00$ para $n = 20$ e 99% de nível de confiança) permitiu verificar a inexistência de outliers entre os resultados utilizados no teste.

⁶ Outliers – Observações que apresentam grande afastamento em relação as demais ou são inconsistentes.

⁷ Teste de Grubbs - O Teste de Grubbs é utilizado para rejeição de resultados nas replicatas para valores "outliers" (aberrantes). O teste consiste em calcular G "Grubbs" e comparar com G "Grubbs" crítico, rejeitando ou aprovando cada resultado.

Tabela 13. Avaliação da Repetitividade

Análise	Mn	P	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	TiO ₂	Fe
1	0.6709	0.0485	1.0645	10.5286	1.9648	5.3612	0.0623	56.7391
2	0.6712	0.0494	1.0667	10.5250	1.9572	5.3564	0.0622	56.7796
3	0.6715	0.0492	1.0658	10.5199	1.9672	5.3584	0.0616	56.7784
4	0.6708	0.0489	1.0631	10.5160	1.9617	5.3658	0.0615	56.7835
5	0.6712	0.0486	1.0677	10.5348	1.9676	5.3607	0.0612	56.6780
6	0.6705	0.0490	1.0654	10.5268	1.9577	5.3612	0.0617	56.6380
7	0.6702	0.0486	1.0656	10.5350	1.9797	5.3645	0.0619	56.7789
8	0.6715	0.0488	1.0652	10.5259	1.9590	5.3638	0.0602	56.6410
9	0.6697	0.0486	1.0643	10.5224	1.9615	5.3651	0.0614	56.7472
10	0.6711	0.0493	1.0657	10.5269	1.9737	5.3637	0.0619	56.8122
11	0.6703	0.0492	1.0634	10.5298	1.9580	5.3684	0.0611	56.7718
12	0.6718	0.0494	1.0643	10.5205	1.9728	5.3604	0.0616	56.7175
13	0.6717	0.0487	1.0680	10.5236	1.9699	5.3716	0.0614	56.6165
14	0.6710	0.0487	1.0627	10.5313	1.9630	5.3640	0.0610	56.7956
15	0.6709	0.0487	1.0639	10.5110	1.9598	5.3522	0.0624	56.8400
16	0.6716	0.0488	1.0643	10.5183	1.9629	5.3555	0.0617	56.6440
17	0.6718	0.0487	1.0647	10.5201	1.9552	5.3576	0.0614	56.8571
18	0.6704	0.0487	1.0632	10.5231	1.9573	5.3546	0.0622	56.7472
19	0.6710	0.0485	1.0649	10.5145	1.9646	5.3615	0.0606	56.7046
20	0.6717	0.0489	1.0608	10.5124	1.9652	5.3628	0.0626	56.7765
Média	0.6710	0.0489	1.0647	10.5233	1.9639	5.3615	0.0616	56.7423
Desvio Padrão	0.0006	0.0003	0.0017	0.0069	0.0064	0.0048	0.0006	0.0692
R	0.0016	0.0008	0.0047	0.0190	0.0177	0.0132	0.0017	0.1919
G Mínimo	0.0675	0.1367	0.0059	0.0284	0.1031	0.0063	0.0083	0.0467
G Máximo	2.2620	1.8448	2.3074	1.7917	2.4612	2.1267	2.3133	1.8175

Resultado da avaliação da repetitividade

É possível afirmar que o método é repetitivo para todos os elementos, pois apresentou concordância entre os resultados de medições sucessivas da mesma amostra utilizando o mesmo método, no mesmo programa analítico, no mesmo laboratório, pelo mesmo analista, utilizando o mesmo equipamento, em intervalo de tempo seqüencial.

7.3.3.9.2.

Precisão Intermediária de Medição

A precisão de um método em condições de precisão intermediária é definida como o grau de concordância entre os resultados de medições de um mesmo

analito, efetuadas pelo mesmo método, em amostras idênticas, sob condições variadas de medição.

Para uma avaliação válida de **precisão intermediária** é necessário especificar as condições em que o teste foi executado (as alterações feitas durante o teste). As condições alteradas podem incluir local, condições de utilização, tempo, observador, método de medição, instrumento de medição.

A precisão intermediária pode ser expressa quantitativamente em termos da dispersão dos resultados. (DOQ-CGCRE-008, 2010)

Os mesmos procedimentos realizados na seção acima foram utilizados para avaliação da precisão intermediária, sendo que as amostras foram analisadas em oito condições diferentes utilizando o mesmo método, no mesmo programa analítico, no mesmo laboratório, por analistas diferentes, em diferentes intervalos de tempo, conforme tabela abaixo:

Tabela 14. Condições de análise do estudo de precisão intermediária.

Análise	Analista	Dia
01	01	1º
02	02	2º
03	03	3º
04	01	4º
05	02	5º
06	03	6º
07	01	7º
08	02	8º

Após realização do teste de Grubbs ($G_{\text{critico}} = 2,13$ para $n = 8$ e 95% de nível de confiança e $G_{\text{critico}} = 2,28$ para $n = 8$ e 99% de nível de confiança) para verificar a inexistência de outliers entre os resultados utilizados no teste, calculou-se o desvio-padrão dos resultados dos ensaios sob condição de precisão intermediária sendo possível estimar o limite de precisão intermediária (R), pela fórmula:

$$R = t * \sqrt{2} * S_R \quad (20)$$

Nesta expressão:

$t = 1,96$ que é um valor padrão da tabela t-student para um nível de confiança de 95% e um número de amostras tendendo ao infinito.

S_R = desvio-padrão amostral associado aos resultados considerados para cada nível de concentração, sob condição de precisão intermediária.

Resultado da avaliação da precisão intermediária

É possível afirmar que o método possui precisão intermediária para todos os elementos, pois apresentou concordância entre os resultados de medições sob diferentes condições analíticas conforme descrito acima.

Tabela 15. Avaliação da Precisão Intermediária

Análise	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	Fe	P	SiO ₂	TiO ₂
1	1.121	10.29	1.781	0.631	56.45	0.0505	5.329	0.0660
2	1.122	10.30	1.782	0.642	56.30	0.0504	5.294	0.0683
3	1.122	10.30	1.784	0.632	56.45	0.0502	5.312	0.0657
4	1.122	10.32	1.786	0.636	56.46	0.0501	5.307	0.0671
5	1.124	10.32	1.787	0.638	56.34	0.0501	5.301	0.0687
6	1.124	10.34	1.787	0.655	56.59	0.0500	5.296	0.0674
7	1.125	10.34	1.788	0.642	56.47	0.0500	5.290	0.0661
8	1.125	10.37	1.789	0.659	56.55	0.0499	5.285	0.0648
<i>Média</i>	1.123	10.32	1.785	0.642	56.45	0.0501	5.302	0.0668
<i>Desvio Padrão</i>	0.001	0.03	0.003	0.010	0.10	0.0002	0.014	0.0014
<i>R</i>	0.004	0.07	0.008	0.028	0.27	0.0006	0.039	0.0038
<i>G Mínimo</i>	0.533	0.08	0.077	0.001	0.02	0.1184	0.031	0.2414
<i>G Máximo</i>	1.328	1.72	1.656	1.691	1.60	1.8953	1.923	1.4621

Resultado da avaliação da precisão

Considerando os dois parâmetros avaliados (repetitividade e precisão intermediária) para o requisito de desempenho “precisão” é possível afirmar que a análise por fluorescência de raios-X de amostras de sinter para todos os elementos nas concentrações estudadas é um método preciso.

7.3.3.10. Robustez

Uma boa avaliação para um método de análise é o seu desempenho em condições diferentes de parâmetros analíticos da implementação perfeita. Em qualquer método existem parâmetros que se alterados, ou se não forem controlados cuidadosamente terão um efeito crítico na performance do método,

podendo inclusive impactar na confiabilidade dos resultados reportados. Estes parâmetros devem ser identificados, geralmente como parte do desenvolvimento do método e, se possível, sua influência deve ser avaliada utilizando-se o "teste de robustez".

Este teste consiste em se fazer variações deliberadas nos parâmetros do método, e investigar o efeito sobre seu desempenho. Com isso é possível identificar as variáveis do método que tem efeito mais significativo e assegurar que, ao usar o método, estas variáveis estejam controladas.

Sempre que houver uma necessidade de melhorar o método, estas melhorias poderão ser feitas, provavelmente, concentrando-se nas variáveis críticas do método.

A robustez de um procedimento é uma medida da sua capacidade de permanecer estável quando houver pequenas, mas deliberadas variações nos parâmetros do método e fornecer uma indicação da sua confiabilidade durante o uso normal. (DOQ-CGCRE-008, 2010)

Na avaliação de robustez do equipamento Thermo ARL 9900, todos os parâmetros críticos que afetam a estabilidade e confiabilidade dos resultados reportados foram previamente determinados pelo fabricante, desta forma estes parâmetros são controlados automaticamente pelo software do equipamento (OXSAS), não sendo possível realizar alterações deliberadas nestes parâmetros. Estes parâmetros e suas faixas de controle são mostrados na figura abaixo:

Status	Description		Value	Min	Max
PC_Vac	Primary chamber pressure	[Pa]	32000	0	35000
SP_Vac	Spectrometer pressure	[Pa]	2.0700630	0	8
XQI5Vref	XQIM Vref +5 V reference	[V]	5	4.82	5.18
XQI2V5rf	XQIM Vref +2.5 V reference	[V]	2.5	2.4	2.6
PmpSpeed	Molecular pump speed	[rpm]	27000	10000	28000
TankTemp	Spectrometer tank temperature	[C]	30.01	29	31
FPCPress	FPC pressure	[Pa]	105525	90000	115000
FPCFlow	FPC gaz flow	[ul/min]	6072	2000	40000
kV	X-ray tube voltage	[kV]	> 50.026	-1	1
mA	X-ray tube current	[mA]	> 50.041	-1	1
PWInTemp	X-ray primary water input temp	[C]	16.7	5	21
PWOutTemp	X-ray primary water output temp	[C]	30.1	5	35
SWInTemp	X-ray secondary water input temp	[C]	27.1	5	40
SWOutTemp	X-ray secondary water output temp	[C]	36.9	5	40
SWResist	X-ray secondary water resistiv. [kOhm*cm]		2295	450	4500
XrayArcs	X-ray tube total arc occurrences	[]	48	0	200
PmpV	Molecular pump voltage	[V]	41.8676726		58
PmpI	Molecular pump current	[A]	.79	.1	1.8
PmpTemp	Molecular pump temperature	[C]	20	15	59

Figura 31. Parâmetros de controle do equipamento Thermo ARL 9900

Resultado da avaliação da robustez

Considerando que o equipamento utilizado pelo laboratório químico da aciaria é completamente controlado e monitorado pelo software OXSAS, e que este software está programado para bloquear os ensaios, gerando alarmes de aviso quando os parâmetros críticos estiverem próximos ao limite de tolerância e desarmando o tubo de raios-X quando este limite é ultrapassado, não será necessária a avaliação da robustez para a validação deste método.

Resultado da avaliação do método por fluorescência de raios-X

Após avaliação de todos os parâmetros analíticos selecionados para validação do método por fluorescência de raios-X, é possível comprovar o atendimento a todos os requisitos de desempenho e desta forma afirmar que este método está validado e apto a continuar sendo utilizado na rotina do LQA, conforme as análises já realizadas (ver tabela abaixo).

Tabela 16 Materiais analisados por fluorescência de raios-X na TMTL

Material	Compostos analisados	Observações
Ferro Fundido	C, S, Si, Mn, P, Ni, Cr, Mo, V, Cu, Ti	Dentro do fluxo de produção apresentado esta análise atende à área de fundição, conforme figura 4.
Calcários	P, S, Mn, Fe, Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, SiO ₂	Atendimento às áreas de Calcinação e Sinterização, conforme seção 3.2.1 item 1.
Dunito	P, Ni, Fe, Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, SiO ₂	Atendimento às áreas de Calcinação e Sinterização, conforme seção 3.2.1 item 1
Escória de Alto Forno	S, Al ₂ O ₃ , CaO, FeO, MgO, MnO, SiO ₂ , TiO ₂	Atendimento à área de produção de gusa, conforme seção 3.2.1 item 3
Escória de Aciaria	S, Fe, Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , SiO ₂	Atendimento à área de produção de aço, conforme seção 3.2.2 itens 5 e 6
Ferro Gusa	Si, P, Ti, Mn, Cu, S, Cr	Atendimento à área de produção de gusa, conforme seção 3.2.1 item 3 Atendimento à área de produção de aço, conforme seção 3.2.2 itens 4
Aço Inox	C, S, Si, Mn, P, Ni, Cr, Mo, V, Ti	Atendimento à área de fundição, conforme figura 4.
Bronze	Cu, Al, Fe, Ni, Mn	
Resíduos de processo	CaO, ZnO	Atendimento à área de Sinterização, conforme seção 3.2.1 item 1.

Minério de Ferro	P, S, Fe, Mn, Al ₂ O ₃ , CaO, SiO ₂ , TiO ₂ , MgO	
Sinter	Mn, P, S, Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, SiO ₂ , TiO ₂ , ZnO, Fe	

Alem das análises acima mencionadas, existe a possibilidade de utilização da técnica por fluorescência de raios-X em outras análises já realizadas no LQA.

7.4.

Potencial de aplicação da técnica por fluorescência de raios-X

Conforme comprovado pelo estudo de validação do método, a técnica por fluorescência de raios-X é uma técnica confiável que produz resultados válidos em tempos muito menores que os observados nas técnicas por análises clássicas.

O grande problema nas técnicas por análises clássicas vêm da necessidade em se realizar preparações nas amostras foco da análise de forma a extrair o analito. Estas preparações normalmente demandam mais tempo do analista que o próprio procedimento analítico em si.

Uma vez comprovada a avaliação metrológica do método por fluorescência de raios-X, torna-se imprescindível a ampliação de sua aplicação nos demais materiais analisados no laboratório químico da aciaria.

Atualmente o laboratório realiza análise por via clássica (via úmida) em diversos materiais além dos já analisados por fluorescência de raios-X. Esta via analítica, por este motivo, torna-se pouco disponível para utilização como via de referência nas avaliações e controles metrológicos realizados pelo laboratório químico da aciaria. Quanto maior o número de materiais migrados para análise de raios-X, maior será a disponibilidade para utilização da via úmida como via de referência.

Deve-se levar em consideração que, conforme descrito no capítulo 4, a obtenção de uma amostra para ser preparada para análise por fluorescência de raios-X requer alguns cuidados além dos já realizados para as análises por via úmida, visto que existe uma etapa a mais que é a prensagem da amostra.

Assim, ao se avaliar o potencial de utilização da técnica por fluorescência de raios-X, alguns fatores devem ser considerados, tais como:

1. Disponibilidade de materiais de referência certificado;

2. Possibilidade de padronização de materiais de referência internos;
3. Existência de canais com detectores compatíveis com os elementos foco da análise;
4. Amplitude das faixas de concentração de cada elemento de forma a possibilitar uma maior faixa de trabalho;
5. Avaliação do limite de quantificação dos novos materiais pela técnica por fluorescência de raios-X, de forma a avaliar o atendimento à demanda do cliente;
6. Definição do prazo de resposta dos resultados visando identificar possíveis conflitos com materiais já analisados e atendidos na rotina.

Desta forma, e considerando os materiais já analisados pela técnica por fluorescência de raios-X, conforme tabela 16, os seguintes materiais têm potencial para serem analisados:

Tabela 17. Potenciais de migração de análise para raios-X

Materiais		Técnica Atual	Elementos analisados	Observações
Cal		Via Úmida	CaO, MgO	Atendimento à área de Sinterização, conforme seção 3.2.1 item 1.
Cinzas de carvão e coque			SiO ₂ , CaO, P ₂ O ₅ , ZnO	Atendimento à área de produção de gusa, conforme seção 3.2.1 item 3
Ferros-Liga	Fe-Si-Mn		Mn, P, Si	Atendimento à área de produção de aço, conforme seção 3.2.2
	Fe-Si-Baixo Ca		Al, Ca, P, Si	
	Fe-Si-Baixo C		Al, P, Si	
	Fe-Mn-Alto C		Si, P, Mn	
	Fe-Cr-Baixo C		Cr	

	Fe-Ti		Ti	itens 5 e 6
	Fe-Mn-Baixo C		Mn, P, Si	
	Cu-Baixo C		P	
	Carbeto de Si		SiC	
	Ferro fosforoso		P, Si	
Materiais recirculados (resíduos de processo)			SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, Mn, P, ZnO	Atendimento à área de Sinterização, conforme seção 3.2.1 item 1.