

**CST No 1 BF COAL INJECTION AND BURDEN DISTRIBUTION  
CONTROL EVOLUTION. (1)**

CRISTIANO ALFREDO KLEIN (2)  
JORGE LUIZ RIBEIRO DE OLIVEIRA (3)  
FERNANDO KAORU FUJIHARA (4)  
FÁBIO DUMMER SILVA (4)

**ABSTRACT**

This paper shows the experience on burden distribution control with coal injection and its influence on operational performance at CST's no. 1 Blast Furnace.

Some operational parameters and quality control and policy changes done to keep the operational stability and the elongation of BF campaign are shown.

Key Word : Blast Furnace, Burden distribution, coal injection.

(2) Blast Furnace Manager - CST

(3) Blast Furnace Assistant Manager - CST

(4) Blast Furnace Specialist - CST

**ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS  
INSTRUMENTAL APLICADA AO ESTUDO DA  
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA  
CERTIFICADOS DE AÇO<sup>(1)</sup>**

Edson Gonçalves Moreira<sup>(2)</sup>  
Marina Beatriz Agostini Vasconcellos<sup>(3)</sup>  
Mitiko Saiki<sup>(4)</sup>  
Célia Yamashita<sup>(5)</sup>

**RESUMO**

A análise por ativação com nêutrons instrumental, AANI, consiste em tornar radioativos isótopos dos elementos a serem determinados por meio da captura de nêutrons e, em seguida, medir a atividade dos radioisótopos formados, geralmente em espectrômetros de raios gama. A grande vantagem da AANI é a possibilidade de análise simultânea de grande número de elementos, sem necessidade de dissolução da amostra. A determinação da concentração é realizada com sensibilidade, precisão e exatidão elevadas para a maioria dos elementos, tanto para elementos traço como para os constituintes menores e principais, fazendo da AANI um método promissor no estudo da composição química de metais e materiais de interesse metalúrgico, em particular o aço.

O objetivo deste trabalho foi utilizar a AANI na determinação dos elementos As, Co, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, V e W em amostras de materiais de referência certificados de aço. A precisão e exatidão obtidas foram inferiores a 10% para a maioria dos elementos, comprovando a viabilidade da utilização da técnica na certificação de novos materiais de referência.

Palavras-chave: aço - materiais de referência - análise por ativação com nêutrons

<sup>(1)</sup> Trabalho a ser apresentado no XXX Seminário de Redução de Minério de Ferro - XIV Seminário de Controle Químico em Metalurgia - X Seminário de Carboquímicos - Belo Horizonte - MG - Brasil - 29 de novembro a 01 de dezembro de 1999.

<sup>(2-4)</sup> Pesquisador - Supervisão de Radioquímica, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP

<sup>(5)</sup> Pesquisador - Agrupamento de Materiais de Referência, Divisão de Química, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT

## 1. INTRODUÇÃO

Para a utilização tecnológica do aço, é fundamental o conhecimento de sua composição química, uma vez que alterações nos teores dos diferentes elementos causam mudanças nas fases ou constituintes em equilíbrio. De maneira geral, propriedades mecânicas (dureza, ductilidade, tenacidade, resistência à fadiga), resistência à corrosão, capacidade de receber polimento, temperabilidade e outras são bastante sensíveis a alterações na composição química [1].

A utilização de materiais de referência certificados, MRC, garante o controle sobre a técnica analítica utilizada na determinação dos constituintes de aços, de maneira que a rastreabilidade do processo esteja garantida [2]. A aplicação de testes intercomparativos, utilizando diferentes técnicas analíticas por diversos laboratórios é uma das abordagens utilizadas na certificação de materiais de referência [3].

A análise por ativação com nêutrons instrumental, AANI, é uma técnica bastante apropriada para o processo de certificação de materiais de referência de diversas naturezas, inclusive o aço, e no estudo de materiais de alta pureza pois permite determinar muitos elementos com alta sensibilidade, precisão e exatidão sem a necessidade de dissolução da amostra [4]. Além disso, nos casos em que os resultados obtidos por técnicas convencionais não são concordantes, a AANI é reconhecida como método de referência.

O objetivo deste trabalho foi a determinação dos elementos As, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, V e W em amostras de MRC de aço pelo método de AANI. Na seção seguinte é feita uma pequena introdução sobre AANI e de suas potencialidades.

### 1.1. Análise por ativação com nêutrons

A análise por ativação com nêutrons, AAN, baseia-se no bombardeamento de um dado material com nêutrons, seguido da medição da radioatividade induzida. Em geral a irradiação é feita com nêutrons térmicos e a radioatividade é medida por espectrometria dos raios gama emitidos por cada radionuclídeo. Em alguns casos, a medição pode ser feita com as radioatividades alfa ou beta produzidas. Trata-se de uma técnica analítica sensível, útil para análises multielementares quali e quantitativa dos elementos principais, dos elementos menores e de elementos traço em amostras dos mais variados campos de aplicação [5].

Para efetuar a análise, necessita-se de uma fonte de nêutrons, equipamentos para detecção de raios gama e um conhecimento detalhado das reações que ocorrem quando nêutrons interagem com os núcleos alvo.

Apesar de existirem vários tipos de fontes de nêutrons (reatores, aceleradores, emissores de nêutrons radioisotópicos), os fluxos de nêutrons elevados dos reatores nucleares, obtidos a partir da fissão do urânio, oferecem maior sensibilidade para a maioria dos elementos.

Os nêutrons dos reatores se distribuem em uma faixa ampla de energia e podem ser divididos em nêutrons térmicos (energia abaixo de 0,5 eV), nêutrons epitérmicos (0,5 eV a 0,5 MeV) e nêutrons rápidos (energia maior que 0,5 MeV). Os nêutrons térmicos estão em equilíbrio térmico com os átomos do moderador do reator e apresentam velocidade mais provável de 2200 m/s. Na maioria das posições de irradiação dos reatores, 90-95% dos nêutrons que bombardeiam as amostras são térmicos [6].

Os nêutrons epitérmicos, parcialmente moderados, representam 2% dos nêutrons nas posições típicas de irradiação em um reator. Podem ser utilizados na AAN com o uso de filtros de Cd ou B que permitem a passagem apenas dos nêutrons de energia superior a 0,5 MeV.

A componente rápida do espectro de nêutrons, consiste dos nêutrons de fissão primários e perfaz 5% dos nêutrons nas posições típicas de irradiação. Os nêutrons rápidos contribuem muito pouco para as reações típicas de AAN,  $(n,\gamma)$ , mas incluem reações nucleares onde prevalecem a ejeção de uma ou mais partículas nucleares  $(n,p)$ ,  $(n,n')$  e  $(n,2p)$ . Também é possível utilizar os nêutrons rápidos na AAN.

A Figura 1 ilustra a sequência de eventos que ocorrem no tipo mais comum de reação nuclear utilizado em AAN, a captura de nêutrons, ou reação  $(n,\gamma)$ . Quando um nêutron interage com o núcleo alvo por uma colisão inelástica, forma-se um núcleo composto em um estado excitado. O núcleo composto decai quase instantaneamente para uma configuração mais estável, com a emissão de um ou mais raios gama "prontos" característicos. Em muitos casos, esta nova configuração fornece um núcleo radioativo que também decai pela emissão de um ou mais raios gama retardados característicos, mas em velocidades bem mais baixas e com meia-vidas únicas de cada núcleo radioativo. Dependendo da espécie radioativa, as meia-vidas podem variar de frações de segundo a muitos anos [4].

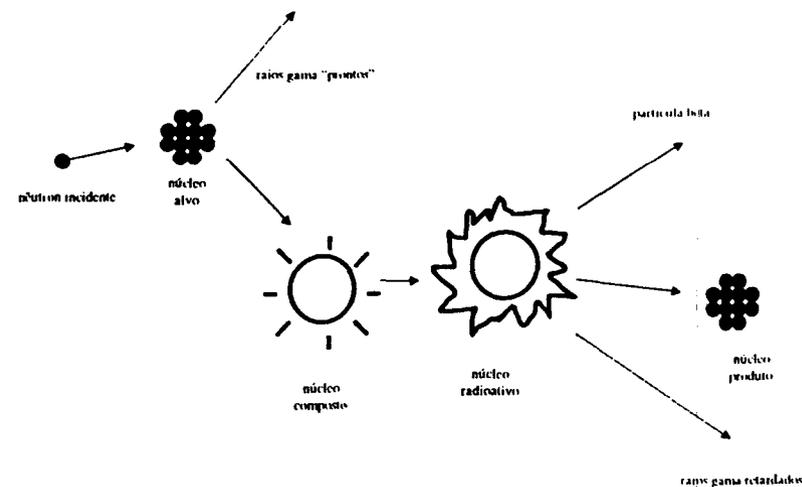


Figura 1. Diagrama que ilustra o processo de captura radiativa por um núcleo alvo, seguida de emissão gama.

Assim, a AAN pode pertencer a uma das categorias: AAN de raios gama "prontos", na qual a medição se dá durante a irradiação ou AAN de raios gama retardados, na qual a medição é feita após determinado período de decaimento. Este último tipo é o mais comum e em geral o termo AAN é empregado para este tipo de análise. A AAN de raios gama "prontos" é menos sensível que a AAN de raios gama retardados, e tem aplicação para elementos com elevada seção de choque para captura de nêutrons (B, Cd, Sm e Gd); elementos que decaem muito rapidamente para serem medidos por AAN de nêutrons retardados; elementos que produzem apenas isótopos estáveis ou para elementos com intensidades de decaimento de raios gama fracas.

A instrumentação usada na medição dos raios gama emitidos pelas amostras radioativas consiste de um detector semiconductor, eletrônica associada e um analisador multi-canal. A maioria dos laboratórios de AAN utiliza detectores de germânio hiperpuro. Este detector opera à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), ao se montar o cristal de germânio sobre um criostato a vácuo, conectado termicamente por um tubo de cobre, o "dedo frio". O tipo mais comum de detector de germânio hiperpuro é o detector coaxial, que é usado para medir raios gama de energias aproximadamente de 60 keV a 3000 keV.

A sensibilidade disponível por AAN depende dos parâmetros de irradiação, (por exemplo, fluxo de nêutrons, tempos de irradiação e decaimento); condições de medição (tempo de medição e eficiência do detector); parâmetros nucleares dos elementos em estudo (abundância isotópica, seção de choque para nêutrons, meia-vidas e abundância de raios gama).

Geralmente é possível medir grande número de elementos simultaneamente na maioria das amostras sem nenhum processo químico. A aplicação de procedimentos puramente instrumentais é chamada de análise por ativação com nêutrons instrumental, AANI.

Usualmente a amostra desconhecida é pesada e irradiada juntamente com um material de concentração conhecida do elemento a ser determinado, o padrão c, após determinado período de tempo, a intensidade e energia dos picos de raios gama são medidos. A comparação entre as atividades específicas induzidas nos padrões e nas amostras desconhecidas é a base para o cálculo da concentração do elemento na amostra.

A AANI é considerada uma técnica não destrutiva no sentido de que não há tratamento químico da amostra. A integridade física da amostra pode, no entanto, ser alterada por danos causados pela radiação ou pela presença de radioatividade induzida de radioisótopos de meia-vida longa.

Se eventualmente forem necessárias separações químicas, após a irradiação para remover interferências ou concentrar radioisótopos de interesse, a técnica é denominada análise por ativação com nêutrons radioquímica, AANR.

Uma vez que as manipulações de amostra são feitas após a irradiação, quaisquer elementos nos reagentes, frascos de dissolução, equipamentos de separação, etc, não podem afetar a quantidade de radionuclídeos medida. De fato, muitas vezes adiciona-se um carregador à amostra, certa quantidade do elemento de interesse não irradiado, para evitar o trabalho com soluções muito diluídas. Em geral, as separações radioquímicas são realizadas por cromatografia de troca iônica, extração com solvente, destilação, precipitação ou eletrodeposição.

A principal vantagem da AAN é a possibilidade de se efetuar a versão instrumental, até mesmo para análises multi-elementares. Neste caso, efeitos de branco, contaminação, perdas ou rendimento, preocupações constantes para outras técnicas são negligenciáveis. Além disso,

é possível utilizar pequenas massas de amostra, em geral 50 a 200 mg. A sensibilidade é frequentemente ao nível de ultra traço (ng/g), o que pode ser estendido com o uso de separações radioquímicas. Ainda assim, não impede a determinação de quantidades elevadas dos elementos. Por ser um método baseado nas propriedades nucleares da amostra, os resultados independem da forma química do elemento. Este último aspecto pode ser considerado uma desvantagem, dependendo da aplicação esperada.

A principal desvantagem da AAN é a necessidade de uma fonte de nêutrons, em geral um reator nuclear, o que faz que os custos por análise sejam elevados. Além disso, outra desvantagem é que tempos muito longos são necessários para se completar a análise. Isto ocorre porque os radioisótopos apresentam emissões de raios gama com meia-vidas diferentes. Quando se mede os elementos de meia-vida longa, é necessário esperar que os radioisótopos de meia-vida curta decaiam para não causarem interferências, tornando os limites de detecção melhores. Finalmente, a técnica usual de AAN não é apropriada ao estudo dos elementos Pb, S, Cd, Si, P, O, H e N.

Quando tanto a amostra quanto o padrão são irradiados sob o mesmo fluxo de nêutrons e medidos com a mesma eficiência de detector, pode-se comparar as atividades induzidas na amostra e no padrão, de forma a determinar a concentração do elemento em estudo na amostra, uma vez que a quantidade de radioatividade emitida por um material é função do número de átomos alvo no material:

$$\frac{A_{0a}}{A_{0p}} = \frac{n_a}{n_p} \quad (1)$$

onde:  $A_0$  é a atividade induzida;

$n$  é o número de átomos do isótopo ativado no material;

os índices a e p designam respectivamente a amostra de concentração desconhecida e o padrão.

O número de átomos pode ser expresso por:

$$n = \frac{\alpha m N_A}{A} \quad (2)$$

onde:  $\alpha$  é a abundância isotópica;

$m$  é a massa do elemento no material;

$A$  é a massa atômica do radioisótopo;

$N_A$  é o número de Avogadro.

Desta forma, em termos de concentrações:

$$C_a = \frac{A_{0a}}{A_{0p}} \frac{M_p}{M_a} C_p \quad (3)$$

onde:  $M_p$  e  $M_a$  são a massa do padrão e da amostra respectivamente.

A vantagem de utilizar o método comparativo é que não é necessário conhecer com precisão e exatidão os diversos parâmetros envolvidos no processo.

A exatidão máxima é obtida controlando-se os diversos efeitos de segunda ordem que podem introduzir bias nos resultados e está usualmente no intervalo de 1 a 10% do valor apresentado. Uma vez que a ativação e o decaimento são processos estatísticos de Poisson, a precisão máxima no número de contagens é limitada por  $\sigma_N/N \sim 1/N^{1/2}$ . Isto impõe uma precisão limite no intervalo de 0,1% devido ao número de contagens normalmente obtidas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparação das amostras e padrões

Para a determinação da composição química dos MRC de aço pelo método de AANI comparativo, alíquotas de cada MRC foram irradiadas juntamente com padrões.

A lamina de aço foi pesada em balança analítica, em invólucros de polietileno lavados com HNO<sub>3</sub> diluído e água destilada, com massa de aproximadamente 50 mg.

Os padrões foram preparados pipetando-se alíquotas de soluções de concentração conhecida (soluções padrão certificadas ou preparadas a partir de metais e óxidos de elevado grau de pureza) em tiras de papel de filtro Whatman nº 40. Após secas, as tiras foram dobradas e colocadas em invólucros de polietileno de modo a manter a mesma geometria do invólucro das amostras de MRC.

### 2.2. Irradiação

Foram realizadas duas séries de irradiação, de acordo com a meia-vida dos radioisótopos a analisar. A Tabela 2.1 apresenta os radioisótopos que foram utilizados neste trabalho, bem como as respectivas energias de raios gama e meia-vidas. Para a determinação de Ni, foi utilizado o radioisótopo <sup>58</sup>Co, formado na reação <sup>58</sup>Ni (n,p) <sup>58</sup>Co [6].

Para a determinação dos elementos Mn e V, alíquotas dos MRC e padrões destes elementos foram irradiados por período de 30 s sob fluxo de nêutrons térmicos de 10<sup>12</sup> nêutrons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, na estação pneumática nº 4 do Reator Nuclear IEA-R1m.

Para a determinação simultânea dos elementos As, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni e W, as alíquotas de MRC foram irradiadas no reator, juntamente com os padrões por período de 30 min sob fluxo de irradiação de nêutrons térmicos de 10<sup>11</sup> n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Foram utilizadas as alíquotas da irradiação curta nesta segunda irradiação.

#### 2.2.1. Irradiações curtas

Os elementos a serem determinados na irradiação na estação pneumática nº 4, Mn e V, foram medidos imediatamente após a irradiação, sendo os padrões medidos por 5 min e as amostras por 20 min.

Tabela 2.1 Radioisótopos utilizados neste trabalho.

Irradiação	Energia (keV)	Radioisótopo	Meia-vida
curta - 30 s	846,76	<sup>56</sup> Mn	2,58 h
	1810,72	<sup>56</sup> Mn	2,58 h
	1434,08	<sup>52</sup> V	3,75 min
longa - 30 min (1ª medição)	72,00	<sup>187</sup> W	23,9 h
	140,22	<sup>99</sup> Mo	65,9 h
	559,10	<sup>76</sup> As	26,32 h
	1345,77	<sup>64</sup> Cu	12,7 h
longa - 30 min (2ª medição)	320,08	<sup>51</sup> Cr	27,7 dias
	810,77	<sup>58</sup> Co	70,8 dias
	1773,24	<sup>60</sup> Co	5,3 anos
	1332,50	<sup>60</sup> Co	5,3 anos

#### 2.2.2. Irradiações longas

Neste caso, dois esquemas de medição foram seguidos, levando em conta a meia-vida dos elementos a serem determinados.

Para a detecção dos elementos As, Cu, Mo e W, a medição foi realizada 2 dias após o final da irradiação. Para os elementos Co, Cr e Ni, as amostras e padrões foram medidos após decaimento de 1 mês. As energias gama induzidas das amostras foram medidas por períodos de uma hora e a dos padrões por período de 30 min.

### 2.3. Determinação dos elementos

A medição das atividades gama induzidas durante a irradiação foi realizada usando-se detectores de germânio hiperpuro:

- Detector CANBERRA Modelo GX 2020, acoplado a sistema multicanal e eletrônica associada, também da marca CANBERRA.
- Detector Eurisy Modelos EGNC 25-190-R e eletrônica associada da mesma marca.

A concentração dos elementos foi calculada com o auxílio do programa ESPECTRO para as irradiações longas, utilizando-se a equação do método comparativo.

Para os elementos de irradiação curta, utilizou-se o programa PAKI na determinação das concentrações. Este programa também leva em conta o decaimento dos radioisótopos desde a irradiação, até o período de medição das radiações gama induzidas.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3.1 apresenta os valores de concentração para os MRC, conforme os certificados fornecidos pelos produtores destes materiais. Para os valores não apresentados, não há valor certificado disponível. Na Tabela 3.2 estão apresentados os valores de concentração obtidos pelo método de AANI neste trabalho, para os MRC. Observa-se que foram obtidos resultados mesmo para elementos sem certificação ou com valores apenas informativos. Os desvios padrão representam a repetibilidade do processo, isto é, o desvio padrão estatístico dos resultados médios obtidos para a população de  $n$  alíquotas.

Tabela 3.1. Valores certificados para os MRC utilizados neste trabalho\*.

MRC Código	IPT 22 1	IPT 24 2	NBS 442 3	NUS 447 4	BCS 464 5	BCS 466/1 6
Elemento	Concentração (%)					
As	-	-	-	-	0,003	0,017 ± 0,002
Co	-	0,045	0,13	-	0,054	-
Cr	16,21	17,84	16,1	23,72	25,75	-
Cu	0,050	0,039	0,11	0,19	-	-
Mn	0,804	1,50	2,88	0,23	0,77	0,698 ± 0,008
Mo	-	2,54	0,12	0,059	-	-
Ni	0,143	9,93	9,9	13,26	20,70	8,61 ± 0,04
V	-	-	0,032	(0,03)	-	0,029 ± 0,003
W	-	-	(0,08)	(0,06)	-	-

\* Entre parênteses: valores informativos

Tabela 3.2. Concentração ( $10^{-3}$  %) dos elementos nas amostras de MRC de aço obtidas no presente trabalho, pelo método de AANI\*.

Elemento	Material de Referência Certificado					
	1	2	3	4	5	6
As	3,69 ± 0,32	8,35 ± 0,31	7,56 ± 0,66	2,599 ± 0,092	2,82 ± 0,83	16,61 ± 0,67
Co	26,7 ± 1,4	41,8 ± 1,7	124,8 ± 3,9	98,3 ± 3,6	53,2 ± 1,1	15,9 ± 0,1
Cr*	15,44 ± 0,60	17,64 ± 0,76	15,34 ± 0,94	22,77 ± 0,94	25,08 ± 1,25	16,11 ± 0,35
Cu	48,5 ± 2,7	34,5 ± 3,1	102,2 ± 9,5	198,27 ± 0,22	27,65 ± 0,92	20,3 ± 2,5
Mn	767 ± 28	1367 ± 28	2584 ± 87	220,9 ± 6,3	785 ± 17	669 ± 11
Mo	7,5 ± 1,9	2610 ± 100	117,6 ± 9,3	48,7 ± 4,0	8,00 ± 0,83	1975 ± 45
Ni*	0,134 ± 0,017	10,20 ± 0,62	9,45 ± 0,47	13,44 ± 0,46	20,25 ± 0,55	8,65 ± 0,63
V	40,7 ± 7,0	47,8 ± 4,5	63,8 ± 2,8	52,3 ± 3,0	131,5 ± 8,2	38,2 ± 2,8
W	0,261 ± 0,036	0,651 ± 0,058	69,7 ± 5,6	53,8 ± 3,5	1,011 ± 0,085	2,028 ± 0,23

\* valores em porcentagem

A Tabela 3.3 apresenta o número de alíquotas analisadas para cada MRC bem como, o desvio padrão relativo,  $\sigma_r$  (%), e o erro relativo,  $E_r$  (%), para os resultados obtidos.

O desvio padrão relativo está relacionado à imprecisão dos resultados. Observa-se valores de  $\sigma_r$  inferiores a 10% para todos os MRC, exceto para os elementos V e W. Este resultado é coerente com a precisão esperada para a AANI [6].

Tabela 3.3. Desvio padrão relativo e erro relativo (%) obtidos no presente trabalho pelo método de AANI, para as concentrações dos elementos nas amostras de MRC de aço\*.

Elemento	1	2	3	4	5	6
As	n = 4 $\sigma_r = 8,7$ $E_r = -$	4 3,7	4 8,7	4 3,5	4 4,2	4 4,0
Co	8 5,1	8 4,1	8 3,1	6 3,6	8 2,2	2 0,9
Cr	4 3,9	4 4,3	4 5,7	4 4,1	4 5,0	4 2,2
Cu	4 5,5	2 9,1	3 9,2	3 1,1	2 9,2	4 12,2
Mn	4 3,6	4 2,0	4 3,4	4 2,9	4 2,2	4 1,7
Mo	4 25,3	4 3,9	4 7,9	4 8,3	4 10,4	4 2,3
Ni	4 12,5	4 6,1	4 5,0	4 3,4	3 2,7	4 7,3
V	4 17,2	4 9,3	4 4,4	4 5,8	4 6,2	4 7,3
W	3 13,8	3 15,3	4 8,0	4 6,5	4 8,4	4 1,1

\* n = número de resultados obtidos  
 $\sigma_r$  = desvio padrão relativo  
 $E_r$  = erro relativo

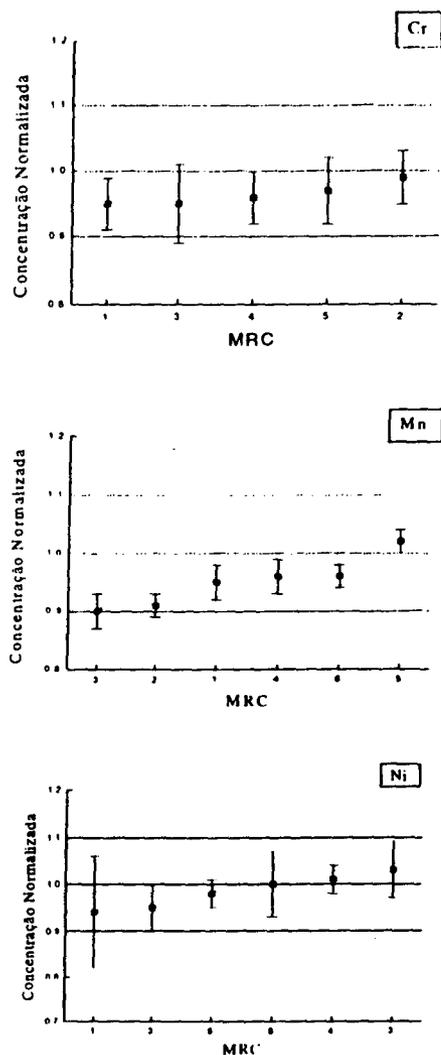


Figura 3.1. Concentração normalizada para alguns elementos obtidas neste trabalho por AANI.

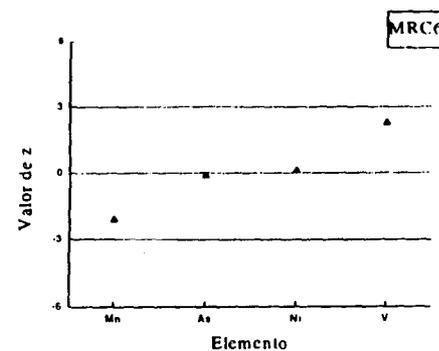


Figura 3.2 Valores de z obtidos neste trabalho para os elementos certificados do MRC 6.

Os valores obtidos para o  $E_r$  também ficaram abaixo de 10% para todos os MRC, exceto para V e W, comprovando a exatidão da AANI no estudo de materiais metálicos. No caso dos elementos V e W, algumas considerações podem ser feitas.

Para o elemento V, a determinação é realizada na irradiação curta e assim, como sua meia-vida é bem menor que a do Mn (3,75 min e 2,58 h, respectivamente), não é possível esperar que este elemento, que é bastante ativado na irradiação, decaia antes de fazer a medição do V. Com isso, a atividade elevada da amostra faz com que o processo de detecção seja afetado, diminuindo a precisão e a exatidão dos resultados. Possivelmente, este problema pode ser sanado com irradiação da amostra por um período menor.

No caso do W, ainda que o isótopo alvo tenha seção de choque para nêutrons térmicos considerável (38,7 barn), sua abundância isotópica não é muito alta (28,6%). Além disso, a energia dos raios gama determinados (72,00 keV) está numa região onde ocorrem interferências devida ao efeito Compton no espectro, diminuindo a exatidão dos resultados. Estes fatores, somam-se à pequena concentração relativa deste elemento, fazendo com que os resultados não tenham sido satisfatórios. É possível que o estudo do W com a utilização de outros picos do radioisótopo  $^{187}\text{W}$  possa aprimorar estes resultados.

A Figura 3.1 ilustra para alguns elementos os dados apresentados na Tabela 3.3, através da concentração normalizada, na qual a exatidão é medida pelo desvio do valor unitário e a precisão pela dispersão do valor. Observa-se que a maioria dos pontos se encontram dentro do limite estabelecido de 10% para a AANI (0,9 a 1,1).

A Figura 3.2 apresenta os valores de z para os elementos certificados no MRC 6. Os valores de z têm sido bastante utilizados pelas agências produtoras de materiais de referência, como a Agência Internacional de Energia Atômica, AIEA, para avaliação do desempenho de métodos analíticos em exercícios de intercomparação, onde [7]:

$$z = \frac{C_a - C_r}{(\sigma_a^2 + \sigma_r^2)^{1/2}} \quad (4)$$

$C_a$  é a concentração obtida para o MRC no laboratório de AANI;

$C_r$  é a concentração certificada ou valor de consenso;

$\sigma_a$  incerteza na análise;

$\sigma_r$  incerteza no valor certificado.

Foi possível calcular  $z$  apenas para o MRC 6 visto que este é o único MRC para o qual consta no certificado a incerteza para os valores de concentração dos elementos. Observa-se que os valores estão dentro do intervalo de  $\pm 3$ , esperado para a AANI [8], garantindo a adequação do método empregado.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostram que a técnica de AANI pode ser utilizada com sucesso tanto na certificação dos materiais de referência produzidos no IPT, como também na obtenção de valores para elementos de difícil determinação por outras técnicas em materiais de referência já certificados. Por outro lado, considera-se ainda necessário o aprimoramento da técnica para a determinação dos elementos V e W em aço na Supervisão de Radioquímica do IPEN/CNEN-SP. Conclui-se que a AANI é método promissor no estudo da composição química de amostras de aço, bem como de outros metais e materiais de interesse metalúrgico, sendo também possível a otimização do método para outros metais ainda não determinados.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chiaverini, V., Aços e ferros fundidos, Associação Brasileira de Metais, 5ª edição, São Paulo (1982).
- [2] Zeisler, R.; Becker, D. A; Gills, T. E., Certifying the chemical composition of biological materials - a case study, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 352, pág. 111-115 (1995).
- [3] Bièvre, P. de, SI-traceability of RM and reference measurements: from ignoring to realizing. Report of the Consultant's Meeting on Traceability of IAEA-AQCS Reference Materials to SI Units, IAEA, Vienna (1996).
- [4] Glascock, M. D., An overview of neutron activation analysis, [http://web.missouri.edu/~murrwuv/naa\\_over.htm](http://web.missouri.edu/~murrwuv/naa_over.htm).
- [5] Greenberg, R. R.; Fleming, R. F.; Zeisler, R., High sensitivity neutron activation analysis of environmental and biological standard reference materials, *Environm. International*, 10, pág. 129-136 (1984).
- [6] Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory, IAEA-TECDOC-564, Vienna (1990).
- [7] Bode, P., Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory, Tese de doutorado, Delft University of Technology (1996).

## INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS APPLIED TO THE CHEMICAL COMPOSITION INVESTIGATION OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS IN STEEL<sup>(1)</sup>

Edson Gonçalves Moreira<sup>(2)</sup>  
Marina Beatriz Agostini Vasconcellos<sup>(3)</sup>  
Mitiko Saiki<sup>(4)</sup>  
Célia Yamashita<sup>(5)</sup>

#### ABSTRACT

Instrumental neutron activation analysis, INAA, consists of making radioactive the isotopes of the element to be determined, by neutron capture, followed by the measurement of the induced radioactivity of the radioisotopes formed, usually by gamma ray spectrometry. The greatest advantage of INAA is the possibility of analysis of a great number of elements, without sample dissolution. Concentration determination is achieved with high sensitivity, precision and accuracy for most of the elements at trace level as well as for minor and major constituents, making INAA a promising method in the investigation of the chemical composition of metallic samples as steel and of metallurgical materials.

The purpose of this work is the determination of As, Co, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, V and W by INAA in samples of certified reference materials of steel. Precision and accuracy were inferior to 10% for most elements, showing the viability of using INAA to the analysis of steel certified reference materials.

Key words: steel - reference materials - neutron activation analysis

<sup>(1)</sup> Paper to be presented at the XXX Seminário de Redução de Minério de Ferro - XIV Seminário de Controle Químico em Metalurgia - X Seminário de Carboquímicos - Belo Horizonte - MG - Brazil - November, 29 to December 01, 1999.

<sup>(2-4)</sup> Researcher - Supervisão de Radioquímica, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP

<sup>(5)</sup> Researcher - Agrupamento de Materiais de Referência, Divisão de Química, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Seminário de Redução de Minério de Ferro (30.: 1999 : Belo Horizonte, MG).

XXX Seminário de redução de minério de ferro. XIV Seminário de controle químico em metalurgia e X Seminário de carboquímicos/ Supervisão : Divisão Técnica de Redução e Matérias Primas Siderúrgicas—São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1999.

I. Metalurgia química- Congressos 2. Redução (Metalurgia Congressos) I. Seminário de Controle Químico em Metalurgia (14.: 1999: Belo Horizonte, BH). II. Seminário de Carboquímicos (10.: 1999: Belo Horizonte, BH). III. Título. IV. Título : Seminário de Controle Químico em Metalurgia. V. Título: Seminário de Carboquímicos.

CDD - 669.1406  
- 669.906

#### Índices para Catálogo Sistemático:

1. Carboquímica : Congressos 669.906
2. Metalurgia química: Congressos 669.906
3. Minério de ferro : Redução : Metalurgia : Congressos 669.1406
4. Redução : Minério de ferro : Metalurgia : Congressos 669.1406



#### ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS

(Reconhecida de utilidade pública pelos Decretos n° 16.069 de 16/08/69 da Prefeitura de São Paulo, n° 38.694 de 06/07/61 do Governo de São Paulo e n° 55.011 de 17/11/64 do Governo Federal)

RUA ANTONIO COMPARATO, 218 - CEP 04605-030 - SÃO PAULO - SP  
TELEFONE: (011) 536-4333 - FAX: (011) 240-4273

Direitos exclusivos de publicação reservados à ABM. É indispensável a sua autorização escrita para qualquer reprodução deste trabalho, que deverá ser sempre mencionada expressamente. Esta publicação foi impressa mediante processo fotográfico, obtido diretamente dos originais fornecidos pelos autores, não sendo, a ABM, responsável pela eventual falha na qualidade dos mesmos.

As opiniões manifestadas não representam as da ABM, sendo de responsabilidade dos autores.

#### Produção Gráfica:

J.I. Comunicação  
Rua Camanducaia, 100 - Campo Belo  
Tel. (011) 530-5589/2953 - São Paulo - SP

#### Impresso por:

Édile Serviços Gráficos e Editora Ltda.  
Rua Águas Virtuosas, 987  
Tel. (011) 266-9890 - CEP 02532-000 - São Paulo - SP

ISBN 95-86778-21-4



# XXX SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

## XIV SEMINÁRIO DE CONTROLE QUÍMICO EM METALURGIA

### X SEMINÁRIO DE CARBOQUÍMICOS

29/11 A 01/12 DE 1999 - BELO HORIZONTE - MG

#### LOCAL

HOTEL BELO HORIZONTE OTHON PALACE  
Av. Afonso Pena, 1050 - Centro  
CEP 30130-003 - Belo Horizonte - MG  
Fone (31) 273-3844 / Fax (31) 212-2318  
e-mail: belohorizonte@othon.com.br

#### REALIZAÇÃO

ABM—Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais

#### ORGANIZAÇÃO

Coordenação de Eventos ABM

#### SUPERVISÃO

Divisão Técnica de Redução de Matérias-Primas Siderúrgicas - DIRMA

#### COORDENAÇÃO

Carlos José Soares - CST

#### COMISSÃO ORGANIZADORA

Célia Omine Iamashita - IPT  
Dárcio de Paula Sarchis - SEATRADE  
Fábio Mayrink Morais - ACESITA  
Francisco Carlos Gomes Maciel - CSN  
Galdino Santiago de Oliveira - SAMFRI  
Márcia de Oliveira e Silva - COSIPA  
Paulo Miranda Gonçalves - MANNESMANN  
Rogério Tales Silva Carneiro - USIMINAS  
Paulo Santos Assis - UFOP  
Roberto Lúcio Nunes de Carvalho - SAMARCO  
Tércio Ernesto Rocha - CSN  
Vicente de Paulo Barroso Lamas - BELGO-MINEIRA