

VALIDAÇÃO DE UM MESMO MÉTODO DE ENSAIO NÃO DESTRUTIVO ENTRE DOIS EQUIPAMENTOS ANALÍTICOS CONCORRENTES

Eduardo Gouveia Martins Romão¹

Álvaro Azevedo Cardoso²

Carlos Alberto Chaves²

romao_eduardo@yahoo.com.br

azevedo@unitau.br

carlosachaves@unitau.br

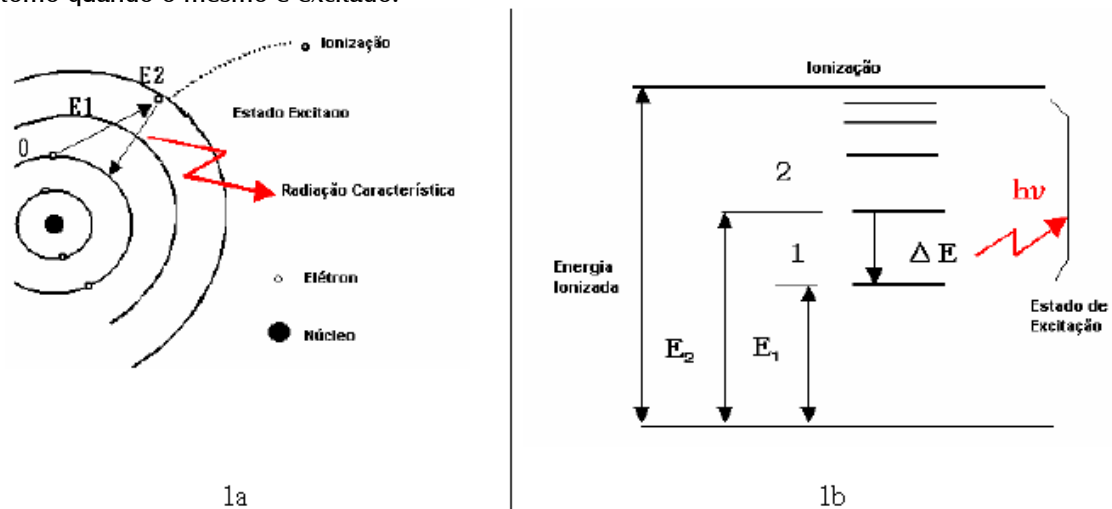
¹ Shimadzu do Brasil Comércio LTDA, São Paulo, SP.

² Universidade de Taubaté, UNITAU.

Resumo: o referido trabalho apresenta a validação do mesmo método de análise química entre dois equipamentos analíticos. Justifica-se tal abordagem devido ao caso de uma empresa de fundição ter dois equipamentos de espectrometria de emissão óptica e questionar os resultados de alguns elementos obtidos entre eles. Foi consultada a norma NBR ISSO 17025:2005 de forma a detalhar os requisitos de validação de métodos, além de relatórios interlaboratoriais para a técnica de espectrometria de emissão óptica. Foram levantados por meio de análises de padrões certificados para ferro fundido para os dois equipamentos os valores dos elementos químicos que tiveram os resultados colocados em questão. Adicionalmente, foram calculados os erros relativos de todos os resultados em relação à amostra certificada. Diante das informações obtidas, é esperado que as comparações realizadas possam prever que os equipamentos possam atender às necessidades da empresa ou que os resultados se diferem por outros fatores cruciais que possam comprometer as análises, além da obtenção resultados satisfatórios para Carbono, Silício, Fósforo, Enxofre e Manganês bem como, baseado na literatura sobre a técnica de análise por espectrometria de emissão óptica, quais seriam as influências nos resultados das análises para ambos os equipamentos e a partir das conclusões obtidas orientar na preparação de amostras para análise. Palavras-chave: NBR ISO 17025:2005, testes de seletividade, validação de ensaios, confiabilidade de ensaios e linearidade.

1. Introdução

A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica (em inglês Optical Emission Spectrometer, OES) baseia-se na luz emitida pela emissão de luz por excitação eletrônica. Quando um elétron de determinado elemento químico da amostra recebe uma energia adicional superior ao nível energético que ele está. Esse elétron é ionizado e migra para uma camada superior. Para voltar à sua camada original, o mesmo emitirá uma radiação peculiar característica da radiação emitida, desde o infravermelho ao ultravioleta (Slickers, 1993). Essa radiação emitida é a diferença de energia entre os dois estados energéticos a qual a variação da energia, ΔE é igual a diferença entre a energia no estado excitado, E_2 e o estado inicial, E_1 sendo esta diferença igual à frequência característica da radiação emitida ν (Slickers, 1993). Ou seja: $\Delta E = E_2 - E_1 = h \times \nu$, onde h é a constante de Planck ($6,624 \cdot 10^{-34}$ J.s) A figura 1 ilustra o efeito da energia característica de um átomo quando o mesmo é excitado.



Figuras 1 – Representação da emissão de uma radiação característica por excitação eletrônica.

Todos os elementos químicos existentes emitem radiações características e apresentam radiações características dentro do espectro de luz, ou seja, quando excitados, os elementos emitem luz. Desta forma, é possível um material ao ser excitado possa emitir os espectros dos componentes químicos que estão presentes (Slickers, 1993). A partir desta afirmação, é possível associar a intensidade de radiação particular de cada elemento dentro do material em análise com sua concentração. Assim, pode-se dizer que a intensidade luminosa de cada elemento é proporcional a sua concentração. Foi desenvolvido, portanto, para análise de elementos químicos por emissão óptica o equipamento conhecido como espectrômetro de emissão óptica o qual seu funcionamento baseia no centelhamento da superfície de uma amostra metálica gerada por um eletrodo de tungstênio inerte em um fluxo de argônio para evitar oxidação da amostra que levará a emissão de luz. Esta luz passará por uma fenda de entrada de acesso a uma câmara óptica mantida a vácuo para diminuir o efeito das moléculas do ar em desviar o feixe de luz. O feixe de luz irá se decompor em várias radiações características as quais são as dos elementos presentes na amostra. As radiações geradas, por possuírem comprimentos de onda específicos e desvios angulares, irão para suas posições características de forma angular, dentro de um círculo conhecido como Círculo de Rowland, onde para cada radiação e posição específicos, haverá um fotomultiplicador (Photmultiplier -PMT) para transformar a luz que nele chega em pulso elétrico e em conseqüentemente, com o auxílio da eletrônica, irá quantificar as concentrações existentes para cada elemento químico do material analisado (Slickers,1993) A figura 2 apresenta-se o esquema de decomposição de luz dentro do espectrômetro. As vantagens da utilização do equipamento são que o mesmo possui uma análise rápida e direta, devido à simultaneidade, ou seja, a capacidade de analisar vários elementos de forma simultânea, tornando o equipamento eficiente e análises rápidas e diretas.

No entanto as desvantagens desse equipamento são que ele devido à decomposição da luz em vários espectros há a influência de linhas espectrais de um elemento sobre o outro, necessitando correções entre os elementos.

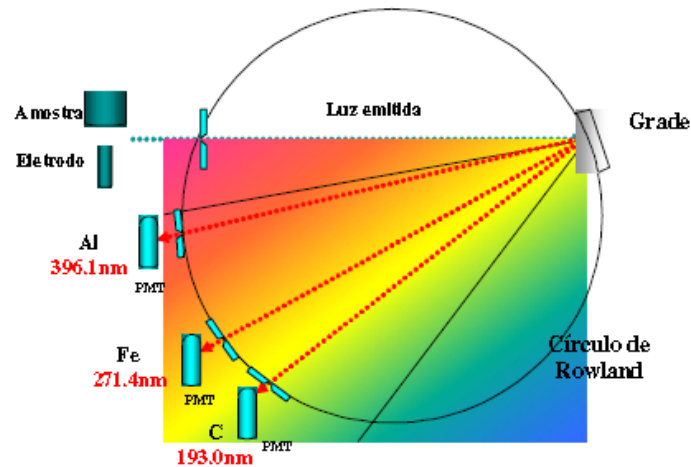


Figura 2 – Representação esquemática do funcionamento do espectrômetro de emissão óptica

Outro aspecto negativo está relacionado à limitação física do espectrômetro. Quando adquirido um equipamento, o mesmo possui seus canais de leitura, ou seja, os fotomultiplicadores, instalados fisicamente para atender as análises. No caso da adição de um canal de leitura físico, o mesmo deverá ser instalado em uma posição vazia do equipamento, pois caso o contrário, se instalado entre fotomultiplicadores já existentes, a leitura dos resultados poderá estar comprometida. Além disso, o projeto do equipamento pode ser apenas para uma análise de uma liga metálica, por exemplo, impossibilitar a utilização uma amostra de ferro, por exemplo, em um aparelho próprio para analisar ligas de alumínio. Para o levantamento as curvas de calibração são necessárias a aquisição de padrões que serão utilizados para o levantamento de novas curvas e ajuste das mesmas. Em alguns casos podem ser criadas novas curvas de trabalho, de acordo com a necessidade trabalho da rotina da companhia que o adquiriu. Nesse caso, os padrões adquiridos para o levantamento das curvas deverão ter alta precisão e exatidão nos resultados e devem ser utilizados de forma adequada melhoram o desempenho do equipamento. Utilizam-se para atender esses requisitos, Materiais de Referência por Certificado (MRC) que são materiais de referência com certificados que possuem os valores químicos e seus desvios, bem como suas incertezas dentro de um intervalo de confiança (MBH, 2008). No entanto, as interferências para a leitura das informações poderão atrapalhar no resultado final, citando-se, por exemplo, os efeitos de matriz que é a totalidade das propriedades que poderão afetar os resultados, tais como elementos presentes, estrutura, histórico metalúrgico, distribuição do material, alterando para mais ou para menos o resultado das análises de cada elemento presente na amostra. Outro efeito são os interelementos, pois as alterações das concentrações em alguns elementos, sendo necessária a utilização por determinações empíricas para encontrar os efeitos interelementais para correção (Slickers, 1993). Para a análise de uma amostra, alguns valores poderão estar fora do certificado e por isso há a necessidade de correção utilizando softwares interligados ao equipamento que apresentam modelos matemáticos para a correção das curvas de calibração. Nesse caso, fatores aditivos e/ou multiplicativos na sensibilidade da análise do espectrômetro, poderá trazer desvios nas curvas em escala linear. Nesse caso, são utilizadas amostras de re-calibração (Setting-up Samples, SUS) para os ajustes. Para isso, as amostras de re-calibração deverão obedecer aos seguintes critérios:

- Ter um número elevado de elementos, permitindo o equilíbrio da solução;
- Os valores onde o desvio quadrático médio (Root Square Deviation, RSD) sejam mínimos;
- As amostras deverão bem espessas e homogêneas, evitando precipitações e segregações e
- Deverão ser preparadas as superfícies para a queima com uso adequado de lixas.

Diante dessa peculiaridade, somando-se que a operação do equipamento é fácil, mesmo que a teoria seja bastante complexa, necessitando que o operador tenha um bom nível de escolaridade, além de ser barato, o espectrômetro de emissão óptica é bastante utilizado em indústrias metalúrgicas e de não ferrosos, atendendo principalmente aos mercados de peças automobilísticas, tubulações, chaparias, baterias, dentre outros, sendo o equipamento utilizado como controle da concentração da composição da matéria-prima, de forma a mesma, em algumas configurações de equipamentos deste porte, sofrem variações que possam prejudicar o meio produtivo, de forma existir a necessidade de ajustes e padronização do trabalho de validação. O objetivo desse trabalho é a validação da técnica de espectrometria por emissão óptica para análise química por ensaios não destrutivos, de forma a apresentar a sistemática de validação por meio de comparação dos resultados entre dois equipamentos de marcas concorrentes que são utilizados em uma empresa de peças automobilísticas, de forma a verificar se ambos os equipamentos não se diferem entre si em relação aos resultados obtidos.

2. Metodologia

Para o caso em discussão neste artigo, foram utilizados padrões de ferro fundido rastreáveis certificados pela Bicoovsky ANALYTICA Co.Ltd. (República Tcheca) e distribuído pela Breitlander Standard Company, Inc. (EUA), os quais apresentavam concentrações, em porcentagem peso, para os elementos carbono, silício, fósforo, enxofre e manganês. Durante um dia e meio de trabalho em uma empresa de fundição de peças para o setor automotivo, foram realizadas diversas queimas com alguns padrões certificados, escolhidos aleatoriamente nas mais variadas condições de trabalho em dois equipamentos concorrentes, obtendo-se desta forma os resultados das análises para os elementos químicos já citados. Partindo desses resultados, consultando documentos de orientação de validação de ensaios químicos e relatórios de ensaios interlaboratoriais e a ISO 17025:2005, foram realizadas as verificações para validação do método de análise, de acordo com as condições dos em de que foram feitas as análises e a partir dos testes de validação, foi possível concluir a variabilidade dos resultados para os dois equipamentos, bem como verificar se os testes de desempenho dos resultados foram válidos, além de serem apresentadas sugestões para melhoria do processo de validação.

3. Resultados

A tabela 1 apresenta a relação de padrões certificados utilizados nos equipamentos, com seus respectivos valores de concentração em porcentagem em peso e desvios. Tabela 1- Valores percentuais das concentrações dos elementos químicos nos padrões certificados de ferro fundido

Amostra / Elemento	C	Mn	Si	P	S
243	2,23 ± 0,026	0,385 ± 0,070	2,44 ± 0,020	0,162 ± 0,0054	0,085 ± 0,0016
244	2,60 ± 0,017	0,665 ± 0,008	2,11 ± 0,024	0,024 ± 0,0015	0,019 ± 0,0015
245	2,78 ± 0,028	1,360 ± 0,006	1,60 ± 0,017	0,40 ± 0,008	0,049 ± 0,0018
246	2,82 ± 0,028	0,302 ± 0,008	0,62 ± 0,016	0,60 ± 0,006	0,022 ± 0,0024
249	3,75 ± 0,025	0,127 ± 0,015	0,34 ± 0,016	0,25 ± 0,009	0,008 ± 0,0011
243 A	2,31 ± 0,026	0,424 ± 0,007	2,41 ± 0,020	0,175 ± 0,054	0,082 ± 0,0016
245 A	2,93 ± 0,028	1,39 ± 0,006	1,59 ± 0,017	0,42 ± 0,08	0,039 ± 0,0018
248 A	3,42 ± 0,018	0,218 ± 0,0038	1,75 ± 0,028	0,051 ± 0,0014	0,039 ± 0,0018
249 A	4,08 ± 0,025	0,199 ± 0,0026	0,91 ± 0,020	0,26 ± 0,009	0,013 ± 0,0013

É notado nesta tabela que os valores e as incertezas são considerados pequenos, pois os mesmos foram computados de acordo com a lei da adição de erros que tem no valor final contribuído pelos desvios padrão aceitáveis pelos laboratórios envolvidos na análise e certificação dos padrões certificados, validação do erro residual sistemático quando o erro estimado por outros métodos de análise química da certificação (como análise gravimétrica, plasma, eletroquímica, absorção atômica, etc) eram iguais a zero, desvio padrão em regiões não homogêneas nas amostras, além do erro de arredondamento, isto é, 25% dos cálculos significativos realizados. Na tabela 2 são apresentados os resultados obtidos em alguns padrões utilizados em ambos os equipamentos.

Tabela 2 – Resultados obtidos após a queima de alguns padrões no equipamento da marca X

Amostra / Elemento	C	Si	Mn	P	S
244	2,64	2,08	0,66	0,020	NA
246	2,89	0,60	0,26	0,694	0,011
243 A	2,37	2,37	0,41	0,168	NA
245 A	3,00	1,58	1,31	0,48	NA
248 A	3,48	1,71	0,22	0,052	NA
249 A	3,95	0,89	0,20	0,30	0,053

NA = Não Analisado

Na figura 3 é possível verificar a linearidade (DOQ-CGCRE-008, INMETRO, 2008; PPA C 0 OES / XRF, 2007) entre os resultados obtidos e o dos padrões certificados, para cada um dos elementos, exceto para o enxofre, para o equipamento X.

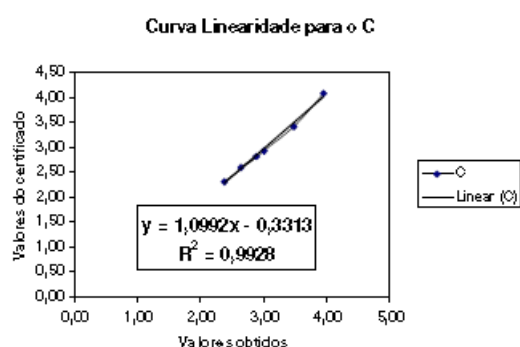


Fig.3a

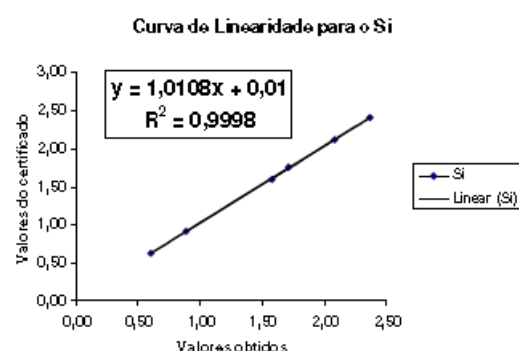


Fig.3b

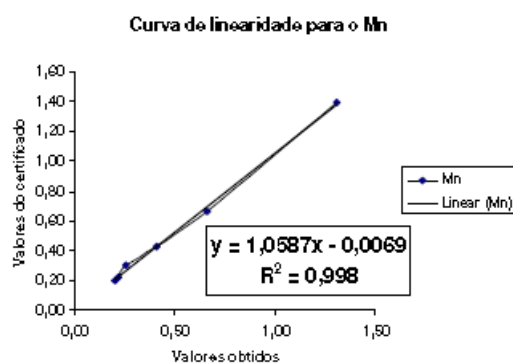


Fig.3c

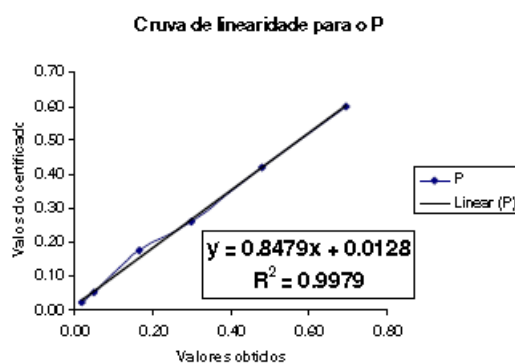


Fig.3d

Figuras 3 – Curvas de linearidade dos elementos C, Mn, Si e P para o equipamento X

Para as amostras analisadas no equipamento Y, a tabela 3 apresenta os valores de concentrações dos elementos, incluindo-se a análise de enxofre.

Tabela 3 – Resultados obtidos após a queima de alguns padrões no equipamento da marca Y

Amostra / Elemento	C	Si	Mn	P	S
243	2,29	2,37	0,46	0,148	0,087
244	2,50	2,09	0,74	0,018	0,019
245	2,92	1,38	1,55	0,403	0,038
246	2,77	0,53	0,32	0,60	0,016
249 A	4,10	0,93	0,20	0,268	0,015

Da mesma forma que fora feita para os resultados dos elementos químicos do equipamento X, a figura 4 é apresentada o comportamento de linearidade dos resultados químicos para o equipamento Y. Avaliou-se em relação aos gráficos apresentados para ambos os equipamentos a linearidade dos pontos sobre cada curva por elemento analisado pela a determinação do resíduo entre o valor medido e o valor calculado. O cálculo do resíduo é realizado a partir do cálculo de t. Caso o t calculado for inferior ou igual ao valor de t unilateral para (n-1) graus de liberdade, considera-se que o ponto está dentro da curva (DOQ-CGCRE-008, INMETRO, 2008).

A determinação do t do resíduo é realizada da seguinte forma

$$t_{\text{calculado}} = \frac{\text{resíduo}}{s_r / \sqrt{n}}$$

onde

$$\text{resíduo} = |X_{\text{medido}} - X_{\text{calculado}}|$$

s_r = desvio padrão dos resíduos

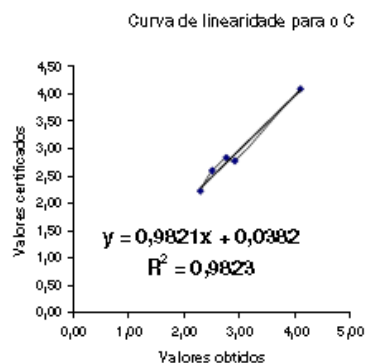
n = número de pontos

Seguem-se os resultados da determinação do resíduo para cada pontos nas curvas dos elementos analisados para o equipamento X e que foram comparados para (n-1) graus de liberdade e $n = 6$, para um intervalo de confiança de 99% (Tabela 4).

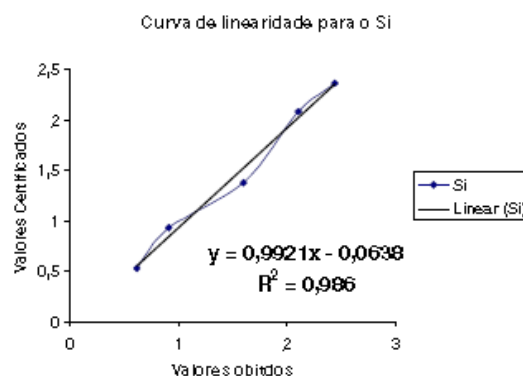
Tabela 4 – Resultados dos valores de resíduos dos pontos pertencentes à análise dos elementos químicos no equipamento X

Amostra / Elemento	C	Si	Mn	P
244	3,201	6,068	0,0780	0,261
246	5,602	4,045	0,1560	0,065
243A	4,802	8,090	3,2750	0,457
245A	5,602	2,023	1,0917	2,613
248A	4,802	8,090	0,3899	3,920
249A	10,405	4,045	6,2381	6,141
s_r	0,0306	0,0121	0,0314	0,0375

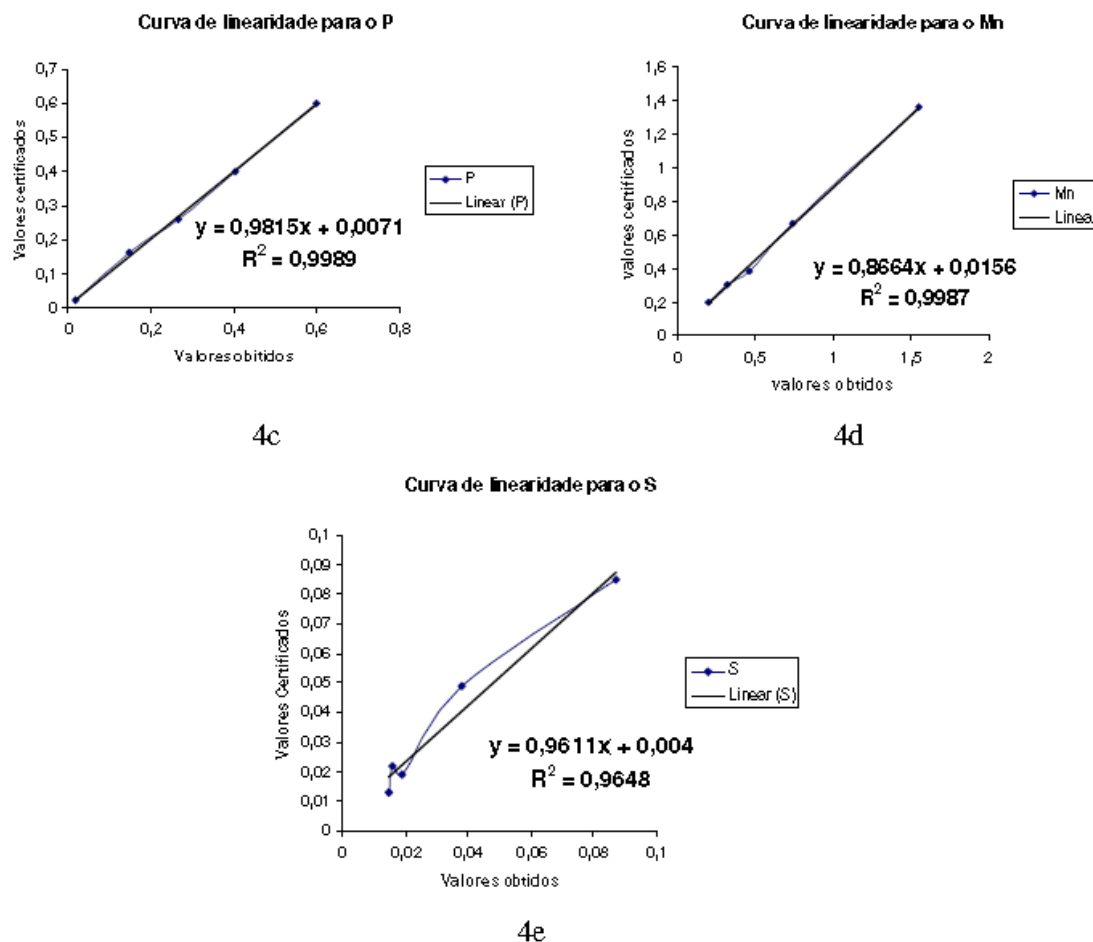
O valor calculado para o teste unilateral ($n-1 = 5, \alpha = 0,01$) foi de 3,365 (DEVORE, 2006)



4a



4b



Figuras 4 – Curvas de linearidade dos elementos C, Mn, Si, P e S para o equipamento Y.

Seguem-se os resultados da determinação do resíduo para cada pontos nas curvas dos elementos analisados para o equipamento Y que foram comparados para (n-1) graus de liberdade, n = 5 e para um intervalo de confiança de 99% (Tabela 5).

Tabela 5 – Resultados dos valores de resíduos dos pontos pertencentes à análise dos elementos químicos no equipamento Y.

Amostra / Elemento	C	Si	Mn	P	S
243	2,873	2,453	0,03022	2,825	1,021
244	4,789	0,5451	0,544	6,591	3,062
245	2,395	5,997	2,267	3,766	0,000
246	6,705	0,5451	2,267	1,412	5,613
249 A	0,958	1,908	5,742	0,000	1,021
s_r	0,047	0,00438	0,0740	0,00531	0,00438

O valor calculado para o teste unilateral ($n - 1 = 4, \alpha = 0,01$) foi de 3,747 (DEVORE, 2006).

Para ambos os equipamentos, foram calculados também o erro (DOQ-CGCRE-008, INMETRO, 2008; PPA C 0 OES / XRF, 2007), de acordo com a seguinte expressão:

$$\text{erro}(\%) = \left(\frac{X_{\text{calculado}} - X_{\text{certificado}}}{X_{\text{certificado}}} \right) \times 100$$

onde $X_{\text{calculado}}$ é o valor obtido pela queima das amostras e $X_{\text{certificado}}$ é o valor encontrado no certificado.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados do cálculo das amostras certificadas entre os valores obtidos pelo equipamento X e os certificados.

Tabela 6 – Valores absolutos dos erros calculados para as amostras analisadas para o equipamento X

Amostra	Equipamento X			
	C	Si	Mn	P
	Erro relativo			
244	1,54%	1,42%	0,752%	16,67%
246	2,48%	3,23%	13,91%	15,67%
243A	2,60%	1,66%	3,30%	4,00%
245A	2,39%	0,63%	5,76%	14,29%
248A	1,75%	2,29%	0,92%	1,96%
249A	3,19%	2,20%	0,50%	15,38%

Na Tabela 7 são apresentados os resultados do cálculo das amostras certificadas entre os valores obtidos pelo equipamento Y e os certificados.

Tabela 7 – Valores absolutos dos erros calculados para as amostras analisadas para o equipamento Y

Amostra	Equipamento Y				
	C	Si	Mn	P	S
	Erro relativo				
243	2,69%	2,87%	19,48%	8,64%	0,00%
244	3,85%	0,95%	11,28%	25,00%	0,00%
245	5,04%	13,75%	13,97%	0,75%	22,45%
246	1,77%	14,52%	5,96%	0,00%	27,27%
249A	0,49%	2,20%	0,50%	3,08%	15,38%

Outro teste a ser realizado foi o teste do índice Z (Z score) de forma a avaliar o desempenho dos resultados dados pelos equipamentos (DOQ-CGCRE-008, INMETRO, 2008; PPA C 0 OES / XRF, 2007), conforme a equação abaixo:

$$Z = \frac{(X_v - X_{\text{lab}})}{s}$$

onde:

X_{lab} : valor obtido pelo laboratório

X_V : valor aceito como verdadeiro (valor do MRC)

s: unidade de desvio (incerteza do MRC)

A partir dessa expressão, pode-se avaliar pela seguinte escala de pontuação a ser utilizada para ambos os equipamentos para critério de avaliação de desempenho (Tabelas 8 e 9):

$|Z| \leq 2$ = satisfatório

$2 < |Z| \leq 3$ = questionável

$|Z| > 3$ = insatisfatório

Tabela 8 – Resultados do teste Z índice para avaliação do laboratório em relação ao equipamento X

Amostra / Elemento	C	Resultado	Si	Resultado
244	2,35	QUESTIONÁVEL	1,25	SATISFATÓRIO
246	2,50	QUESTIONÁVEL	1,25	SATISFATÓRIO
243A	2,31	QUESTIONÁVEL	2,00	SATISFATÓRIO
245A	2,50	QUESTIONÁVEL	0,59	SATISFATÓRIO
248A	3,33	INSATISFATÓRIO	1,43	SATISFATÓRIO
249A	5,20	INSATISFATÓRIO	1,00	SATISFATÓRIO
Amostra / Elemento	Mn	Resultado	P	Resultado
244	0,63	SATISFATÓRIO	2,7	QUESTIONÁVEL
246	5,25	INSATISFATÓRIO	15,7	INSATISFATÓRIO
243A	2,00	SATISFATÓRIO	1,3	SATISFATÓRIO
245A	13,3	INSATISFATÓRIO	7,5	INSATISFATÓRIO
248A	0,53	SATISFATÓRIO	0,7	SATISFATÓRIO
249A	0,39	SATISFATÓRIO	4,4	INSATISFATÓRIO

Tabela 9 – Resultados do teste Z índice para avaliação do laboratório em relação ao equipamento Y

Amostra / Elemento	C	Resultado	Si	Resultado	Mn	Resultado
243	2,31	QUESTIONÁVEL	3,50	INSATISFATÓRIO	10,714	INSATISFATÓRIO
244	5,88	INSATISFATÓRIO	0,83	SATISFATÓRIO	9,259	INSATISFATÓRIO
245	5,00	INSATISFATÓRIO	12,94	INSATISFATÓRIO	11,176	INSATISFATÓRIO
246	1,79	SATISFATÓRIO	5,63	INSATISFATÓRIO	1,125	SATISFATÓRIO
249A	0,80	SATISFATÓRIO	1,00	SATISFATÓRIO	0,385	SATISFATÓRIO
Amostra / Elemento	P	Resultado	S	Resultado		
243	2,59	QUESTIONÁVEL	0,00	SATISFATÓRIO		
244	4,00	INSATISFATÓRIO	0,00	SATISFATÓRIO		
245	0,38	SATISFATÓRIO	6,11	INSATISFATÓRIO		
246	0,00	SATISFATÓRIO	2,50	QUESTIONÁVEL		
249A	0,89	SATISFATÓRIO	1,54	SATISFATÓRIO		

8. Discussão dos Resultados

Em todas as curvas para a avaliação da linearidade, o indicativo a ser considerado adequadamente como a equação da reta como modelo matemático a ser utilizado como foi o coeficiente de correlação, R^2 , em que os valores são superiores a 0,90 (DOQ-CGCRE-008, INMETRO, 2008). No entanto, comparando-se os valores de R^2 entre os equipamentos, o equipamento X apresenta um valor do coeficiente de correlação para e Si superiores ao equipamento Y. No entanto, para as análises de Mn e P, não foram apresentadas diferenças significativas.

Além disso, a análise de S, mesmo sendo permissível para o equipamento Y, o valor de R^2 é bastante baixo comparada com os outros. Nos valores de resíduo calculados foram mostrados que os pontos nos gráficos de linearidade de C e Si e S para o equipamento Y tiveram mais pontos pertencentes às suas curvas e foram considerados lineares. (DOQ-CGCRE-008, INMETRO, 2008). Na determinação dos erros, grandes variações foram percebidas nos valores de P para o equipamento X e Mn e S para o equipamento Y. Indica-se para os elevados valores percentuais de erro obtidos que ajustes para ambos os equipamentos são necessários, pois os resultados foram obtidos durante uma jornada e meia de trabalho, em eventos independentes e ações de rotina, tais como correções das curvas e re-calibração, bem como a insuficiência no número de queimas para alguns padrões certificados, evidenciado pela ausência dos valores de desvios padrão nos resultados obtidos, impossibilitando uma melhor coleta de dados. O equipamento X apresentou valores de erro inferiores aos do equipamento Y, ou seja, esse equipamento apresenta uma melhor exatidão. Para o teste Z, os houve uma distinção para análise dos resultados: para o C, o equipamento Y apresentou resultados mais satisfatórios do que o equipamento X, no entanto para o Si, o equipamento X teve seus resultados bem melhor aceitos que o Y. Na análise dos resultados de Mn, o equipamento X obteve resultados muito melhores que o Y, diferentemente para o P, para qual o desempenho foi invertido. Notou-se que, mesmo um aparelho não indicado para análise de enxofre (Slickers, 1993), o equipamento Y apresentou resultados muito bons. Uma interligação entre o cálculo de erro e o Z teste foi que as amostras que apresentaram maiores valores de erro tiveram seus resultados questionáveis ou insatisfatórios, influenciando diretamente no desempenho dos equipamentos. Isso se tornou mais evidente na análise dos resultados de Mn e P para o equipamento Y, em que erros superiores a 19% contribuíram de forma negativa para o desempenho do equipamento. Outros fatores que influenciaram nos testes realizados foram os valores bastante estreitos dos desvios-padrão, o que para o julgamento no desempenho dos equipamentos para a análise dos cinco elementos foram de grande influência, bem como as amostras de ferro fundido, pois as profundidades de amostras homogêneas são bastante limitadas e os efeitos de interferência de matriz entre os elementos ser bastante sensível (Slickers, 1993). Algumas sugestões para melhoria de validação do método seriam a aquisição de dados e tratamento dos mesmos antes e depois da re-calibração, de forma a compará-los e identificar possíveis desvios, assim como realizar, de forma periódica, as manutenções preventivas dos equipamentos, realizando procedimentos confiáveis de trabalho, de forma a garantir o melhor funcionamento dos equipamentos.

9. Conclusões

A técnica de espectrometria de emissão óptica por centelhamento é uma das técnicas analíticas largamente utilizadas. Depois de realizados testes de validação para as amostras as quais foram analisados as concentrações de carbono, silício, manganês, fósforo e enxofre, foram notados que os resultados para as amostras com variações de concentrações para os cinco elementos apresentaram uma boa resposta para o ajuste linear, assim como para elementos de baixa concentração, os erros relativos foram altos, influenciando negativamente no desempenho do equipamento.

Conclui-se que neste trabalho após análise dos dados gerados, que o equipamento X apresenta um melhor desempenho em relação ao equipamento Y, pois mantiveram em seus resultados bons níveis de aceitação. No entanto, sua limitação foi à impossibilidade de não analisar as concentrações de enxofre.

10. Agradecimentos

Os autores agradecem a Shimadzu do Brasil por ceder os dados para utilização desse trabalho.

11. Referências

Slickers, K. "Automatic Atomic-Emission-Spectroscopy", 1993, Brühlsche Universitätsdruckerei (English Version), Germany, pp.02-38. ABNT ISO/IEC 17025, 2005

" Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração", ABNT, São Paulo, Brasil, p 34

DOQ-CGCRE-008, 2003, "Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos", rev 01, , disponível em www.inmetro.gov.br, 36p

PPA C 0 OES/XRF, 2007, "Programa de proficiência em aços", Relatório Técnico n.92505- 205, IPT-LRMI, 46p.

Shimadzu do Brasil, www.shimadzu.com.br, acessado em 01/08/2008; MBH Analytical Ltd. www.mbh.co.uk, acessado em 01/08/2008