

G. AN. 28



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

Tema: Estudo do desempenho do espectrómetro de fluorescência de raios-X na determinação de impurezas no coque

Autora: Adélia Elma Macuácuá

Maputo, Novembro de 2000



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

Tema: Estudo do desempenho do espectrómetro de fluorescência de raios-X na determinação de impurezas no coque

Autora: Adélia Elma Macuácuá

Supervisor: Doutor Rui Carlos Da Maia

Co-supervisor: dr^a. Aida Vasco Massango

U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E.....021-11.....
DATA.....12.07.06.....
AQUISIÇÃO.....Aida.....
COTA.....

Maputo, Novembro de 2000

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais e padrinhos.

A autora

(Adélia Elma Macuácuá)

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

O presente trabalho foi elaborado pela autora com base na bibliografia que faz se referência ao longo do texto.

Maputo aos 8 de Novembro de 2000

A autora

(Adélia Elma Macuácuá)

AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos ao meu supervisor Doutor Rui da Maia, pela orientação, apoio e ensinamentos, sem os quais, julgo que não seria possível levar avante o meu trabalho.

O meu especial agradecimento à Mozal S. A. R. L que possibilitou o uso do equipamento assim como a composição deste trabalho, através da disponibilização do equipamento informático.

Gratidão à Belinda Stuckenberg pelo apoio prestado durante a realização deste trabalho.

Quero ainda, muito sinceramente manifestar a minha gratidão a todos que directa ou indirectamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos os docentes do Departamento de Química da UEM, pelo tempo por eles dedicado à minha formação.

A autora

(Adélia Elma Macuácuá)

RESUMO

O trabalho tem como objectivo, a verificação do desempenho do espectrofotómetro de fluorescência de raios-X na determinação do grau de impurezas no coque.

Para tal foram analisados os elementos enxofre, silício, níquel, vanádio, ferro e cálcio existentes em amostras referência.

Verifica-se que para o enxofre as amostras indicam erros relativos de -1.6 % a 2.0 %, para o ferro de -0.4 % a 1.0 %, para o silício de -2.6% a 0.9 %, para o vanádio de -2.0 a 1.9 %, para o níquel de -1.5 % a 1.0 % e para o cálcio de -0.8 a 1.0 %. Com base nos resultados apresentados, a excepção do silício, constata-se que os erros relativos são inferiores a 2% o que segundo as especificações do fornecedor do equipamento é indicativo de um bom desempenho do aparelho montado na Mozal.

ÍNDICE

	página
Dedicatória	i
Declaração sob palavra de honra	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Índice	v
Lista de tabelas	vii
Lista de figuras	vii
Abreviaturas	viii
1. Introdução	1
1.1 História do alumínio	2
1.2 Matérias primas usadas para produção do alumínio	3
1.3 Obtenção do alumínio	5
1.4 Propriedades físicas e químicas do alumínio	7
1.5 Objectivo do trabalho	7
2. Desenvolvimento teórico	7
2.1 História do desenvolvimento da espectroscopia de raios-X	7
2.2 Fluorescência de raios-X	9
2.3 Excitação de raios-X	9
2.4 Detecção de raios-X	11
2.5 Espectro de raios-X	12
2.6 Unidades de medição	14
3. Técnica analítica	15
4. Metodologia	17

5. Parte experimental	17
5.1 Material e reagentes	17
5.2 Preparação das amostras	19
5.3 Instrumentação analítica	21
6. Apresentação de resultados	23
6.1 Curvas de calibração	23
6.2 Resultados das amostras de teste	25
6.3 Discussão de resultados	29
7. Conclusões e recomendações	30
8. Bibliografia	31
Anexos	

LISTA DE FIGURAS

Figuras	Página
Figura 1: Esquema de análise de FRX	10
Figura 2: Níveis de energia das várias transições num espectro de raios-X	13
Figura 3: Esquema de libertação de energia	16
Figura 4: Preparação da amostra	19
Figura 5: Moinho de bolas	20
Figura 6: Prensa hidráulica	21
Figura 7: Espectrómetro de raios-X	22
Figura 8: Cassete para colocar a amostra por analisar	23

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
Tabela 1: Impurezas no coque e seus valores limites	2
Tabela 2: Teores de impurezas nas amostras certificadas	24
Tabela 3: Teores de impurezas nas amostras certificadas obtidos na calibração	25
Tabela 4: Valores indicativos das amostras estudadas (controlados na França e RSA)	26
Tabela 5 Teores de impurezas nas amostras estudadas na Mozal	27
Tabela 6: Teores médios de impurezas nas amostras estudadas na Mozal	28
Tabela 7: Erro relativo entre os valores indicativos e os obtidos nas amostras estudadas	29

ABREVIATURAS

FRX	Fluorescência de raios-X
EAA	Espectrometria de absorção atómica
EDM	Electricidade de Moçambique
ESCOM	Electricity Supply Commission
SEB	Swaziland Electricity Board
ppm	Partes por milhão
ppb	Partes por bilião
Fund	Fundido
kA	Quilo amperes
keV	Quilo electrão volt
J	Joule
Å	Angstrom
cps	Pulsos por segundo
UEM	Universidade Eduardo Mondlane
RSA	República Sul Africana

1. INTRODUÇÃO

A Mozal alumínios é uma indústria de fundição e produção de alumínio, está localizada na zona franca industrial de Beloluane, no distrito de Boane, a aproximadamente 20 Km de Maputo.

A Mozal representa o maior investimento estrangeiro em Moçambique (cerca de 1.3 biliões de dólares americanos), tem como accionistas a Biliton (Reino Unido) 47%, Industrial Development Corporation (RSA) 24%, Mitsubishi (Japão) 25% e Governo Moçambicano 4%.

A funcionar na sua máxima capacidade instalada (primeira fase) a Mozal vai produzir 250.000 toneladas de alumínio primário por ano na forma de lingotes de 22 Kg cada.

As principais matérias primas usadas para o fabrico de alumínio são:

Alumina (480.000 toneladas por ano).

Coque (92.000 toneladas por ano).

Pitche (22.000 toneladas por ano).

A tecnologia usada para a fundição do alumínio na Mozal é a AP30 da "Aluminium Pechiney" uma indústria Francesa, reconhecida como a mais eficiente e ambientalmente aceitável tecnologia de fundição de alumínio do mundo.

A existência de impurezas na matéria prima, nomeadamente enxofre, silício, ferro, níquel cálcio, vanádio e sódio tem muitas implicações na qualidade do produto final. Entretanto é importante que haja garantia de que o equipamento a ser usado esteja a funcionar em pleno, daí que para o presente trabalho foi escolhido o tema de verificação do desempenho do espectrofotómetro de FRX na determinação de impurezas no coque, que é uma das principais matérias primas para o fabrico do alumínio. Não foi possível analisar o sódio neste trabalho devido a interferência que se verificou entre este e o enxofre. Ainda estão a ser feitos estudos para a resolução deste problema.

Os elementos (impurezas) afectam o produto final da seguinte maneira:

O enxofre forma dióxido de enxofre (SO₂), aumentando a poluição atmosférica e acelera o consumo do ânodo nas células electrolíticas. O níquel, vanádio e o cálcio são catalizadores

de combustão e também aceleram o consumo do ânodo e o ferro simplesmente contamina o alumínio e diminui-lhe a resistência à corrosão tornando-lhe facilmente oxidável.

A seguir apresenta-se a tabela dos elementos que constituem impurezas no coque, o método analítico usado para a sua determinação e respectivos valores limites.

Tabela 1. Impurezas no coque e seus valores limites

Elemento	Método analítico	Unidade	Valores específicos
Enxofre (S)	FRX	%	≤3.5
Ferro (Fe)	FRX	ppm	≤500
Silício (Si)	FRX	ppm	≤500
Vanádio (V)	FRX	ppm	≤350
Níquel (Ni)	FRX	ppm	≤300
Cálcio (Ca)	FRX	ppm	≤150

A análise de impurezas no coque pode ser feita utilizando vários métodos de entre eles a espectrometria de absorção atômica (EAA) e a espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX). Neste trabalho o método escolhido foi o de fluorescência de raios-X, por ser um método largamente usado na indústria moderna, não destrutivo, rápido e de fácil uso para análise de amostras de natureza diversa (sólidos, líquidos, e gases). Este método tem a desvantagem de não poder analisar elementos leves, com número atômico inferior ao do sódio; por estes necessitarem de uma menor energia para excitar os seus átomos. Por sua vez os átomos excitados ao retomarem o seu estado normal ou estável, emitem uma baixa energia, originando um pico de baixa intensidade, não detectável pelo instrumento.

1.1 História do alumínio

O alumínio é um dos metais mais abundantes na crosta terrestre, ocorre na ordem dos 7.3% em massa. Devido a sua elevada afinidade ao oxigénio, o alumínio não ocorre na natureza na sua forma pura, encontrando-se sempre associado sob a forma de óxidos e silicatos.

Em 1886, o francês Paul Heroult e o americano Charles Hall, de uma forma individual e coincidente, descobriram um processo através do qual o alumínio líquido é produzido por dissolução e decomposição electrolítica da alumina em banho electrolítico dentro de uma macro-célula, onde os ânodos de carbono são mergulhados. Os ânodos de carbono são constituídos por 55% de coque, 15% de alcatrão de carvão (Pitche) e ainda 30% de ânodos reciclados. O banho é composto na sua maioria por criolite ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) que é um excelente solvente da alumina juntamente com AlF_3 (6-13% massa), CaF_2 (4-6% massa), alumina (2-4% massa) e em alguns casos LiF e MgF_2 .

Este processo foi patenteado como processo de Hall-Heroult e é o único método de obtenção industrial de alumínio a baixo custo e com altos rendimentos.

1.2 Matérias primas usadas para a produção do alumínio

As matérias primas necessárias para a produção do alumínio são a alumina, o coque de petróleo, o alcatrão de carvão, produtos fluorinados e a energia.

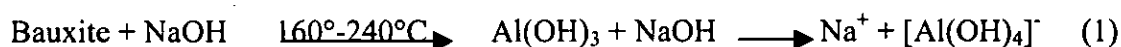
Para a produção de 1 tonelada de alumínio são necessários 1930 Kg de alumina, 370 Kg de coque, 65 Kg de alcatrão de carvão, 15 Kg de produtos fluorinados e 13500 Kw/h de energia [1].

1.2.1 Alumina

A alumina (Al_2O_3) é a principal matéria prima usada para a produção do alumínio. Esta é obtida através do processo de Bayer. A bauxite é o mais importante minério aluminoso para a produção do alumínio. A bauxite contém 40 a 60% em massa de alumina combinada com pequenas quantidades de óxidos de silício (1.5 a 3%), titânio (3 a 5%), ferro (12 a 17%), e cálcio (<0.5%). Adicionalmente, a bauxite possui óxidos de sódio e potássio em quantidades não detectáveis bem como traços de outras impurezas. A sua perda ao rubro é de 25 a 28%. A bauxite também contém formas hidratadas de alumina, principalmente a *gibsite* ($\text{Al}(\text{OH})_3$), mas também *boemite* ($\text{AlO}(\text{OH})$) e *diaspora* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

O processo de Bayer para a obtenção da alumina baseia-se na dissolução selectiva da alumina. A dissolução é feita numa solução de soda cáustica. O propósito é de dissolver a maior

quantidade de alumina com a menor quantidade de óxidos possível. A bauxite moída é então digerida com uma solução cáustica contendo 140 a 250 g/l de óxido de sódio (Na_2O) a alta pressão e alta temperatura para formar uma solução de aluminato de sódio. Este é o primeiro passo e é chamado de digestão ou extracção. A reacção que ocorre é representada na forma:



Os óxidos insolúveis são separados da solução do aluminato através do processo de filtração. Depois do arrefecimento e supersaturação, o trihidróxido de alumínio (hidrargilite) é precipitado a partir da solução do aluminato de sódio por nucleação. Este segundo passo é chamado de precipitação.

O terceiro passo do processo é a calcinação. O trihidrato de alumina é convertido numa mistura de várias formas cristalográficas da alumina. Estas formas cristalográficas são comumente chamadas de gamma (γ) alumina. A conversão destas modificações intermediárias para uma forma estável alfa (α) requer calcinação a uma temperatura de 1250°C de acordo com a reacção [2] :



No processo em vigor na Mozal, a produção inicia com alumina que é produzida pela Worsley na Austrália e importada por via marítima para Moçambique.

1.2.2 Coque de petróleo

O coque é obtido da calcinação do material residual obtido da refinação do petróleo. Existem no entanto instituições especializadas no processo da calcinação. De entre eles a Reynolds e a CII (Americanas) que são as fornecedoras do coque usado para a produção do alumínio na Mozal [1]. O coque é usado na manufactura dos ânodos de carbono.

1.2.3 Alcatrão de carvão

O alcatrão de carvão é um produto da destilação a vácuo do alcatrão de carvão obtido da destilação do carvão mineral. Ele é importado da República da África do Sul e produzido pela

Suprachem [1]. O alcatrão de carvão é usado na produção dos ânodos para manter juntas as partículas do coque.

1.2.4 Produtos fluorinados

Os produtos fluorinados incluem o trifluoreto de alumínio e o fluoreto de cálcio. Estes produtos são usados para manter a composição do banho electrolítico [1]. Estes são importados pela Mozal da FLUORSID SPA Itália, na ordem de 4000 toneladas por ano.

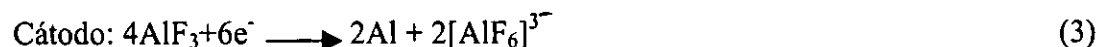
1.2.5 Energia

A fábrica requer 450 megawatts de energia. Para a satisfação desta necessidade eléctrica foi formada uma nova empresa (MOTRACO) que é um consórcio entre as empresas públicas de Moçambique, África do Sul e Swazilândia (EDM, ESKOM e SEB) respectivamente.

1.3 Obtenção do alumínio

A alumina obtida pelo processo de Bayer (ponto 1.2.1) é electrolizada em presença de fluoretos a 960°C com uma corrente directa de 300 kA. Este processo ocorre em células electrolíticas também chamadas de potes. A capacidade de produção das células é de 2400 Kg de alumínio por célula e por dia [3].

Como produto da reacção forma-se um sal fundido de estrutura complexa correspondente a $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ que sofre as seguintes reacções:

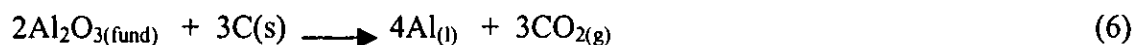


No ânodo também ocorre a reacção:

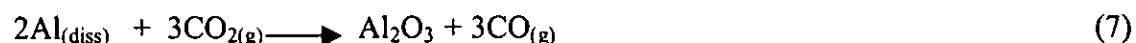


Os fluoretos não são consumidos na reacção mas consideram-se essenciais sob o ponto de vista técnico e operativo principalmente tomando em conta a economia de energia do processo.

A reacção global pode ser representada pela equação:



O alumínio é depositado no fundo da célula electrolítica, contudo algum metal é dissolvido no electrólito de maneira a que pode ser reoxidado pelo CO_2 de acordo com a reacção:



Esta reacção conduz a um decréscimo na eficiência da corrente e formação de CO no ânodo contribuindo para o aumento do consumo de carbono por unidade de metal produzido. Daí que para maximizar a eficiência da corrente empregam-se aditivos tais como AlF_3 e CaF_2 os quais criam um abaixamento do ponto de fusão da solução electrolítica.

Devido ao facto de o processo consumir uma quantidade enorme de energia torna-se importante que o processo seja devidamente monitorado e ajustado, quando necessário, de maneiras a que se minimize o consumo de corrente cujo custo é extremamente oneroso. A composição da solução electrolítica é um dos critérios para estimar a eficiência do processo [3].

1.4 Propriedades físicas e químicas do alumínio

O alumínio é um metal branco-prateado, maleável e bom condutor de calor e electricidade, de peso atómico 26.98, número atómico 13 e valência 3. Na presença do ar o alumínio vai se oxidando superficialmente. Este metal pode-se encontrar na forma de barras, pós, folhas ou arames, tem uma densidade de 2.70 g/cm^3 , ponto de fusão de 660°C e ponto de ebulição de 1800°C . Não evapora mesmo a altas temperaturas, mas os pós finamente divididos do alumínio são facilmente oxidáveis e podem causar explosões. É solúvel em ácido clorídrico e sulfúrico diluídos, e em hidróxidos de sódio e potássio e parcialmente solúvel em ácido nítrico ou acético quando quentes.

1.5 Objectivo do trabalho

O trabalho tem como objectivo principal a verificação do desempenho espectrofotómetro de fluorescência de raios-X na determinação de impurezas no coque.

2. DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

2.1 História do desenvolvimento da espectroscopia de raios-X

A primeira aplicação do método espectrométrico de raios-X foi em 1912 por Henry Moseley. Neste trabalho foi usado o tubo de raios catódicos como fonte primária de raios-X, no qual a fonte de electrões era o ar residual no tubo, com o material em análise formando o alvo no tubo. Um dos principais problemas do uso dos electrões para a excitação da radiação-X característica está relacionado com o facto de o processo de conversão da energia do electrão em raios-X ser acompanhado de uma relevante perda de energia, cerca de 99% desta é convertida em energia calorífica, o que torna difícil a análise de amostras voláteis ou que fundem-se facilmente [4].

A solução para este problema foi sugerida por Coster e Nishina, que usaram um feixe primário de raios-X para a excitação do espectro secundário característico de raios-X. É possível produzir fotões de raios-X dentro de um tubo fechado sob alto vácuo e sob condições

de arrefecimento eficientes, o que quer dizer que a amostra não terá de ser submetida a problemas de dispersão de calor ou ao necessário alto vácuo no caso do feixe electrónico. O uso de raios-X no lugar de electrões representa a origem da técnica de fluorescência de raios-X [4].

O método de FRX foi usado pela primeira vez na prática em 1928 por Glocker e Schreiber. Infelizmente os resultados obtidos não foram satisfatórios devido ao facto de a excitação dos raios-X ter sido ineficiente. Na altura a excitação era por electrões, e o cristal ainda era primitivo. O avanço no uso do método dá-se a partir de 1940, devido ao trabalho que Freideman e Bricks realizaram. O espectrómetro por eles desenhado tinha por base um difractómetro que originalmente estava programado para usar a orientação de um oscilador de pratos de quartzo. Este espectrómetro com controlador de Geiger foi usado como um meio de medição das intensidades das linhas características, e, desta forma, obteve-se uma boa sensibilidade para uma larga parte do intervalo de números atómicos [4].

O primeiro espectrómetro comercial surgiu nos princípios de 1950 e, apesar de operar apenas em condições de leito de ar estava preparado para realizar determinações qualitativas e quantitativas para os elementos com número atómico (Z) acima de 22. Versões posteriores já permitiam o uso do leito de vácuo ou de Hélio e assim se tornou possível estender o limite para números atómicos ainda mais baixos. Muitos espectrómetros modernos já permitem determinações de elementos de números inferiores até ao flúor, $Z=9$, e com precauções especiais podia-se fazer determinações de elementos como o carbono. Actualmente quase todos os espectrómetros destinados à fluorescência de raios-X usam como fonte primária, um tubo de raios-X. Alguns aparelhos usam o radióscopo, por razões de custo ou de instalação [4].

Nos anos 60, em plena aplicação de aparelhos que usavam o fluoreto de lítio (LiF) como cristal difractor e o crómio(Cr) e ródio(Rh) como alvos no tubo de raios-X, que eram especialmente criados para a excitação a longos comprimentos de onda, são introduzidos espectrómetros multicanais nos quais vários espectrómetros são agrupados à volta da amostra, o que permite medições simultâneas de vários elementos. O mais significativo avanço deu-se nos anos 70, com a introdução do detector de lítio e silício [Si(Li)]. Este detector dá uma energia de resolução bastante alta e permite a separação de fotões de raios-X provenientes de

qualquer amostra sem necessidade de recurso ao uso de um cristal analisador relativamente ineficiente [4].

2.2 Fluorescência de raios-X

Quando uma amostra é irradiada por radiação-X de comprimento de onda suficientemente pequeno, dá-se a produção de um espectro de raios-X característicos, cuja intensidade é aproximadamente mil vezes menor que a do feixe de raios obtido por excitação directa com feixe de electrões.

Deve-se dispôr para este método de uma fonte de raios-X de grande intensidade, de detectores muito sensíveis e de um sistema óptico adequado. Os limites de detecção variam, podendo atingir os ppb (partes por bilião) [5].

2.3 Excitação de raios-X

Existem várias formas de produção de raios-X, sendo a mais importante a que consiste no uso de tubo de raios-X. O tubo de raios-X é essencialmente um tubo de vácuo com um cátodo, um emissor de electrões e um ânodo. Os electrões produzidos no cátodo sofrem uma aceleração por um campo eléctrico de alta voltagem, criado entre este e o ânodo. Como resultado do impacto dos electrões com o ânodo, o feixe de electrões é bruscamente desacelerado e a sua energia é transferida, durante o impacto, para os átomos do ânodo. Parte desta energia é emitida sob a forma de um espectro contínuo de raios-X, que cobre uma larga banda de comprimentos de onda [4].

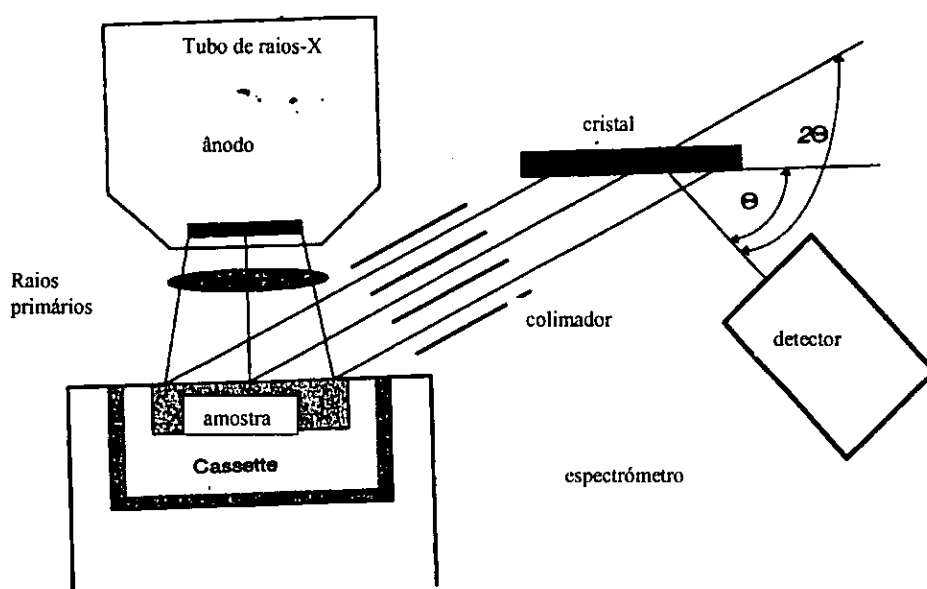


Figura 1. Esquema de análise de FRX

Muitos espectrômetros de comprimento de onda dispersivo usam uma fonte clássica de alta potência (2-4 kW). Os espectrômetros de energia dispersiva usam fontes de elevada potência assim como as de baixa potência (0,5-1,0 kW). Em todos os casos, a fonte primária consiste de um gerador de alta voltagem bastante estável, capaz de gerar uma tensão de 40-100 kV e um tubo de raios-X fechado. O tubo de raios-X tem um ânodo de crômio (Cr), ródio (Rh), volfrâmio (W), prata (Ag), ouro (Au), ou molibdênio (Mo) e produz radiação característica intensa e contínua.

Em geral, a excitação de linhas características a longos comprimentos de onda provém de linhas de longos comprimentos de onda do tubo e muitas das linhas características a comprimento de onda menores provém de linhas de radiação contínua do tubo. A proporção relativa da radiação característica com a radiação contínua do alvo aumenta com o decréscimo do número atômico do material anódico, no entanto, uma ótima escolha de um alvo para a excitação para um dado intervalo de comprimentos de onda pode apresentar alguns problemas. Uma das formas de contornar este problema consiste no uso de um alvo duplo no tubo. Neste caso o tubo é de duplo ânodo, no qual o segundo material, o de baixo número atômico, é colocado em forma de filme sobre o primeiro material, o de número atômico elevado. Sob altas tensões do tubo os electrões penetram através da camada do material de

número atómico baixo e os electrões que saem são parcialmente desviados (em grande extensão) para o contínuo. Em tubos de baixa voltagem os electrões dissipam sua energia principalmente na camada superficial do material, resultando na saída do feixe reduzido a favor de longos comprimentos de onda de radiação. Para este efeito são usadas as combinações de selénio(Se) e molibdénio (Mo), crómio (Cr) e prata (Ag) e escândio(Sc) e volfrâmio (W) [4].

Com vista a excitação de uma dada linha característica a fonte é submetida à voltagem V_0 suficientemente em excesso em relação ao potencial crítico V_c do elemento em questão. A relação entre a intensidade I da linha característica, a corrente do tubo I e os potenciais críticos de excitação e de operação é a seguinte:

$$I = K_i (V_0 - V_c)^{1.6} \quad (8)$$

O produto iV_0 representa o máximo de saída da fonte em kW(quilowatts). O valor óptimo da relação V_0/V_c é de 3 a 5. Estes valores óptimos ocorrem devido ao facto dos electrões quando atingem o alvo no tubo de raios-X penetrarem tão profundamente o alvo tornando desta forma a auto-absorção significativa [4].

2.4 Detecção de raios-X

Um detector de raios-X é um dispositivo que realiza a conversão da energia do fóton de raios-X em pulsos de voltagem. Os detectores funcionam através de um processo de fotoionização no qual há interacção entre o fóton de raios-X e o material detector activo produzindo um número de electrões. A corrente produzida por estes electrões é convertida em pulsos de voltagem por um capacitor e um resistor, de tal modo que um pulso digital de voltagem seja produzido por cada fóton de raios-X [4].

Os detectores de raios-X operam como contadores de fótons. Deste modo, o pulso individual de electricidade produzido como um quantum de radiação é absorvido pelo detector e é contado neste processo, e a potência do raio é registada digitalmente, na forma de número de

pulsos por unidade de tempo. Com o aumento da intensidade do raio, a velocidade do pulso torna-se maior que o tempo de resposta do instrumento e apenas um estado estável da corrente, que representa o número médio de pulsos por segundo, pode ser medido [2].

Para fontes fracas de radiação, os contadores de fótons fornecem geralmente dados de intensidade mais exactos do que os que são obtidos pela média de pulsos e medição da corrente resultante. O crescimento resulta da tendência do sinal do pulso para ser maior que os pulsos que provêm do ruído do detector, e nas associações electrónicas; a separação do par de electrões associados pode ser conseguida com o discriminador da altura do pulso. Trata-se de um circuito electrónico que responde apenas aos pulsos com alta voltagem acima de um dado mínimo. Os aparelhos modernos rejeitam pulsos de cerca de 0.5V ou menos. Desta forma o ruído devido ao amplificador é seriamente reduzido.

A energia do fóton apropriada é aplicável ao intervalo de comprimentos de onda ou energia desejados, e estes devem possuir características para um detector, proporcionalidade e linearidade. A proporcionalidade representa a relação entre a energia do raio e a voltagem produzida. Esta propriedade é importante na redução do nível do "background" e influência da sobreposição de linhas do elemento que não são do anólito. A linearidade representa a proporcionalidade entre o fluxo de fótons e os pulsos registados à saída. A linearidade torna-se importante quando várias contagens são produzidas pelo detector para serem usadas como medidas da intensidade do fóton para cada linha medida [2, 4].

2.5 Espectro de raios-X

A linha espectral de raios-X resulta da transição electrónica que envolve as orbitais atómicas mais internas. A série K é produzida quando electrões de alta energia do cátodo removem electrões de orbitais próximas do núcleo do átomo alvo. A colisão resulta num ião excitado, o qual perde quantum de radiação na forma de electrões de orbitais externas que irão transitar para orbital superior [2,6].

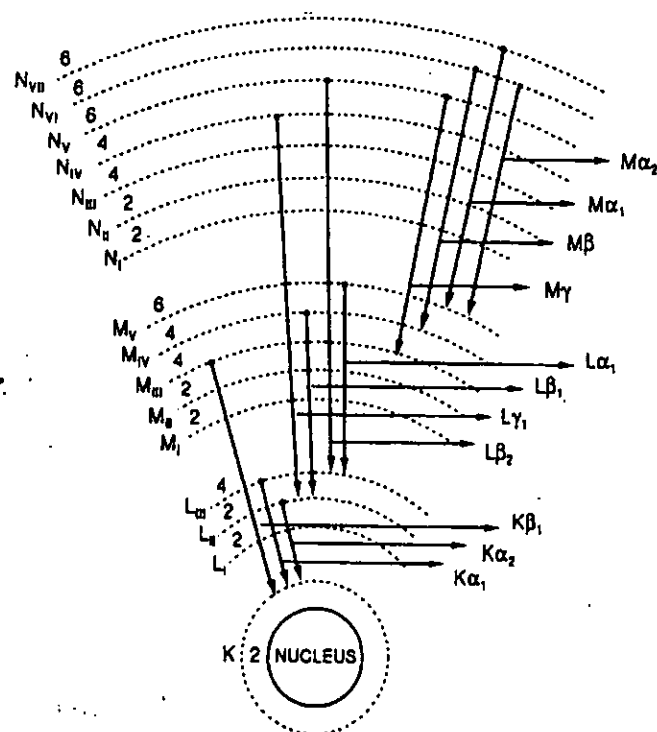


Figura 2. Níveis de energia das várias transições num espectro de raios-X

A figura acima, ilustra as linhas da série K e L. As linhas K resultam da transição electrónica entre níveis de altas energias e a camada K. As linhas L são resultado da transição proveniente do cátodo ou da transição de um electrão L para o nível K. A diferença de energias, entre os níveis K e L é bastante grande. As diferenças de energia entre as transições designadas α_1 e α_2 assim como β_1 e β_2 são tão baixas que se observam como linhas únicas em instrumentos de alta resolução[6].

As energias entre os níveis estão na razão directa dos números atómicos, isto é, com o crescimento do número atómico, cresce também a diferença de energia entre níveis. Com o crescimento do número atómico aumenta a carga do núcleo, o que conduz a uma maior atracção de electrões da camada K, sendo assim a radiação proveniente de uma transição nesta camada ocorrerá a um curto comprimento de onda e elevada energia, para elementos pesados. O efeito do aumento da carga nuclear também se reflecte no aumento da voltagem mínima requerida para a excitação do espectro deste elemento [2].

2.6 Unidades de medição

As unidades de medição aplicadas para os raios-X são 3:

a) Comprimento de onda (λ)

A unidade de medição do comprimento de onda é o Angstrom (A°).

$$1\text{A}^\circ = 10^{-10}\text{ m} = 0.1\text{ nm}$$

b) Energia do fóton (E)

A unidade básica da energia é o kiloelectrão volt (keV). A energia é também medida em joules. A energia e o comprimento de onda estão relacionados pela seguinte equação:

$$E = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (9)$$

Onde: h = constante de Planck (6.626×10^{-34} j x sec)

C = velocidade da luz (3×10^8 m/sec)

λ = Comprimento de onda ($1\text{A}^\circ = 10^{-10}$ m)

Então a energia equivalente a 1A° será:

$$E(1\text{A}^\circ) = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{10^{-10}} \text{ J} = 1.988 \times 10^{-15} \text{ J}$$

Sabe-se que $1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19}$ J

$$E(1\text{A}^\circ) = \frac{1.988 \times 10^{-15}}{1.602 \times 10^{-19}} \text{ eV} = 12408 \text{ eV} = 12.4 \text{ keV}$$

A equação (10) dá-nos a relação entre a energia e o comprimento de onda.

$$E_{\text{KeV}} = \frac{12.4}{\lambda(\text{Å})} \quad (10)$$

c) Intensidade (I)

A intensidade de raios-X é comumente reportada em números de contagem medidas por unidade de tempo, geralmente contagem por segundo, e expresso como cps ou c/s.

3. TÉCNICA ANALÍTICA

A técnica usada neste trabalho foi a de fluorescência de raios-X. Esta baseia-se no facto de os raios emitidos por um elemento excitado terem um comprimento de onda característico desse elemento e uma intensidade proporcional ao número de átomos excitados.

Nesta técnica a amostra é colocada numa câmara, onde o átomo na amostra é excitado pelos raios-X, deslocando um electrão, que é substituído por outro de orbital exterior. Quando o electrão retorna ao nível inferior ou ao seu estado normal, liberta energia secundária ou radiação fluorescente (fluorescência) segundo o indicado na figura 3. A energia libertada é proporcional ao número de átomos excitados. Estes por sua vez estão relacionados com a concentração do elemento na amostra, formando assim a base da medição da fluorescência dos raios-X. Existe uma relação entre o número de átomos e a concentração, que pode ser mostrada pela equação seguinte[7]:

$$P_x = P_s \times W_x \quad (11)$$

Onde:

P_x é a intensidade relativa da linha medida em termos de número de contagens por um período fixo.

W_x é a fracção mássica do elemento na amostra.

P_s é a intensidade relativa da linha que pode ser observada sob mesmas condições de contagem se W_x for igual a unidade.

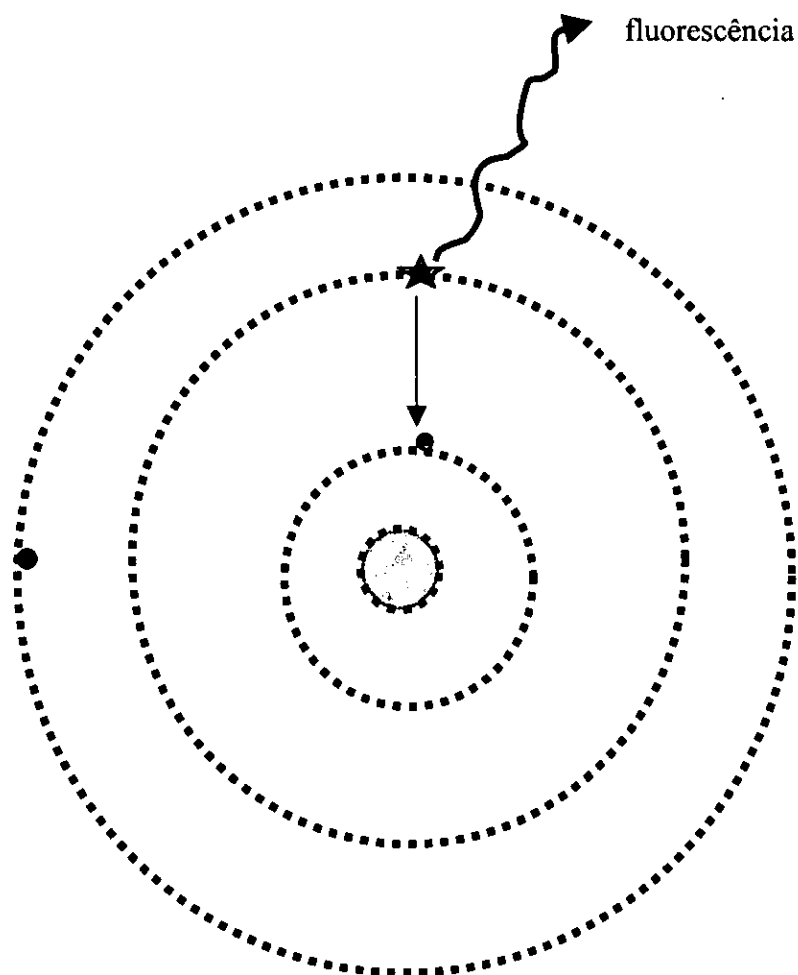


Fig. 3. Esquema de libertação de energia

Existem cinco fases essenciais nas análises em FRX, a saber:

- a) Preparação da amostra
- b) Excitação das linhas características
- c) Dispersão das linhas características
- d) Detecção, medição e leitura das intensidade das linhas características
- e) Conversão de dados das intensidades para concentração analítica, i.e., cálculos da composição química da amostra.



4. METODOLOGIA

Em condições de produção a metodologia consiste na recepção de amostras vindas do departamento de Carbono onde são feitos os ânodos, seguida de uma posterior identificação das mesmas. A amostragem é feita em um ponto situado entre os silos de armazenagem e a fábrica de ânodos. Imediatamente antes de o coque entrar no processo, existe um ponto de amostragem automática onde está permanentemente colocado um pequeno balde para recolha da amostra. O produto deposita-se por fases até encher o balde como forma de garantir a representatividade da amostra. Para o caso deste trabalho as amostras utilizadas foram obtidas de outras fábricas (França e RSA) na medida em que até a altura da realização deste trabalho a Mozal estava em fase de preparação para o arranque da fábrica.

Como forma de se obter uma amostra homogenizada, coloca-se a amostra (1kg) num separador onde é dividida em duas partes iguais. Toma-se uma das partes e repete-se a operação até obter aproximadamente 100 g. Depois os 100 g são moídos para obter uma granulometria inferior a 850 μm , onde são pesados 8.8 g da amostra e misturados com 2.2 g de "microwax". Esta mistura volta a ser triturada para se obter um tamanho inferior a 600 μm . Transfere-se a mistura para uma cápsula de alumínio onde é prensada para formar um molde que finalmente é analisado usando o método de fluorescência de raios-X.

É muito importante que os equipamentos como o moínho de bolas e a prensa hidráulica sejam limpos antes e depois de cada amostra para evitar contaminações entre as amostras.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Material e reagentes

- Microwax
- Cápsulas de alumínio
- Espátula
- Balança analítica

Microwax é uma cera branca que serve de aglomerante com finalidade de ajudar a compactação da amostra. Não ocorre nenhuma reacção entre este e a amostra, simplesmente faz com que a amostra se torne mais consistente. Este deve estar livre de impurezas, por essa razão é necessário analisar a cera. Tomam-se 5g desta e prepara-se o molde nas mesmas condições usadas para preparar as amostras de produção e faz-se a análise. Este ensaio foi feito e não se detectaram os metais em estudo, por essa razão os resultados não são apresentados no trabalho.

É importante que o microwax esteja puro ou livre de qualquer contaminação pois isso teria implicações na qualidade do produto a analisar.

Limpeza dos equipamentos e materiais usados

Equipamentos como prensa hidráulica, moínho de bolas, cassetes devem ser limpos antes de preparar cada amostra para evitar contaminação entre as amostras. Para isso usa-se uma substância que possa eliminar todo pó, por outro lado que seja uma substância que não ataque o metal do equipamento, por outras palavras, uma substância não corrosiva. Para o efeito a substância usada foi o etanol.

5.2 Preparação da amostra

Para este trabalho foram usadas 12 amostras provenientes de outras fábricas. As amostras foram primeiro reduzidas a uma granulometria de $850\mu\text{m}$.

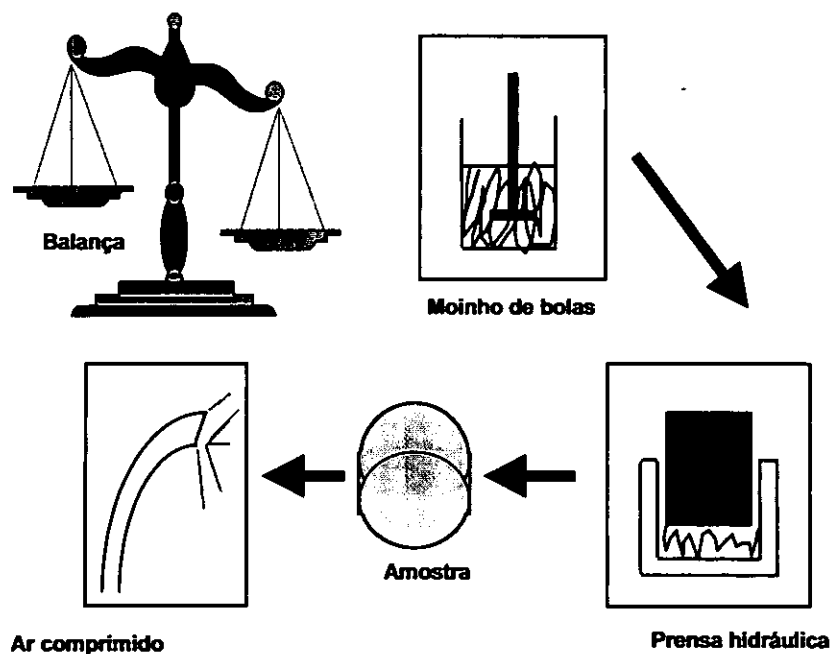


Figura 4. Preparação da amostra

Seguiu-se depois a fase da pesagem onde tomou-se 8.8 g da amostra, 2.2 g de Microwax e colocou-se a mistura num moinho de bolas HERZOG (Figura 5) onde reduziu-se a uma granulometria inferior a $600\mu\text{m}$.

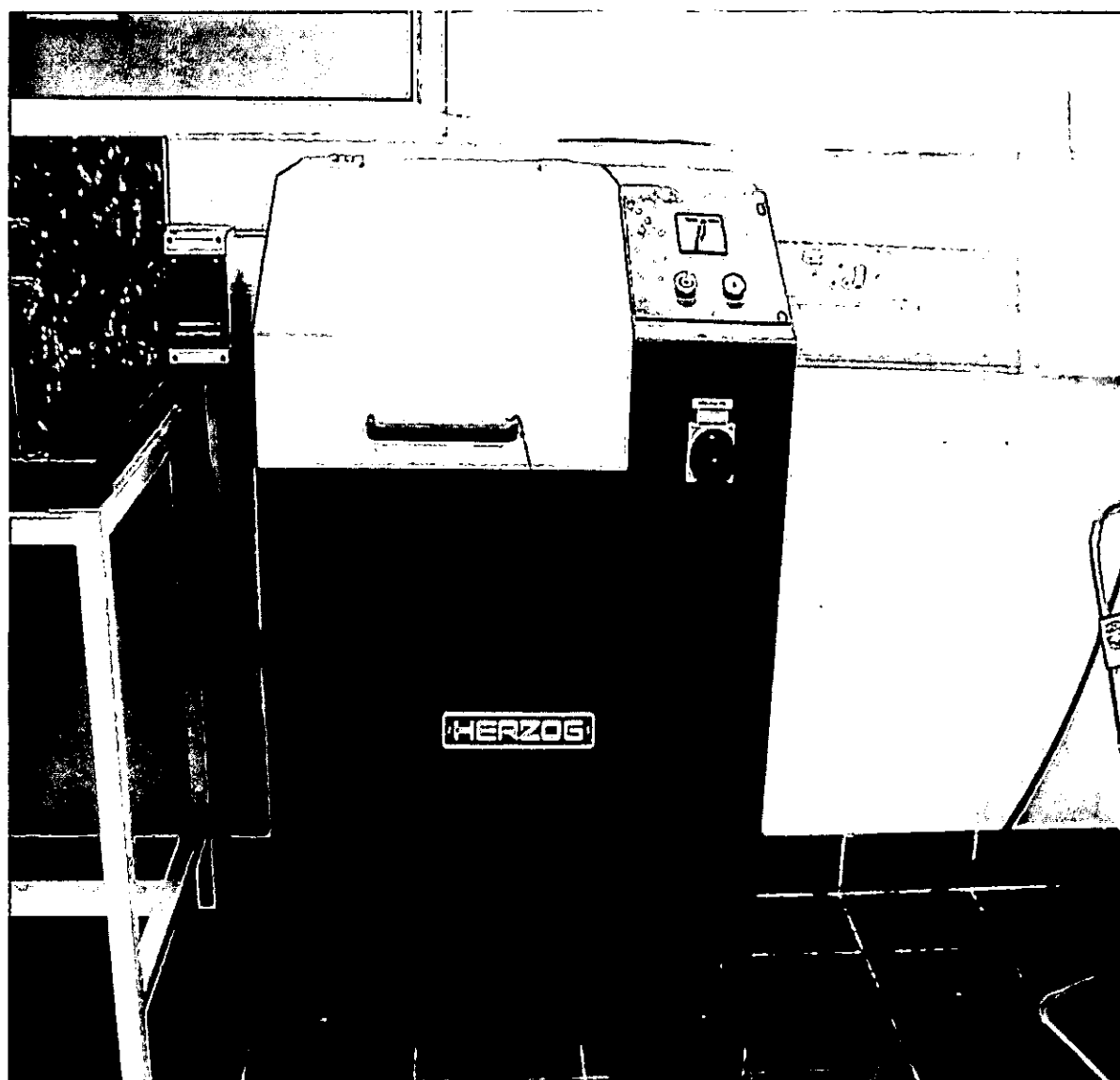


Figura 5. Moínho de bolas

Seguiu-se portanto a fase da compactação da amostra na forma anelar onde usou-se 10 g da amostra moída, colocou-se numa cápsula de alumínio, e comprimiu-se numa prensa hidráulica (DICKIE AND STOCKLER)(figura 6).

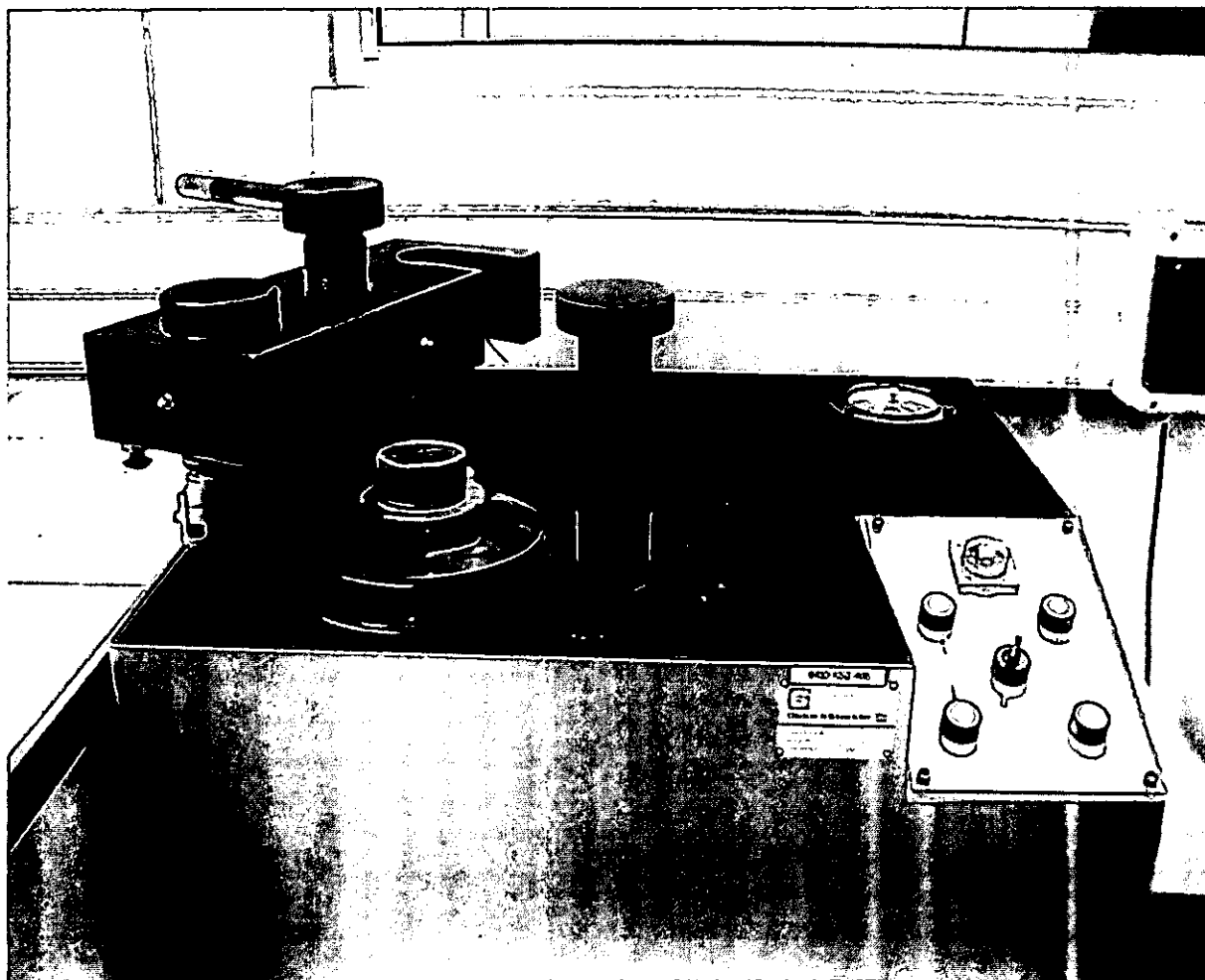


Figura 6. Prensa hidráulica

A compactação é feita a um peso de 25 toneladas durante 20 minutos.

Depois de compactada a amostra é colocada numa cassette (figura 8), e levada ao instrumento onde são feitas as análises.

5.3 Instrumentação analítica

O espectrómetro utilizado neste trabalho foi o ARL 9800 (Figura 7). É um espectrómetro de comprimento de onda dispersivo multicanal ou seja analisa vários elementos numa só amostra. Nele pode-se colocar-se 98 "cassetes" (dispositivo onde se coloca a amostra) (figura 8). Depois de programado, o instrumento analisa automaticamente as amostras e os resultados são processados automaticamente por um computador acoplado ao sistema.

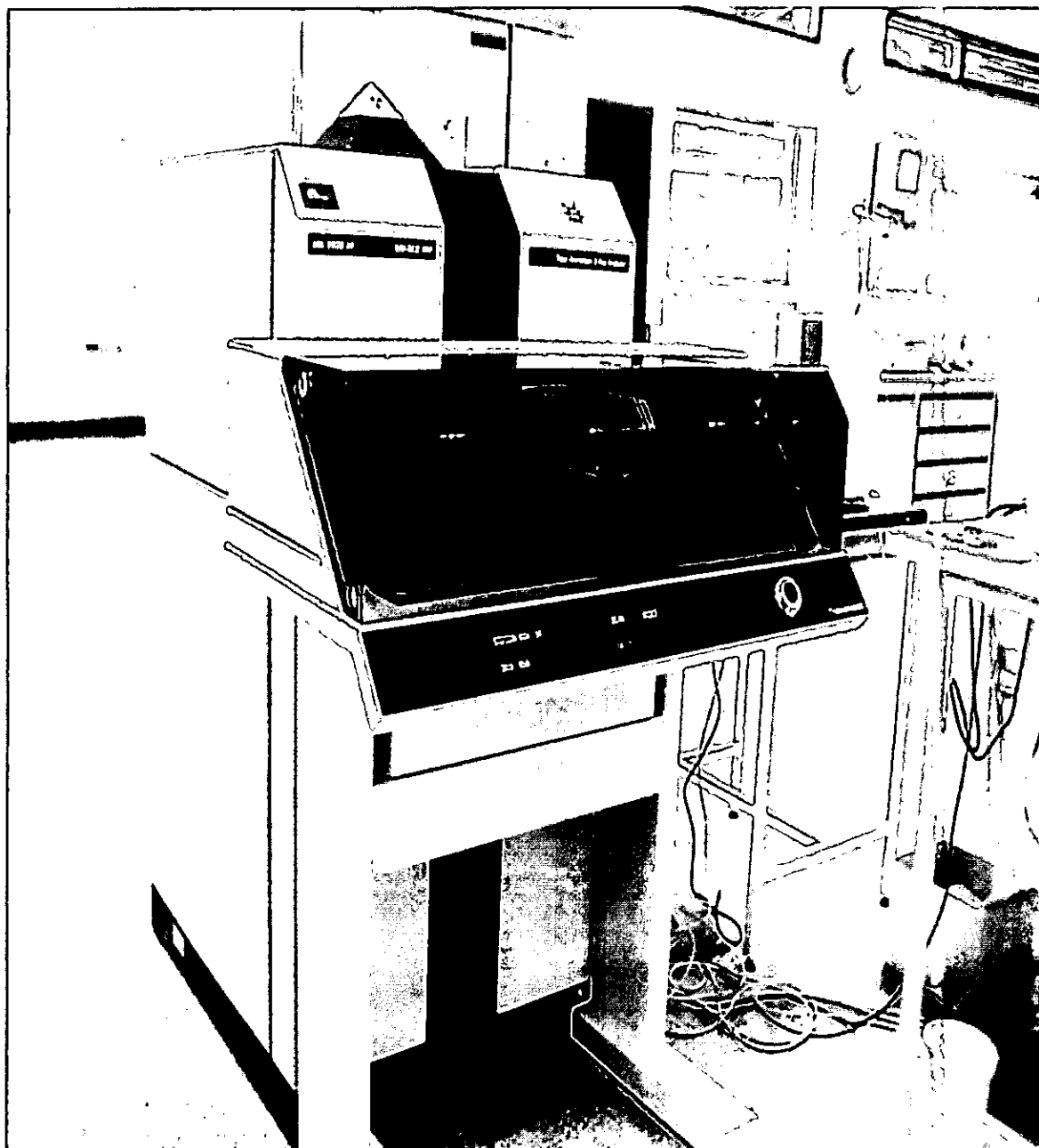


Fig. 7. Espectrómetro de raios-X

A figura 8 mostra uma cassette (dispositivo onde se coloca a amostra) e uma amostra depois de compactada. É importante que a cassette esteja limpa para evitar contaminações das amostras. Por essa razão antes de colocar qualquer amostra na cassette é necessário a limpeza da mesma com etanol.

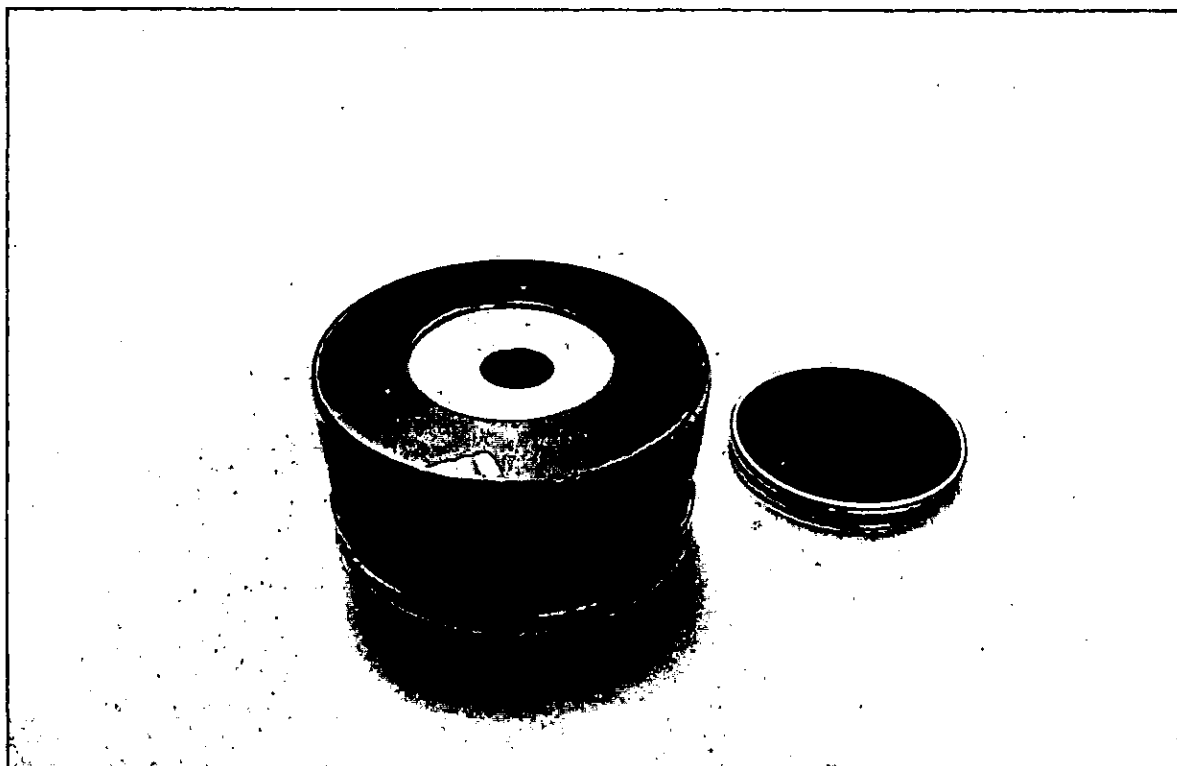


Figura 8. Cassete para colocar a amostra por analisar

6. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

6.1 Curvas de calibração

Para usar qualquer instrumento ou técnica é necessário que o instrumento esteja calibrado para garantir a precisão da leitura dos resultados. Para este trabalho foram usadas as amostras certificadas (tabela 2) para se fazer a calibração. Estas amostras certificadas são preparadas exactamente como o procedimento descrito no ponto (5.2) e através de um programa computadorizado, direccionado à calibração, são analisadas no instrumento, e os resultados destas são plotados na curva de calibração. As curvas de calibração dão a relação entre a intensidade de fluorescência absorvida pelos elementos e a concentração respectiva.

É a partir destas curvas que as intensidades das amostras são relacionadas com as concentrações dos elementos presentes na amostra. Para este trabalho foram feitas curvas de calibração correspondentes a cada elemento analisado e estas são apresentadas nos anexos.

Na tabela 2 indicada a seguir, apresentam-se os resultados das amostras certificadas dos metais analisados, nomeadamente enxofre (S), vanádio (V), níquel (Ni), silício (Si), cálcio (Ca) e ferro (Fe), enquanto que a tabela 3 apresenta os resultados da mesmas amostras, mas obtidos durante a calibração. Algumas amostras, não têm resultado certificado, como por exemplo a C351 para o elemento ferro.

Tabela 2. Teores de impurezas nas amostras certificadas

amostra	S (%)	Fe (ppm)	Si (ppm)	V (ppm)	Ni (ppm)	Ca (ppm)
C 308	2.12	510	90	95	85	110
C 309	1.06	300	50	35	100	60
C 310	0.45	500	220	25	30	220
C 311	1.21	190	30	40	100	80
C 312	0.95	2390	330	25	440	180
C 313	1.05	1270	640	35	75	550
C 323	2.43	280	-	320	163	34
C 351	2.40	-	-	312	160	36
C 352	1.80	440	-	-	-	50
C 353	2.14	453	213	105	104	150
C 354	1.44	271	29	87	214	298
PC 101	2.13	308	160	25	57	87
PC 102	0.39	188	109	23	23	151
PC103	2.75	27	20	315	143	6
PC 104	3.27	217	242	275	163	100
PC 105	1.30	59	113	113	58	13
PC106	4.18	-	143	2581	593	232
PC 108	0.43	78	93	8	7	138
PC 109	1.55	106	25	98	199	37
PC 110	2.60	418	122	181	131	57

Tabela 3. Teores de impurezas nas amostras certificadas obtidos na calibração

Amostra	S (%)	Fe (ppm) ^a	Si (ppm) ^a	V (ppm)	Ni (ppm)	Ca (ppm)
C 308	2.061	509.9	96.5	102.8	95.0	122.8
C 309	1.086	309.2	46.9	33.1	115.6	64
C 310	0.444	493.8	201.8	23.2	27.0	224.7
C 311	1.237	176.2	22.9	39.0	116.2	78
C 312	0.918	2390.7	304.7	21.0	-	179.6
C 313	1.000	1278.8	630.9	35.1	86.6	542.7
C 351	2.298	-	-	304.8	144.2	30.1
C 352	1.846	460.8	-	302.6	-	51.2
C 353	2.123	440.2	218.7	103.3	104.7	138.9
C 354	1.458	292.1	19.7	95.0	-	290.2
PC 101	2.139	302.7	186.5	-	51.5	79.7
PC 102	0.385	189.7	90.0	20.2	19.0	166.8
PC103	2.784	34.7	-	313.1	140.8	5.7
PC 104	3.248	195.2	265.8	256.5	151.3	84.7
PC 105	1.338	80.7	134.0	122.7	58.6	13.6
PC106	-	-	154.6	2561	-	230
PC 108	0.4305	103.0	100.4	7.7	7.8	167.4
PC 109	1.577	110.7	19.6	103.9	198	39.4
PC 110	2.591	384.2	130.1	172.1	129.7	52.3

6.2 Resultados das amostras de teste

Para o presente trabalho foram usadas 12 amostras obtidas de outras fábricas. A tabela 4 mostra os valores indicativos destas amostras. Os resultados desta tabela, representam a média dos resultados das mesmas amostras obtidos pelas fábricas Sul Africana e Francesa.

O programa analítico do espectrómetro de FRX foi definido de tal maneira que fornecesse o resultado de três leituras de cada amostra.

Em relação aos resultados obtidos na Mozal, estes encontram-se sumarizados na tabela 5 onde se indicam para cada parâmetro analisado três resultados. De forma a comparar os resultados apresentados nesta tabela com os valores indicativos apresentados na tabela 4 procedeu-se ao cálculo dos valores médios das amostras estudadas na Mozal, e esses valores são apresentados na tabela 6.

Tabela 4. Valores indicativos das amostras estudadas (controlados na França e RSA)

Amostras	S (%)	Fe (ppm)	Si (ppm)	V (ppm)	Ni (ppm)	Ca (ppm)
H00880	1.142	88.3	42.0	99.3	72.1	132.0
9922	1.381	295.0	143.2	66.0	139.8	103.9
9437	1.159	307.9	208.4	77.0	97.2	128.5
9417	1.187	364.3	185.8	77.1	100.3	113.0
0307	1.210	354.9	220.1	92.3	101.9	133.9
0119	1.220	342.0	188.0	78.1	97.0	121.9
0323	1.231	360.0	237.6	90.0	105.0	143.9
0125	1.180	436.0	293.0	78.9	103.1	130.2
BA274	2.299	331.0	103.0	170.9	96.9	100.9
BA275	2.320	304.0	63.1	171.0	99.9	90.2
BA276	2.309	315.0	55.8	172.1	98.0	83.9
BS100	2.833	143.1	89.3	188.0	118.2	50.8

Tabela 5. Teores de impurezas nas amostras estudadas na Mozal

Amostra		Concentração dos elementos					
		S(%)	V(ppm)	Fe(ppm)	Si(ppm)	Ni(ppm)	Ca(ppm)
H00880	A1	1,146	99.6	88.3	40.8	70.9	130.4
	B1	1,144	98.6	88.6	39.4	70.6	131.3
	C1	1,145	98.6	87.8	42.3	71.4	131.0
9922	A2	1,393	64.7	297.3	143.7	139.5	104.1
	B2	1,397	64.6	296.2	145.5	140.6	104.3
	C2	1,398	64.7	296.2	144.2	140.0	103.9
9437	A3	1,166	77.7	308.6	205.0	97.1	127.2
	B3	1,167	78.5	307.9	205.6	96.6	128.0
	C3	1,169	78.8	307.9	208.7	96.6	127.6
9417	A4	1,180	77.9	362.5	184.6	100.5	112.7
	B4	1,178	78.5	363.2	185.7	99.4	112.5
	C4	1,181	78.2	363.4	183.1	99.9	113.5
0307	A5	1,208	93.3	354.0	219.6	102.1	135.8
	B5	1,207	94.5	354.4	220.8	103.2	134.1
	C5	1,210	92.7	354.4	218.0	102.7	136.0
0119	A6	1,199	80.2	340.5	187.8	96.6	121.8
	B6	1,201	79.6	341.1	187.3	96.5	120.4
	C6	1,204	79.0	341.2	186.9	96.6	121.9
0323	A7	1,227	90.1	360.7	237.4	104.1	144.1
	B7	1,225	90.1	360.0	239.2	104.6	146.7
	C7	1,228	90.1	361.0	237.8	104.2	144.0
0125	A8	1,168	79.6	436.7	294.0	103.1	130.7
	B8	1,172	80.1	436.8	291.2	101.8	129.5
	C8	1,171	80.3	437.4	290.4	102.7	131.0
BA274	A9	2,343	173.0	329.7	100.9	98.4	101.0
	B9	2,343	170.8	331.0	103.1	97.5	100.1
	C9	2,344	170.6	330.8	100.8	97.6	100.1
BA 275	A10	2,348	170.4	303.4	61.3	99.2	90.8
	B10	2,352	171.5	303.8	63.4	99.4	91.1
	C10	2,355	169.8	304.4	62.6	99.2	90.0
BA 276	A11	2,346	172.0	316.3	54.7	98.0	84.6
	B11	2,352	171.0	316.4	55.3	98.4	83.8
	C11	2,357	172.9	317.1	54.3	98.6	85.0
BS100	A12	2,804	189.6	144.5	86.9	117.3	51.1
	B12	2,810	190.1	144.3	89.1	118.8	50.7
	C12	2,814	189.9	144.5	89.0	117.4	51.2

Tabela 6. Teores médios de impurezas nas amostras estudadas na Mozal

Amostras	S (%)	Fe (ppm)	Si (ppm)	V (ppm)	Ni (ppm)	Ca (ppm)
H00880	1.145	88.2	40.9	99.0	71.0	130.9
9922	1.396	296.6	144.5	64.7	140.0	104.1
9437	1.167	308.1	206.4	78.3	96.8	127.6
9417	1.180	363.0	184.5	78.2	99.9	112.9
0307	1.209	354.3	219.0	93.5	102.8	135.3
0119	1.201	340.9	187.3	79.6	96.6	121.4
0323	1.227	360.5	238.1	90.1	104.3	144.9
0125	1.170	437.0	292.0	80.0	102.5	130.4
BA274	2.344	330.5	101.6	171.5	97.9	100.4
BA275	2.352	303.9	62.4	170.6	99.3	90.7
BA276	2.352	316.6	54.8	172.0	98.0	84.5
BS100	2.809	144.5	88.3	189.9	117.8	51.2

O estudo da exactidão das análises realizadas na Mozal, foi feito através do cálculo do erro obtido, confrontando-se os dados apresentados na tabela 4 e os dados apresentados na tabela 6. O cálculo do erro relativo foi realizado usando-se a relação:

$$E_r = \frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100 \quad (12)$$

Onde:

E_r - corresponde ao erro relativo em unidades de percentagem

X_i - é um valor individual, correspondente ao parâmetro em estudo

\bar{X} - é a média aritmética dos valores individuais

A tabela 7 indica os valores dos erros relativos obtidos nas determinações mencionadas anteriormente. A título de exemplo o valor do erro relativo para determinação do enxofre na amostra 9922, corresponde a 1.1%, foi calculado tomando como base $X_i = 1.396$ e $\bar{X} = 1.381$.

Tabela 7. Erro relativo entre os valores indicativos e os obtidos nas amostras estudadas

Amostra	S(%)	Fe(%)	Si(%)	V(%)	Ni(%)	Ca(%)
H00880	0.3	-0.1	-2.6	-0.3	-1.5	-0.8
9922	1.1	0.5	0.9	-2.0	0.1	0.2
9437	0.7	0.1	-1.0	1.7	-0.4	-0.7
9417	-0.6	-0.4	-0.7	1.4	-0.4	-0.1
0307	-0.1	-0.2	-0.5	1.3	0.9	1.0
0119	-1.6	-0.3	-0.4	1.9	-0.4	-0.4
0323	-0.3	0.1	0.2	0.1	-0.7	0.7
0125	-0.8	0.2	-0.3	1.4	-0.6	0.2
BA274	2.0	-0.2	-1.4	0.4	1.0	-0.5
BA275	1.4	-0.0	-1.1	-0.2	-0.6	0.6
BA276	1.9	0.5	-1.8	-0.1	0	0.7
BS100	-0.8	1.0	-1.1	1.0	-0.3	0.8

6.3 Discussão dos resultados

Neste trabalho foram apresentados os resultados obtidos na determinação do enxofre, ferro cálcio, níquel, silício e vanádio nas amostras do coque. Foram seleccionadas 12 amostras de teste e analisadas pelo método de FRX nos laboratórios pertencentes à Mozal S.A.R.L.

Em relação ao enxofre o erro máximo corresponde a 2%, em relação ao ferro corresponde a 1%, em relação ao silício corresponde a -2.6%, em relação ao vanádio corresponde a -2.0%, em relação ao níquel corresponde a -1.5% e em relação ao cálcio corresponde a 1%. A margem de erro apresentada, a exceção do caso do silício, indica uma boa concordância entre os resultados obtidos na Mozal e os obtidos nas fábricas da França e da África do Sul.

Tomando em conta o nível de concentrações em jogo que se referem à percentagem e partes por milhão, constata-se que a maior parte dos erros é inferior a 2% o que está de acordo com o estabelecido pelo fornecedor do equipamento.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho teve como objectivo a verificação do desempenho do espectrofotómetro de fluorescência de raios-X na determinação de impurezas no coque. Assim sendo, são válidas as seguintes conclusões:

- 1) Verifica-se que para o enxofre as amostras indicam erros relativos de -1.6 % a 2.0 %, para o ferro de -0.4 % a 1.0 %, para o silício de -2.6% a 0.9 %, para o vanádio de -2.0 a 1.9 %, para o níquel de -1.5 % a 1.0 % e para o cálcio de -0.8 a 1.0 %. Com base nos resultados apresentados, a exceção do silício, constata-se que os erros relativos são inferiores a 2% o que segundo as especificações do fornecedor é indicativo de um bom desempenho do aparelho montado na Mozal.
- 2) Verifica-se que para o caso do silício, o erro relativo obtido para a maioria das amostras é sempre por defeito o que pode indicar a existência de um erro sistemático.
- 3) Para além dos cuidados com o processo de calibração do instrumento, deve-se prestar especial atenção à preparação das amostras na medida que se constata grandes erros por motivo de contaminação das amostras. Para evitar tal, é recomendável a limpeza do material e o uso de luvas plásticas durante o processo de manuseamento das amostras.

8. BIBLIOGRAFIA

1. Analysis Laboratory Missions (1997) . Aluminium Pechiney. Saint Jean-de -Maurienne.
2. Skoog, D. A. and West, D. M. (1980). Principles of instrumental analysis. 2nd edition, Saunders college Philadelphia-USA.
3. Grjotheim, K., Kvande, H. (1993). Introduction to aluminium electrolysis. 2nd edition, Aluminium Verlag. Germany.
4. Jenkins, R. (1988). X-Ray fluorescence spectrometry. Vol 99, Wiley Interscience Publication, New York- USA.
5. Brissaud, I. et al. (1989). Synchrotron radiation induced XRF at LURE. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, Articles, vol. 131, N°2, 399-413.
6. Ewing, G.W. (1972). Métodos Instrumentais de análise química. Vol 1, Edgard Blucher Ltda, São Paulo- Brasil
7. Skoog, D. A. and Leary, J. J. (1992). Principles of instrumental analysis. 4th edition, Saunders college publishing, New York.
8. Mozal carbon process technical training document (1999). CarbTr001-Process specialist-Carbon..
9. Birks, L. S. (1985). X-ray spectrometry: Historical perspective and projections for the future, spectrochimica acta. Vol. 40B, N° 9, 1161-1985pp.
10. Chevallier, P. et al. (1991). Determination of trace elements in aluminium with synchrotron radiation-induced by X-ray fluorescence. Vol. 20, 293/295.
11. Economou, A. et al. (1996). Deconvolution of analytical peaks by means of the Fast Hartley transform. Vol. 121, 1015/ 1018 pp.
12. Pearce, B.C. et al. (1990). Use of X-ray fluorescence spectrometry for the direct multi-element analysis of powders. Vol. 115, 1397/1403.
13. Ahmedali, S.T. (1989). X-ray fluorescence analysis in the geological sciences. Advances in Methodology, Vol. 7 , Canada.
14. Bertin, E. P. (1975). Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. 2nd edition.
15. Klockenkamper, R. (1997). Total-reflection X-ray fluorescence analysis. John Wiley and Sons, New York.
16. Lachance, G. R. and Claisse, F. (1995). Quantitative X-ray fluorescence analysis. Theory and application, New York, John Wiley and sons.
17. Anodes for aluminium industry (1995). 1st edition, publications R & D carbon Ltd. Switzerland.

ANEXOS

ANEXO 1. Curva de calibração do níquel

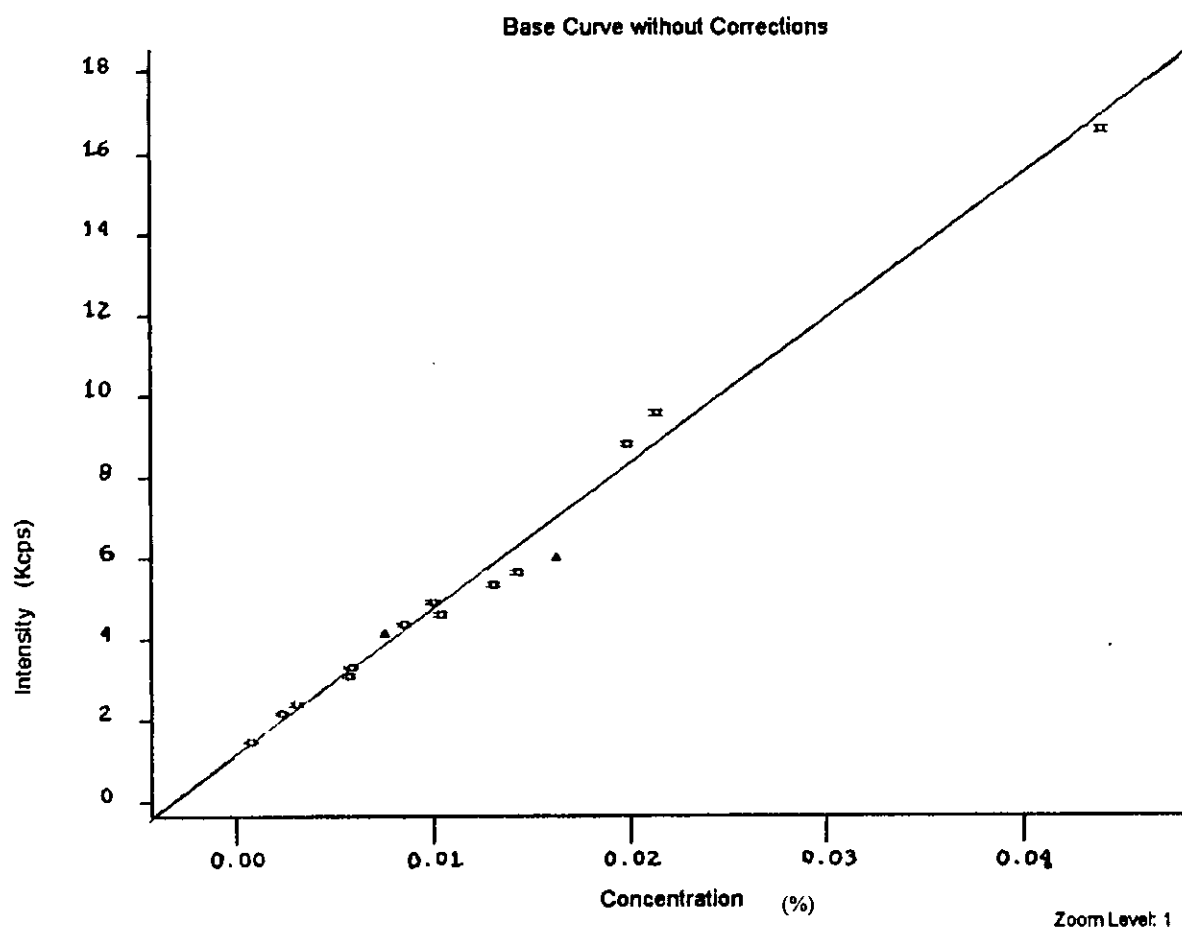


Figura 1. Curva de calibração do níquel

ANEXO 2. Curva de calibração do ferro

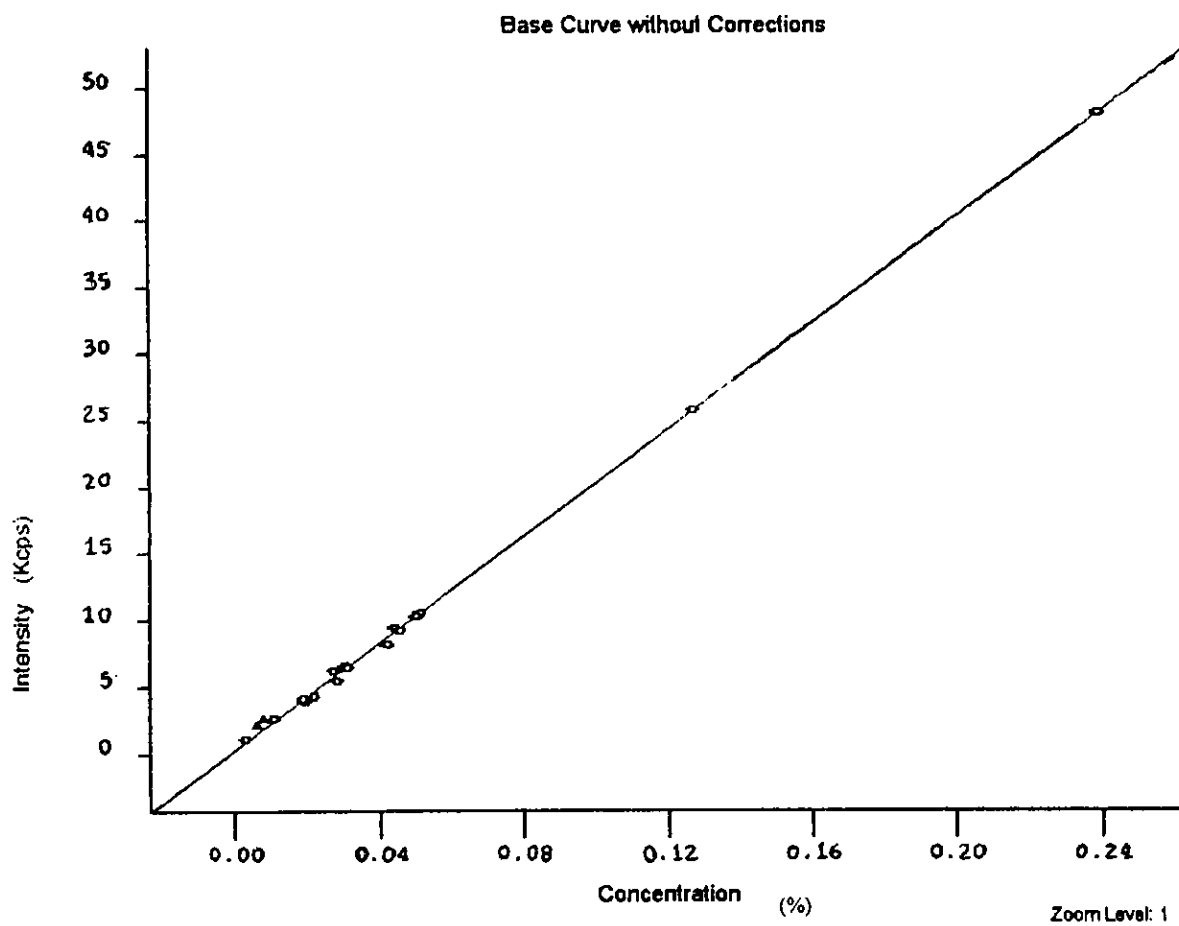


Figura 2. Curva de calibração do ferro

ANEXO 3. Curva de calibração do cálcio

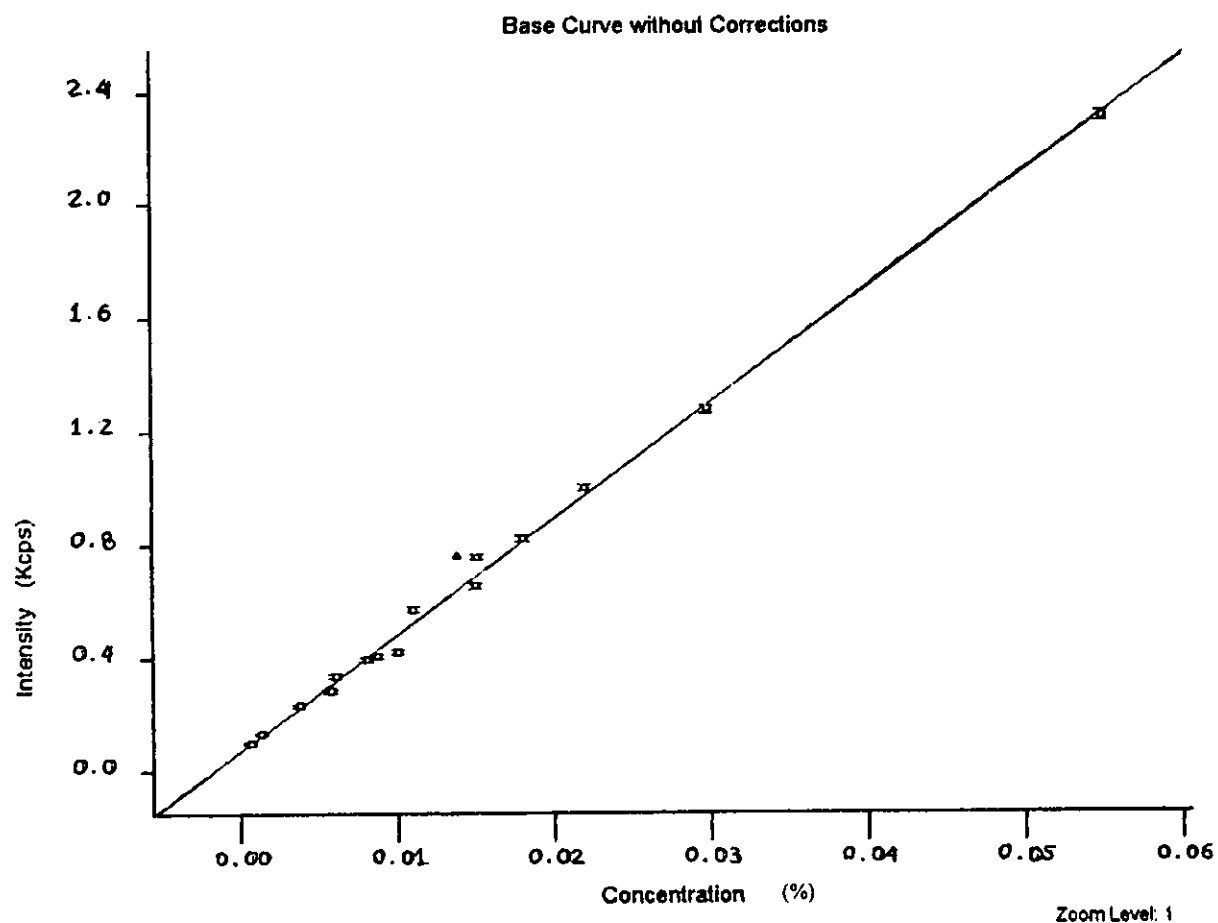


Figura 3. Curva de calibração do cálcio

ANEXO 4. Curva de calibração do silício

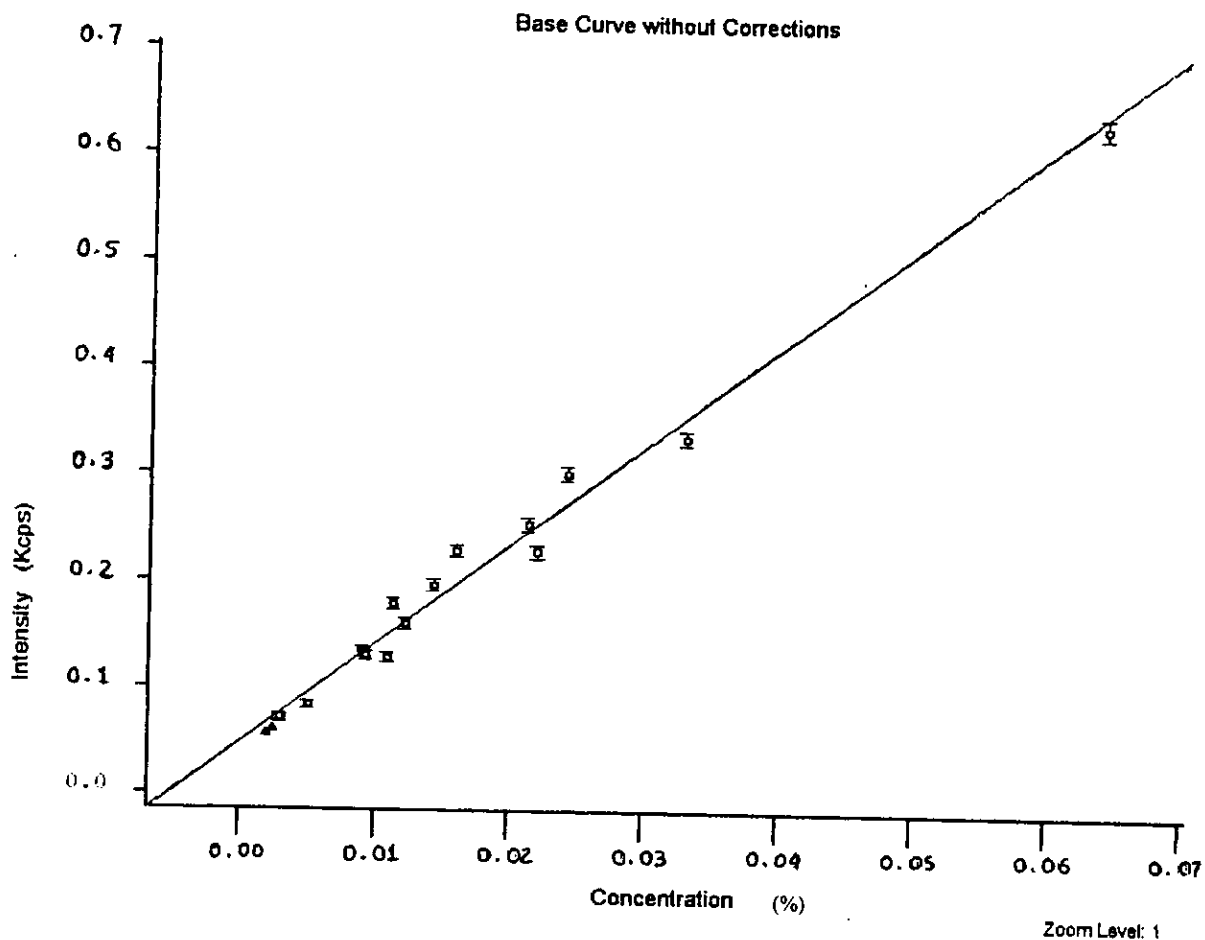


figura 4. Curva de calibração do silício

ANEXO 5. Curva de calibração do vanádio

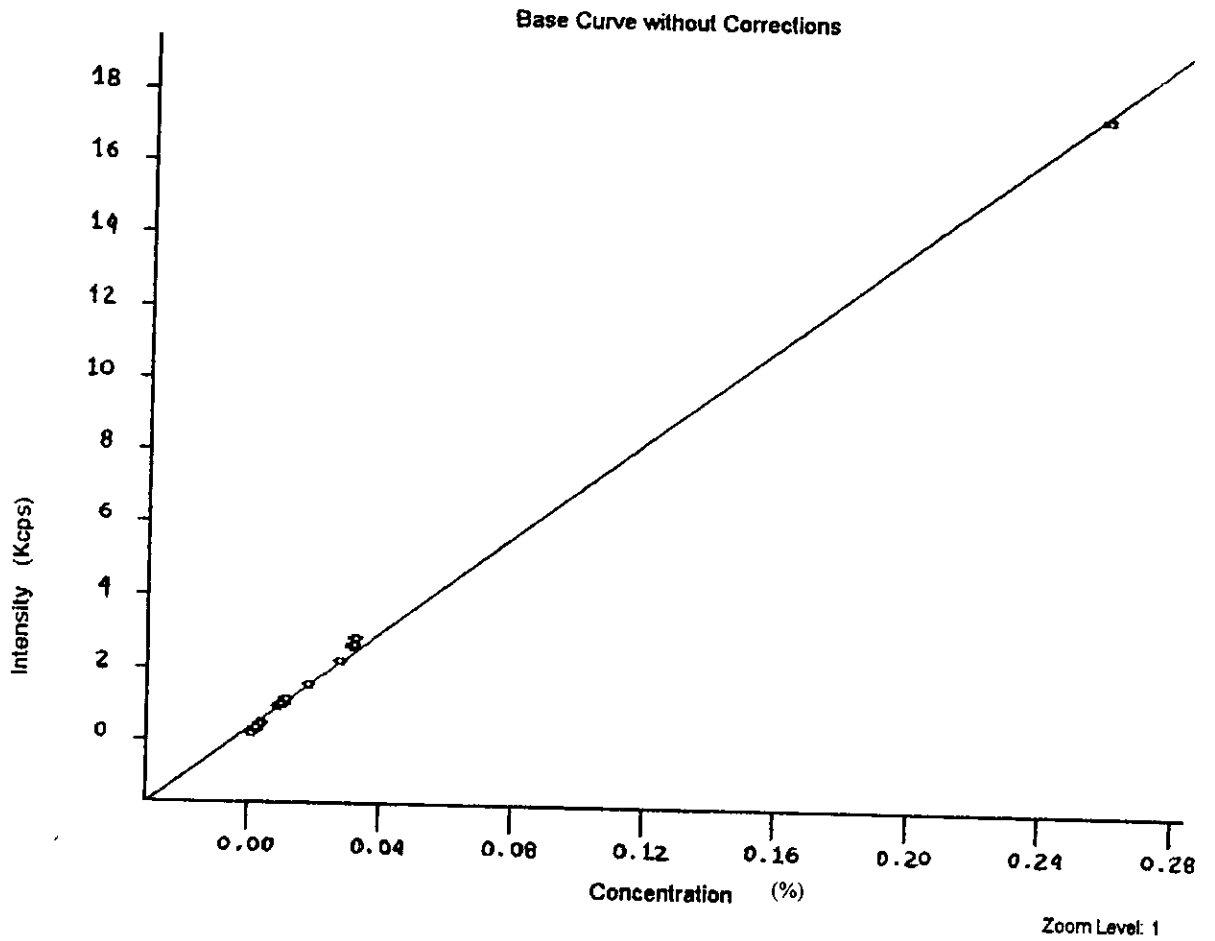


Figura 5. Curva de calibração do vanádio

ANEXO 6. Curva de calibração do enxofre

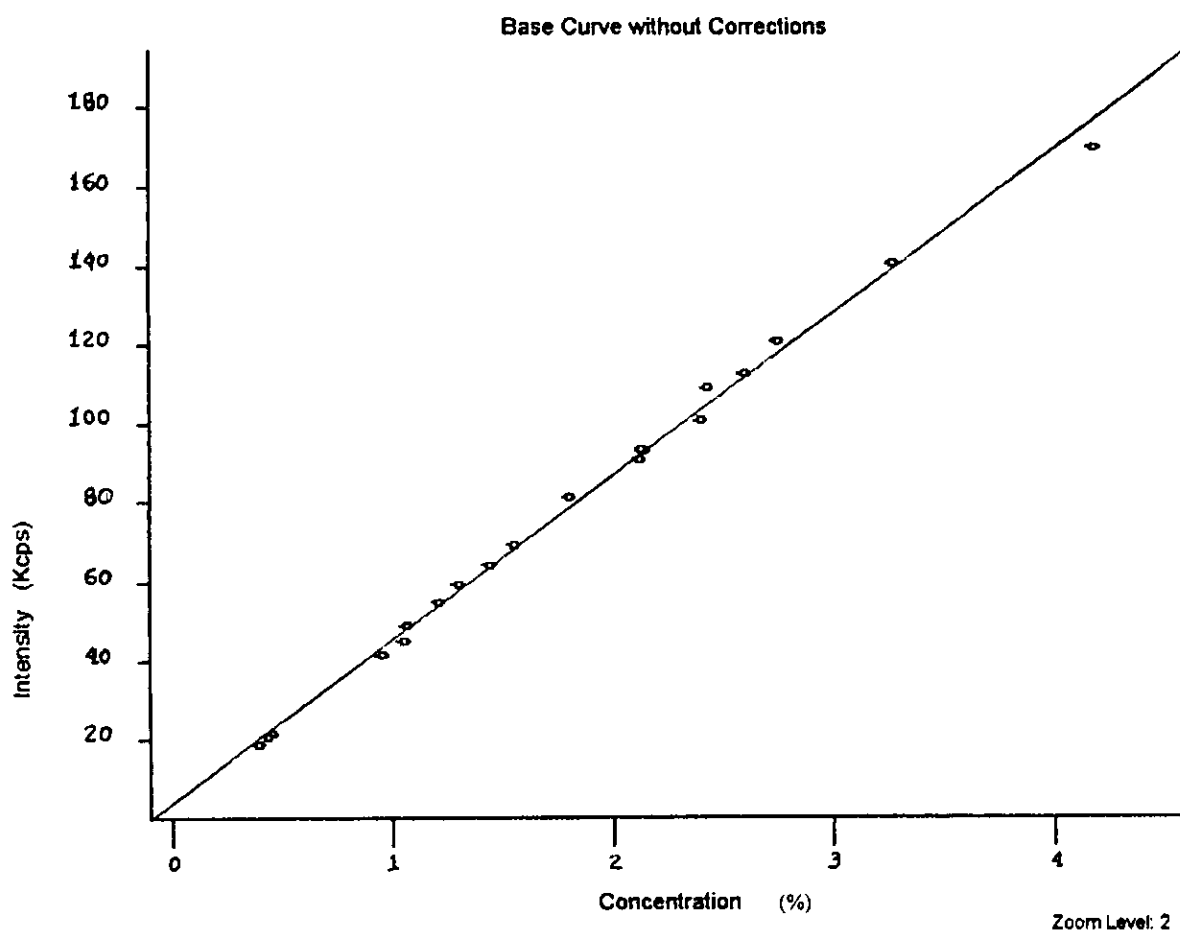


Figura 6. Curva de calibração do enxofre