

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
(CEFET-MG)**

**Mariana Cardoso de Oliveira**

**AVALIAÇÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE FERRO  
TOTAL EM MINÉRIO DE FERRO**

**Belo Horizonte (MG)**

**2018**

**Mariana Cardoso de Oliveira**

**AVALIAÇÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE FERRO  
TOTAL EM MINÉRIO DE FERRO**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Bacharel em Química Tecnológica.**

**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Janice Cardoso Pereira  
Rocha.**

**Coorientador: Prof. Cleverson Fernando  
Garcia**

**CEFET-MG**

**Belo Horizonte (MG)**

**2018**

**Mariana Cardoso de Oliveira**

**AVALIAÇÃO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE FERRO  
TOTAL EM MINÉRIO DE FERRO**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado em  
Química Tecnológica  
CEFET-MG**

**Belo Horizonte, 06 de julho de 2018**

**Prof<sup>ª</sup>. Janice Cardoso Pereira Rocha  
(orientadora – CEFET-MG)**

**Prof. Cleverson Fernando Garcia  
(coorientador – CEFET-MG)**

**Prof. Patterson Patrício de Souza  
(avaliador – CEFET MG)**

**Samantha Eliza Vivekananda dos Santos  
(avaliadora – VALE S/A)**

## AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, por me permitir viver e ser feliz.

À minha família, minha base, por todo amor e apoio.

À minha irmã, Sarah, por me fazer sorrir nos momentos mais difíceis.

Aos amigos por todo companheirismo e pelos momentos excepcionais compartilhados.

À minha amiga, Priscila, por escolher compartilhar mais esse desafio.

À prof<sup>a</sup>. Janice, minha grande mentora, por acreditar no meu potencial.

Ao prof. Cleverson, por toda orientação e suporte durante o desenvolvimento desse trabalho.

Aos parceiros da pesquisa, em especial a Júlia, pelo grande aprendizado e dificuldades superadas nas tardes infinitas no laboratório.

Ao Sanderson, por toda atenção e conhecimento compartilhado sobre calibração.

À Vale S.A., em especial a Samantha Santos, pelo suporte técnico.

À FUNED, em especial a Rosana Cunha, pelo apoio durante a realização dos ensaios.

Ao CEFET MG, por ser meu lar.

*"Faith is taking the first step even when you don't  
see the whole staircase"*

*Martin Luther King*

## RESUMO

### **OLIVEIRA, M. C; ROCHA, J. C. PEREIRA; GARCIA, C. F. Avaliação da incerteza de medição na determinação de ferro total em minério de ferro.**

Na comercialização internacional do minério de ferro, o preço é determinado em negociações anuais e um dos principais parâmetros de influência é o teor de ferro total apresentado pelo lote negociado. Uma técnica volumétrica de análise permite a dosagem do teor de ferro total nesta matriz, a partir da redução prévia dos íons ferro (III) e a sua oxidação quantitativa com uma solução padrão de dicromato de potássio em meio fortemente ácido, conforme procedimento descrito na norma internacional ISO 2597-2 (2015). A comercialização do minério de ferro está então baseada no resultado de uma análise química clássica por meio da qual é realizada a quantificação do teor de ferro, e portanto torna-se fundamental garantir a qualidade e, conseqüentemente, a confiabilidade dos resultados gerados nessa análise. A avaliação da incerteza de medição de ensaios experimentais é uma exigência normativa no processo de acreditação de laboratórios e pode ser vista como um indicativo quantitativo da qualidade de um resultado analítico, além de ser um diferencial competitivo entre as empresas, principalmente para as prestadoras de serviços na área de ensaios e calibrações. O presente trabalho tem como principal objetivo avaliar e quantificar a incerteza de medição no ensaio de determinação do teor de ferro total em minério, cujos procedimentos são descritos pela ISO 2597-2 (2015), observando os requisitos da qualidade definidos pela NBR ISO/IEC 17025 (2017). A verificação do método normalizado foi realizada por meio do estudo da precisão, tendência e exatidão, analisando-se um material de referência certificado de minério de ferro, bem como um material de controle de qualidade interno. A avaliação da incerteza de medição foi realizada seguindo-se a metodologia proposta pelo Guia para a Expressão de Incerteza de Medição do INMETRO (2008) e consistiu na identificação das fontes de incerteza de medição significativas para o ensaio, seguida da estimativa da incerteza padrão associada a cada fonte, da incerteza combinada e da incerteza expandida associada ao teor de ferro total. A sistematização do processo para avaliação da incerteza foi realizada por meio da elaboração de uma planilha desenvolvida no software Excel®, visando a praticidade no desempenho da rotina de um laboratório de ensaios. Durante a verificação do método nas condições especificadas de uso, os parâmetros de desempenho avaliados atenderam aos critérios de aceitação estabelecidos. A incerteza expandida associada ao teor de ferro total estimada (U) foi de 0,39%  $m m^{-1}$ .

**Palavras-chave:** incerteza de medição; verificação de método; minério de ferro.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Curva de distribuição normal.....	25
Figura 2 – Curva de distribuição retangular.....	27
Figura 3 – Curva de distribuição triangular.....	28
Figura 4 – Diagrama de Ishikawa para determinação do teor de ferro total.....	43
Figura 5 – Contribuição percentual das fontes para a incerteza de medição total.....	49
Figura 6 – Planilha de avaliação da incerteza de medição do teor de ferro total.....	52
Figura 7 - Etapas da titulação da amostra de minério de Ferro.....	71
Fluxograma 1 – Processo de estimativa da Incerteza de Medição.....	23
Fluxograma 2 – Aceitação dos resultados do ensaio.....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fórmula química e conteúdo teórico de ferro (em %) dos principais minerais portadores de ferro.....	14
Tabela 2 – Principais estados brasileiros que possuem reservas de minério de ferro.....	15
Tabela 3 – Amostras analisadas no estudo da precisão do método.....	34
Tabela 4 – Resultados do teor de ferro total obtidos no estudo da repetibilidade do método.....	39
Tabela 5 – Resultados da média, desvio padrão e coeficiente de variação para as amostras analisadas no estudo da repetibilidade.....	39
Tabela 6 – Resultados do teor de ferro total obtidos no estudo da precisão intermediária do método.....	41
Tabela 7 – Resultados da média, desvio padrão e coeficiente de variação para as amostras analisadas no estudo da precisão intermediária.....	41
Tabela 8 – Valores das massas molares, das incertezas expressas e das incertezas padrão associadas aos elementos constituintes do dicromato de potássio.....	45
Tabela 9 – Fontes de incerteza na concentração da solução de dicromato de potássio.....	47
Tabela 10 – Fontes de incerteza e respectivas porcentagens de contribuição para determinação de ferro.....	49
Tabela 11 – Valor do fator de abrangência k em função do número de graus de liberdade efetivos e do nível de confiança adotado.....	59
Tabela 12 - Valores de fração em massa obtidos pelo método de dissolução por bomba PTFE para o material de Controle de Qualidade IF 17.....	63

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BIPM	<i>International Bureau of Weights and Measures</i>
CEFET MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
DNPM	Departamento Nacional De Produção Mineral
DPR	Desvio padrão relativo
ER	Erro relativo
FFB	Formações Ferríferas Bandadas
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
ICP	Espectrometria de emissão atômica em plasma de acoplamento indutivo
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	Organização Internacional de Normalização
LANAGRO	Laboratório Nacional Agropecuário
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MG	Minas Gerais
MRC	Material de referência certificado
NBR	Norma Brasileira
PIB	Produto interno bruto
POP	Procedimento operacional padrão
SI	Sistema Internacional de Unidades
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Amplitude
$c$	Coefficiente de sensibilidade
$E_n$	Erro normalizado
$k$	Fator de abrangência
$m$	Massa
$n$	Total de ensaios efetuados por amostra
$s$	Desvio padrão amostral
$s^2$	Variância experimental
$s_{pi}$	Desvio padrão da precisão intermediária
$T$	Temperatura
$t$	Total de amostras ensaiadas
$u$	Incerteza padrão
$U$	Incerteza expandida
$u_c$	Incerteza padrão combinada
$V$	Volume
$X_v$	Valor verdadeiro da grandeza $X$
$\bar{x}$	Média aritmética
$\Delta$	Varição
$\sigma$	Desvio padrão populacional

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Minério de ferro .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2 Determinação do teor de ferro total em minério de ferro .....</b>	<b>16</b>
<b>2.3 Acreditação de laboratórios de ensaio.....</b>	<b>17</b>
<b>2.4 Verificação de métodos .....</b>	<b>17</b>
2.4.1 Parâmetros de desempenho.....	18
<b>2.5 Incerteza de medição .....</b>	<b>21</b>
2.5.1 Erros e incerteza de medição .....	21
2.5.2 Avaliação da Incerteza de Medição .....	22
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1 Determinação do teor de ferro total em minério de ferro .....</b>	<b>31</b>
3.1.1 Reagentes e soluções.....	31
3.1.2 Materiais .....	31
3.1.3 Preparo da amostra de laboratório .....	32
3.1.4 Medida de massa da amostra de ensaio .....	32
3.1.5 Abertura da amostra .....	32
3.1.6 Redução .....	33
3.1.7 Titulação .....	33
<b>3.2 Verificação do método .....</b>	<b>33</b>
3.2.1 Precisão.....	33
3.2.2 Tendência/Recuperação e exatidão .....	35
<b>3.3 Avaliação da incerteza de medição do método.....</b>	<b>35</b>
3.3.1 Especificação do mensurado.....	35
3.3.2 Identificação das fontes de incerteza.....	35
3.3.3 Quantificação dos componentes de incerteza .....	35
3.3.5 Determinação da incerteza expandida .....	36
3.3.6 Expressão do resultado .....	36
3.3.7 Sistematização do cálculo de incerteza .....	36
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1 Determinação do teor de ferro total em minério de ferro .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2 Verificação do método .....</b>	<b>38</b>
4.2.1 Repetibilidade .....	38
4.2.2 Precisão intermediária .....	40

4.2.3 Tendência/Recuperação e exatidão .....	42
<b>4.3 Avaliação da incerteza de medição.....</b>	<b>42</b>
4.3.1 Especificação do mensurado.....	42
4.3.2. Identificação das fontes de incerteza.....	42
4.3.3 Quantificação dos componentes de incerteza .....	43
4.3.4 Cálculo da incerteza padronizada combinada do teor de ferro .....	48
4.3.5 Determinação da incerteza expandida do teor de ferro .....	50
4.3.7 Sistematização da avaliação da incerteza de medição .....	51
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>53</b>
<b>6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>54</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>55</b>
<b>ANEXO 1 – Tabela de distribuição t .....</b>	<b>59</b>
<b>ANEXO 2 – Certificado de análise do material de referência certificado CRM ITAK-032 .....</b>	<b>61</b>
<b>ANEXO 3 - Análise do material de Controle de Qualidade IF 17 .....</b>	<b>64</b>
<b>ANEXO 4 – Certificado de calibração da balança analítica .....</b>	<b>65</b>
<b>ANEXO 5 – Certificado de calibração do balão volumétrico .....</b>	<b>68</b>
<b>ANEXO 6 – Certificado de calibração da bureta .....</b>	<b>69</b>
<b>ANEXO 7 – Procedimento operacional padrão para determinação do teor de ferro total.....</b>	<b>70</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O minério de ferro tem importância histórica e contribuiu notavelmente para o grande avanço da humanidade nos primórdios da produção capitalista, ao possibilitar o surgimento do aço, que se tornou importante matéria prima empregada em diversos setores industriais como construção civil, setor automobilístico, produção de eletrodomésticos, entre outros (JESUS, 2009).

A mineração do ferro está presente tanto em países desenvolvidos quanto nos países em desenvolvimento e, no Brasil, contribui de forma significativa para a composição do produto interno bruto (PIB). A indústria de transformação do minério de ferro brasileira ocupa um lugar de destaque e é uma das mais competitivas do mundo, devido a fatores como a abundância de recursos e reservas naturais de alta qualidade (MAIA, 2011). Os preços do minério de ferro são determinados em negociações anuais e um dos principais parâmetros de influência é a concentração de ferro total (JESUS, 2009).

A quantificação do teor de ferro total presente no minério é de suma importância para sua comercialização e pode ser realizada conforme procedimento descrito na norma internacional ISO 2597-2, atualizada em 2015, que utiliza um método volumétrico de análise. Desde o ano de 2005, o método volumétrico adotado pelo sistema ISO emprega o dicromato de potássio como agente titulante e a difenilaminassulfonato de sódio como indicador, em meio fortemente ácido, após redução quantitativa majoritária do ferro (III) pelo cloreto de estanho (II), seguida da redução do ferro remanescente pelo cloreto de titânio (III).

A adoção de medidas de garantia da qualidade analítica se tornou um requisito formal em muitos laboratórios de controle da qualidade, visto que muitas transações comerciais importantes, como comercialização do ferro em minério, estão baseadas em resultados obtidos por meio de análises químicas quantitativas clássicas ou instrumentais (EURACHEM/CITAC, 2012).

Dentro desta visão da gestão da qualidade, a acreditação é considerada um processo valioso por meio do qual um laboratório obtém reconhecimento formal da sua competência técnica para a realização de ensaios específicos e garante a confiabilidade analítica de seus serviços. No Brasil, a concessão e a manutenção da acreditação de procedimentos em laboratórios de ensaios e calibrações é de responsabilidade do Instituto Nacional de Metrologia, INMETRO, e o processo é realizado de acordo com os requisitos estabelecidos pela norma internacional e traduzida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas, a NBR ISO/ IEC 17025 (2017). Dentre os requisitos da qualidade, duas especificações importantes

dessa norma são que o laboratório deverá garantir que possui capacidade técnica para executar o método e avaliar a incerteza de medição associada.

A incerteza de medição é o indicativo quantitativo da qualidade de um resultado analítico, sem o qual a avaliação crítica deste pode ser comprometida. Sua avaliação pode ser realizada seguindo a metodologia preconizada pelo International Bureau of Weights and Measures (BIPM) no Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (2008) e consiste na identificação das fontes significativas de incerteza para o processo de medição, seguida da quantificação e combinação destas, expressa na forma da incerteza padrão combinada. A declaração do resultado de uma medição só é considerada completa se o valor atribuído ao mensurando estiver associado à sua incerteza de medição (MAPA, 2011).

Além de ser uma exigência normativa no processo de acreditação, a avaliação da incerteza de medição nos resultados de ensaios e calibrações se apresenta como uma ferramenta fundamental para a garantia da qualidade e pode ser um diferencial competitivo dentre os laboratórios, principalmente para aqueles que são prestadores de serviços para terceiros (MAAG *et. al.*, 2013).

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar e quantificar a incerteza de medição no ensaio de determinação do teor de ferro total em minério, observando os requisitos de processo da qualidade definidos pela NBR ISO/IEC 17025 (2017) e aplicando o método oficial descrito na norma ISO 2597-2 (2015), que um método volumétrico de análise.

E como objetivos específicos visa ainda:

- a) elaborar um procedimento operacional padrão (POP) para a determinação de ferro total em minério de ferro;
- b) verificar o método normalizado para determinação do teor de ferro total em minério de ferro a partir da avaliação dos parâmetros de desempenho e utilizando material de referência certificado, bem como material de referência interno;
- c) identificar as fontes de incerteza de medição do ensaio a partir da elaboração do Diagrama Ishikawa;
- d) quantificar a incerteza de medição por meio da determinação da incerteza padrão associada a cada fonte identificada, da incerteza padrão combinada e da incerteza expandida e
- d) propor um modelo de planilha para o cálculo da estimativa da incerteza de medição para o ensaio de determinação de ferro total.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Minério de ferro

O ferro é o quarto elemento químico mais abundante da crosta terrestre, presente em uma proporção de 4,5% em massa. É um metal de transição representado pelo símbolo de elemento químico Fe. Sua massa atômica é 56 u e é encontrado em dois estados de valência na crosta terrestre: o ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e o férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (SANTOS, 2016; CARVALHO *et al.*, 2014).

A principal fonte de ferro na natureza é o minério de ferro. Apesar de vários minerais apresentarem ferro em sua constituição, somente os óxidos apresentam elevadas concentrações, permitindo a exploração economicamente viável para obtenção de ferro (SANTOS, 2016; CARVALHO *et al.*, 2014).

A Tabela 1 apresenta os principais minerais que contêm ferro e seus respectivos conteúdos teóricos e fórmulas químicas.

**Tabela 1** – Fórmula química e conteúdo teórico de ferro dos principais minerais que contêm de ferro

Mineral	Fórmula química	Conteúdo teórico de ferro (% m m <sup>-1</sup> )
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	72,4
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	69,9
Goethita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	62,9
Siderita	$\text{FeCO}_3$	48,2

Fonte: Adaptado de Carvalho *et al.* (2014)

As reservas mundiais estimadas de minério de ferro são da ordem de 190 bilhões de toneladas e estão localizadas principalmente na Austrália (53 bilhões), Rússia (25 bilhões), Brasil (22,6 bilhões), China (23 bilhões) e Índia (8,1 bilhões). Em 2014, a produção mundial foi de mais de 3,2 bilhões de toneladas e concentrou-se principalmente na China, Brasil, Rússia, Austrália e na Índia (DNPM, 2016).

A mineração do ferro está presente tanto em países desenvolvidos quanto nos países em desenvolvimento e apresenta importância significativa para o seu produto interno bruto (PIB). Por apresentar um interessante aproveitamento econômico e propriedades físico-químicas desejáveis, cerca de 99 % do minério de ferro produzido é destinado à indústria siderúrgica para a fabricação de aço, empregado posteriormente em diversos setores

industriais como construção civil, setor automobilístico, produção de eletrodomésticos, etc. (JESUS, 2009).

A indústria de transformação do minério de ferro brasileira é uma das mais competitivas do mundo devido a fatores como a abundância de recursos e reservas minerais ferro de média a alta qualidade (MAIA, 2011). Os diferentes minérios de ferro explorados comercialmente no Brasil apresentam uma mineralogia bastante simplificada, sendo compostos basicamente de hematita, com elevados teores de ferro e quantidades pequenas de elementos indesejados, como enxofre, alumínio, fósforo e carbonatos (TAKEHARA, 2004).

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial, com mais de 411 milhões de toneladas produzidas anualmente, sendo as principais reservas de minério de ferro evidenciadas na Tabela 2.

**Tabela 2** – Principais estados brasileiros que possuem reservas de minério de ferro

Estado	Percentual da reserva nacional (%)	Teor médio de ferro (% m m <sup>-1</sup> )
Minas Gerais	72,5	46,3
Mato Grosso do Sul	13,1	55,3
Pará	10,7	64,8

Fonte: DNPM, 2016

As principais regiões mineradoras brasileiras são o Quadrilátero Ferrífero (MG), a Província Mineral de Carajás (PA) e a região de Corumbá (MS), as quais contêm depósitos em rochas constituídas de Formações Ferríferas Bandadas (FFB), denominadas de itabiritos e jaspelitos (VALE, 2013). O Quadrilátero Ferrífero, por sua vez, está situado na parte central do estado de Minas Gerais e apresenta uma área de aproximadamente 7000 km<sup>2</sup>. É uma região de grande concentração das reservas de minério com alto teor de ferro, sendo considerada uma das principais produtoras do mundo (NASCIMENTO, 2010).

A produção de minério de ferro no Brasil se desenvolve em minas a céu aberto, nas quais a lavra é realizada em bancadas com desmonte por explosivos e o beneficiamento por meio das etapas de britagem, peneiramento, lavagem, classificação, concentração e pelotização (JESUS, 2009), sendo as principais empresas produtoras Vale S.A., Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), Gerdau, COMISA, VALLOUREC, Mineração e Metálicos S.A (MMX) e Usiminas (IBRAM, 2015).

Após o beneficiamento, o minério bruto (ROM) gera produtos que podem ser classificados como granulados (granulometria acima de 6,3 mm) e finos: *sinterfeed*

(granulometria entre 0,15 e 6,3 mm) e *pelletfeed* (granulometria abaixo de 0,15mm) (JESUS, 2009; NASCIMENTO, 2010).

## 2.2 Determinação do teor de ferro total em minério de ferro

O preço do minério de ferro é determinado em negociações anuais entre os compradores (usinas siderúrgicas principalmente) e vendedores (empresas de mineração), sendo a concentração de ferro um dos principais parâmetros influenciadores. Por esse motivo, a determinação do teor de ferro total é de suma importância para comercialização do minério (LA CRUZ, 2013; JESUS, 2009).

A determinação do teor de ferro presente no minério de ferro pode ser realizada por meio de métodos volumétricos clássicos, conforme descrito em normas internacionais, como ISO 2597-2 (2015) e ASTM E246 (2010), e nacionais, como NBR ISO 2597-2 (2013) e ABNT NBR 8577 (2011). Outras metodologias alternativas são baseadas em técnicas instrumentais, como proposto, por exemplo, na ISO 9516-1 (2003), que recomenda a espectrometria de fluorescência de raios-X por comprimento de onda.

A titulação volumétrica é considerada um método quantitativo primário de análise baseado em uma reação entre o analito e um reagente padrão conhecido. Envolve a medida de volume de uma solução de concentração conhecida (agente titulante) necessária para reagir essencial e completamente com o analito (SKOOG *et al.*, 2014). O resultado obtido por métodos primários de medição possui a mais alta qualidade metrológica, é rastreável diretamente ao Sistema Internacional de Unidades (SI) e o apresenta menor incerteza associada (EURACHEM/CITAC, 2012).

A norma ISO 2597-2 (2015) especifica um método volumétrico para a determinação do teor de ferro total em minério de ferro, após redução quantitativa majoritária do ferro (III) pelo cloreto de estanho (II), seguida da redução do ferro remanescente pelo cloreto de titânio (III). O excesso desse agente redutor é então oxidado por meio da adição de uma solução diluída de dicromato de potássio. A titulação do ferro (II) é realizada empregando-se uma solução de dicromato de potássio como agente titulante e a difenilaminassulfonato de sódio como indicador. Este método é aplicável à faixa de concentração de 30% a 72% ( $m\ m^{-1}$ ) de ferro em minério de ferro naturais, em concentrados e aglomerados de minério de ferro, incluindo o minério sinterizado.

### **2.3 Acreditação de laboratórios de ensaio**

A acreditação de laboratórios é o reconhecimento formal da competência técnica para a realização de ensaios ou calibrações específicas. Este processo pode ser realizado conforme estabelecido pela norma ISO/IEC 17025 (2017) e visa facilitar a cooperação entre laboratórios e outros organismos, auxiliando na troca de experiências e na harmonização de normas e procedimentos.

A NBR ISO/IEC 17025 (2017) estabelece os requisitos para gestão da qualidade em laboratórios de ensaios e calibração que buscam a garantia da confiabilidade analítica de seus serviços (NETTO, 2008). Para isso, o laboratório deve obedecer rigorosamente aos requisitos gerais (item 4), de estrutura (item 5), de recurso (item 6), de processo (item 7) e do sistema de gestão (item 8), descritos na referida norma.

Dentre os requisitos de recurso, é especificado que o laboratório deva ter acesso aos equipamentos adequados para correta realização do ensaio, incluindo instrumentos de medição, reagentes e materiais de referência, e que é necessário realizar a calibração e identificação unívoca dos equipamentos de medição que podem afetar a validade dos resultados (NBR ISO/IEC 17025, 2017).

Nos requisitos de processo, a norma especifica que o laboratório de ensaio deverá utilizar métodos adequados para finalidade pretendida e que, antes de implantá-los, ele deverá verificar se é capaz de realizá-los adequadamente. Outra especificação evidenciada é a avaliação da incerteza de medição, na qual o laboratório deverá considerar todas as contribuições significativas utilizando-se métodos de análise adequados (NBR ISO/IEC 17025, 2017).

Além de ser uma exigência normativa, a avaliação da incerteza de medição nos resultados de ensaio é uma ferramenta de grande utilidade para o laboratório, pois possibilita a identificação e controle dos fatores que influenciam significativamente no resultado do ensaio, resultando na garantia da qualidade e maior competitividade dos serviços prestados (MAAG *et al.*, 2013).

### **2.4 Verificação de métodos**

A validação de um método pode ser definida como a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos (VIM, 2012).

Segundo INMETRO (2011), a validação estabelece, por meio de estudos experimentais sistemáticos e documentados, que o método é adequado à sua finalidade, de acordo com a aplicação requerida, e capaz de conduzir a resultados confiáveis.

Os laboratórios devem validar:

- Métodos não normalizados;
- Métodos criados/desenvolvidos pelo próprio laboratório;
- Métodos normalizados usados fora dos escopos para os quais foram concebidos;
- Ampliações e modificações de métodos normalizados.

Os métodos normalizados são considerados validados, entretanto, antes de utilizar um método normalizado, o laboratório deve verificar sua conformidade dentro das condições de uso específicas (MAGNUSSON, 2014). Este processo é chamado de verificação e consiste no estudo para confirmação, por meio de evidências objetivas, de que os requisitos especificados são adequados (VIM, 2012).

O processo de verificação deve ser realizado sobre o procedimento analítico exatamente da forma com que ele será executado na rotina (MAPA, 2011). As principais etapas envolvidas no planejamento e execução deste processo são: a) a definição dos parâmetros de desempenho a serem avaliados e dos critérios de aceitação; b) o planejamento e realização dos experimentos necessários, seguidos da avaliação estatística pertinente dos resultados obtidos; c) elaboração do procedimento operacional padrão (POP) definitivo para a execução do procedimento analítico na rotina (MAPA, 2011; INMETRO, 2011).

#### 2.4.1 Parâmetros de desempenho

Segundo INMETRO (2011), os principais parâmetros de desempenho, ou características de desempenho, são:

- Seletividade;
- Faixa de medição;
- Tendência/Recuperação;
- Limite de detecção (LD);
- Limite de quantificação (LQ);
- Robustez;
- Precisão;
- Exatidão.

Para um método normalizado, o laboratório não precisa realizar a avaliação de todos os parâmetros supracitados, apenas daqueles considerados como relevantes para demonstrar que o procedimento atenderá aos critérios de aceitação estabelecidos. Neste caso, a precisão e a exatidão do método (MAPA, 2011).

Para verificação do método proposto no presente trabalho, os parâmetros de desempenho avaliados serão precisão, exatidão e recuperação/tendência, descritos a seguir.

#### 2.4.1.1 Precisão

A precisão de um método é a declaração do grau de concordância entre os resultados dos ensaios realizados sob as mesmas condições operacionais, de forma independente e no menor intervalo de tempo possível. Pode ser avaliada por meio da repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade, sendo necessário em todas as situações determinar desvio padrão relativo (DPR), calculado de acordo com a equação 1 (INMETRO, 2011).

$$DPR (\%) = \left( \frac{s}{\bar{x}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Sendo,

s: desvio padrão

$\bar{x}$ : concentração média determinada

A repetibilidade do método se refere ao grau de concordância entre os resultados de um conjunto de ensaios realizados sob as mesmas condições (empregando-se os mesmos procedimentos, analistas e equipamentos) durante um curto período (VIM 2012). Sua determinação pode ser realizada de forma viável por meio do estudo com materiais de referência, com no mínimo três amostras distintas e seis replicatas independentes para cada (MAPA, 2011).

A precisão intermediária ou reprodutibilidade do método corresponde ao grau de concordância entre os resultados de um conjunto de ensaios realizados sob condições diferentes especificadas, geralmente variando-se analista e equipamentos, no decorrer de um período longo (INMETRO, 2011). Pode ser determinada realizando-se ensaios de repetitividade, utilizando-se amostras semelhantes e variando-se as condições operacionais. Quando os ensaios forem realizados empregando-se o mesmo analista, é recomendável aguardar por um período superior a 24 h antes da realização do próximo estudo (MAPA, 2011).

Segundo INMETRO (2011), os conjuntos de resultados obtidos em condições operacionais distintas podem ser comparados por meio dos testes estatísticos F e *t*, e o desvio padrão da precisão intermediária ( $s_{pi}$ ) pode ser determinado por meio da equação 2 (p.20).

$$s_{pi} = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (2)$$

Sendo,

$n$ : total de ensaios efetuados por amostra

$y_i$ : valor do resultado para a amostra  $i$

$\bar{y}$ : média aritmética dos resultados da amostra

Os critérios de aceitação para repetibilidade e precisão intermediária devem ser determinados de acordo com a concentração do analito em estudo. Por exemplo, quando a porcentagem do analito estiver entre 10 a 100 % ( $m \cdot m^{-1}$ ), o MAPA (2011) sugere como critério para aceitação que o DPR seja inferior a 1,3% para repetibilidade e inferior a 2% para precisão intermediária.

#### 2.4.1.2 Tendência/Recuperação e Exatidão

A tendência de um método consiste na combinação dos erros sistemáticos e aleatórios associado ao mesmo e geralmente é avaliada por meio da comparação com materiais de referência certificados (MRC) e/ou realização de ensaios de recuperação (INMETRO, 2011). Ela pode ser expressa como recuperação analítica, conforme a equação 3.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{valor observado}}{\text{valor esperado}} \cdot 100\% \quad (3)$$

Para a avaliação da tendência utilizando um MRC, o valor certificado deverá ser comparado com os resultados obtidos para um conjunto de ensaios (INMETRO, 2011). Esta comparação pode ser realizada por meio da avaliação dos erros relativo (ER (%)) (equação 4) e normalizado ( $E_n$ ) (equação 5).

$$\text{ER (\%)} = \frac{\bar{x} - X_v}{X_v} \cdot 100 \quad (4)$$

Sendo,

$\bar{x}$ : média aritmética de valores obtidos experimentalmente

$X_v$ : valor admitido como verdadeiro (valor certificado do MRC)

$$E_n = \frac{(\bar{x} - X_v)}{\sqrt{U^2 + U_{ref}^2}} \cdot 100 \quad (5)$$

Sendo,

$\bar{x}$ : média aritmética de valores obtidos experimentalmente

$X_v$ : valor admitido como verdadeiro (valor certificado do MRC)

$U_{ref}$ : incerteza associada ao MRC

$U$ : a incerteza expandida do seu resultado

No contexto, o resultado do laboratório é considerado adequado se  $|E_n| \leq 1$  (INMETRO, 2011).

Os critérios de aceitação para recuperação analítica devem ser determinados de acordo com a concentração do analito em estudo. A *Association of Official Analytical Chemists* (2016) sugere como critério para aceitação uma recuperação média de 98-102 %, quando a porcentagem do analito é maior que 10 % ( $\text{m m}^{-1}$ ).

A exatidão, por sua vez, é definida como o grau de concordância entre os resultados obtidos pelo método em estudo em relação a um valor de referência, aceito como verdadeiro, e pode ser avaliada por meio da tendência, através do cálculo do ER (%) (INMETRO, 2011). Segundo o MAPA (2014), quando for avaliada a exatidão, a diferença percentual do valor predito com a média dos resultados do estudo de precisão deve ser menor ou igual a 20 %.

## 2.5 Incerteza de medição

### 2.5.1 Erros e incerteza de medição

A medição pode ser definida como sendo o processo de obtenção experimental de um ou mais valores que podem ser, razoavelmente, atribuídos a uma grandeza de interesse, também denominada de mensurado (INMETRO, 2012).

Quando se mensura, o resultado será afetado por fatores como o sistema de medição empregado, o procedimento de medição, a habilidade do operador, o ambiente, etc. (INMETRO, 2014). Assim, todas as medições não são exatas e, invariavelmente, envolvem erros e incertezas (SKOOG *et al.*, 2014; INMETRO, 2014).

Os erros de medição podem ser causados por padronizações ou calibrações malfeitas ou variações aleatórias e podem ser classificados como erros sistemáticos e erros aleatórios, respectivamente (SKOOG *et al.*, 2014; INMETRO, 2014).

O erro sistemático é da mesma ordem de grandeza para medições repetidas, afeta a exatidão dos resultados e apresenta um valor definido, que permanece de forma constante ou varia de maneira previsível. Suas causas podem ser desconhecidas ou conhecidas, sendo que as principais fontes de erros sistemáticos são: a) instrumentais, devido às calibrações falhas ou pelo uso em condições inadequadas; b) de métodos, caracterizado pelo comportamento

químico ou físico não ideal de sistemas analíticos; c) pessoais, relacionados a falhas humanas. Este tipo de erro é independente do número de medições realizadas e não pode ser minimizado através do aumento do número de repetições. Entretanto, os resultados de medição devem ser, sempre que possível, corrigidos considerando-se os efeitos sistemáticos reconhecidos significativos à exatidão requerida da medição (SKOOG *et al.*, 2014; EURACHEM/CITAC, 2012).

Os erros aleatórios, por sua vez, são parte inevitável de toda medição, provocados por muitas variáveis incontroláveis. São aleatórios no sentido de que o próximo resultado da medição não pode ser exatamente previsto com base nos resultados obtidos anteriormente. Como consequência, afetam a precisão dos resultados e, embora não seja possível compensar totalmente, seu valor geralmente pode ser reduzido por meio do aumento do número de observações (SKOOG *et al.*, 2014; EURACHEM/CITAC, 2012).

Os erros sistemáticos e/ou aleatórios são uma parte inerente do processo de toda medição e não podem ser completamente eliminados, sendo possível apenas minimizá-los. Assim, o resultado de uma medição é dado pela melhor estimativa do valor do mensurado, acompanhado por uma declaração da incerteza de medição associada (SKOOG *et al.*, 2014).

### 2.5.2 Avaliação da Incerteza de Medição

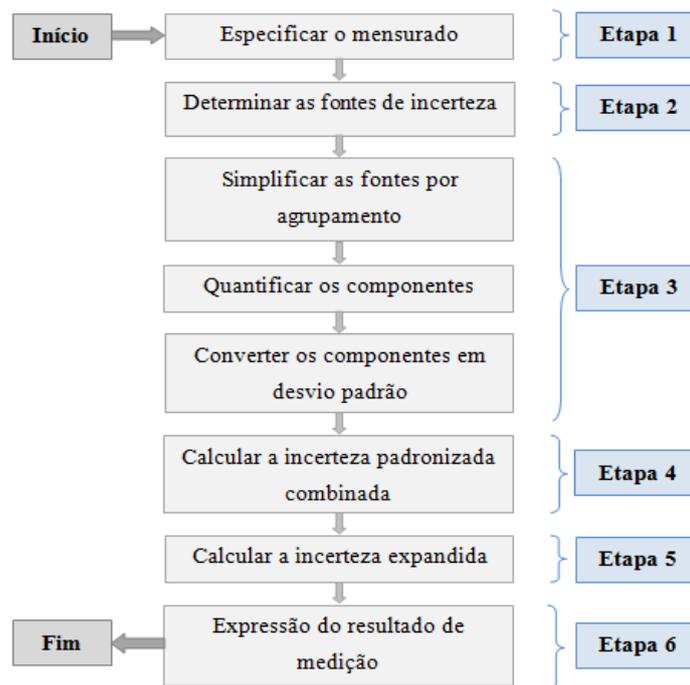
A incerteza de medição é definida como um parâmetro, associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurando (INMETRO, 2008).

A incerteza de medição é o indicativo quantitativo da qualidade de um resultado analítico, sem o qual a avaliação crítica deste pode ser comprometida. Sua avaliação pode ser realizada seguindo a metodologia preconizada pelo International Bureau of Weights and Measures (BIPM), descrita no Guia para a Expressão da Incerteza de Medição, traduzido pelo INMETRO em 2008. Esta pode ser estimada a partir dos resultados do estudo de validação/verificação do método e expressa como um desvio-padrão (ou um de seus múltiplos) ou como a metade de um intervalo correspondente a um nível de confiança determinado (EURACHEM/CITAC, 2012).

Segundo a NBR ISO/IEC 17025 (2005), o laboratório deve possuir procedimentos estabelecidos para estimar as incertezas de medição dos ensaios, como uma forma de aumentar a confiança na validade dos mesmos e, por conseguinte, garantir a qualidade de seus serviços.

As principais etapas envolvidas no processo de avaliação da incerteza de medição de um ensaio são: especificação do mensurado (etapa 1), identificação das fontes de incerteza (etapa 2), quantificação dos componentes de incerteza (etapa 3) e cálculo da incerteza combinada (etapa 4), conforme mostrado no Fluxograma 1 (p.23). Além disso, também podem ser destacadas mais duas etapas importantes, que são a determinação da incerteza expandida (etapa 5) e expressão do resultado (etapa 6).

**Fluxograma 1 – Processo de estimativa da Incerteza de Medição**



Fonte: Adaptado de EURACHEM/CITAC (2012)

#### 2.5.2.1 Especificação do mensurado

A primeira etapa do processo de avaliação da incerteza de medição consiste na especificação clara do mensurado e da relação matemática que o relaciona com os parâmetros dos quais ele depende (EURACHEM/CITAC, 2012).

Em geral, o mensurando  $Y$  não é medido diretamente, mas é determinado, a partir de  $N$  outras grandezas  $X_1, X_2, \dots, X_N$ , por uma relação funcional  $f$ , evidenciada na equação 6.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (6)$$

As grandezas  $X_1, X_2, \dots, X_N$ , são denominadas grandezas de entrada e existem informações disponíveis sobre as mesmas. A grandeza  $Y$  é denominada grandeza de saída e depende das grandezas de entrada (INMETRO, 2008).

### 2.5.2.2 Identificação das fontes de incerteza

Consiste na estruturação, de forma clara, da lista de todas as possíveis fontes significativas de incerteza para medição, incluindo as variáveis de entrada. A identificação das fontes pode ser facilitada por meio da subdivisão do procedimento em etapas genéricas, como: amostragem, preparo da amostra, calibração dos instrumentos, análise, processamento dos dados, apresentação dos resultados, entre outros (EURACHEM/CITAC, 2012).

Segundo a EURACHEM/CITAC (2012), as principais fontes de incertezas em uma medição química são:

- Definição incompleta do mensurando;
- Amostragem não representativa;
- Condição e duração do armazenamento dos itens de ensaio;
- Especificação e calibração de instrumentos;
- Especificações dos reagentes, como pureza;
- Condições ambientais, principalmente temperatura e umidade;
- Efeitos aleatórios nas repetições.

Em uma medição analítica também é comum considerar incertezas associadas aos elementos de desempenho do método, tais como a precisão, que deverão ser tratadas como fontes separadas (EURACHEM/CITAC, 2012).

O diagrama de causa e efeito, também conhecido como digrama Ishikawa ou espinha de peixe, é uma ferramenta muito valiosa que pode ser empregada para identificar e listar as fontes de incerteza de medição, explicitando a forma como elas se relacionam entre si (EURACHEM/ CITAC, 2012). A construção desse diagrama é realizada colocando-se na ponta da “cabeça do peixe” a incerteza de medição e as grandezas de entrada como ramificações principais, sendo que para cada uma dessas também devem ser acrescentadas as subcausas que podem influenciar no resultado final (ELLISON *et al.*, 1998).

### 2.5.2.3 Quantificação dos componentes de incerteza

A quantificação dos componentes de incerteza é realizada por meio da determinação da incerteza associada a cada fonte identificada (EURACHEM/CITAC, 2012).

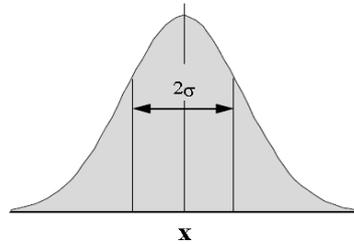
Os valores verdadeiros das grandezas de entrada ( $X_1, X_2, \dots, X_N$ ) são desconhecidos e, portanto, elas são caracterizadas por distribuições de probabilidade e descritas por uma estimativa ( $x_1, x_2, \dots, x_N$ ) do valor verdadeiro, associada a uma incerteza padrão ( $u(x_1), u(x_2), \dots, u(x_N)$ ).

...,  $u(x_N)$ ). Essas incertezas são avaliadas de acordo com os métodos chamados de “avaliação do Tipo A” e “avaliação do Tipo B”, baseados em distribuições de probabilidade apropriadas (INMETRO, 2008).

- *Avaliação do Tipo A*

A avaliação do Tipo A da incerteza é o método que emprega uma análise estatística de uma série de observações experimentais, caracterizada por uma distribuição de probabilidade normal (Figura 1) e pode ser expressa pelo desvio padrão experimental da média das observações (INMETRO, 2008).

**Figura 1** - Curva de distribuição normal



Fonte: EURACHEM/CITAC (2012)

Segundo INMETRO (2008), a melhor estimativa disponível do valor de uma grandeza de entrada ( $X$ ), para a qual  $n$  observações independentes foram obtidas sob as mesmas condições de medição, é a média aritmética ( $\bar{x}$ ) dos valores obtidos nas  $n$  observações, calculada conforme a equação 7.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (7)$$

Sendo,

$n$ : número de observações independentes

$x_i$ : valor obtido para uma observação individual  $i$

$\bar{x}$ : média aritmética das  $n$  observações individuais

Por sua vez, a variância experimental das observações ( $s^2(x_i)$ ), que estima as variações aleatórias das grandezas de influência, é dada pela equação 8.

$$s^2(x_i) = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2 \quad (8)$$

Sendo,

$n$ : número de observações independentes

$x_i$ : valor obtido para uma observação individual  $i$

$\bar{x}$ : média aritmética das  $n$  observações individuais

A variância experimental da média ( $s^2(\bar{x})$ ) é dada pela equação 9 e o desvio padrão experimental da média ( $s(\bar{x})$ ), que caracteriza a dispersão dos valores  $x$  em torno de sua média, é dado pela equação 10. Destaca-se que  $s(\bar{x})$  é igual à incerteza padrão associada ( $u(x)$ ) (INMETRO, 2008).

$$s^2(\bar{x}) = \frac{s^2(x_i)}{n} \quad (9)$$

Sendo,

$n$ : número de observações independentes

$x_i$ : valor obtido para uma observação individual  $i$

$\bar{x}$ : média aritmética das  $n$  observações individuais

$$s(\bar{x}) = \sqrt{s^2(\bar{x})} \quad (10)$$

Sendo,

$n$ : número de observações independentes

$\bar{x}$ : média aritmética das  $n$  observações individuais

$s^2(\bar{x})$ : variância experimental da média

- *Avaliação do Tipo B*

A avaliação do Tipo B é o método de avaliação de incerteza por outros meios que não a análise estatística de séries de observações, baseada no julgamento de um conjunto de informações confiáveis, que inclui as especificações do fabricante, dados fornecidos em certificados de calibração, conhecimento geral das propriedades dos materiais, dentre outros (INMETRO, 2008).

Quando a incerteza é expressa na forma de desvio padrão, sem especificação do tipo de distribuição utilizada, deve-se atribuir a distribuição normal e a incerteza padrão pode ser obtida por meio da equação 10 (DE OLIVEIRA *et al.*, 2015).

Por sua vez, de acordo com EURACHEM/CITAC (2012) se a incerteza é expressa na forma de um intervalo, acompanhado de uma especificação do nível de confiança, mas sem especificação do tipo de distribuição, deve-se atribuir a distribuição normal ( $\alpha = 0,05$ ), sendo a incerteza padrão obtida por meio da equação 11 (p.27).

$$u(x) = \frac{c}{2} \quad (11)$$

Sendo,  
c: amplitude do intervalo

Quando é possível obter a incerteza a partir de uma especificação do fabricante ou certificado de calibração, sabendo-se que o valor declarado é um múltiplo do desvio padrão, a incerteza padrão  $u(x)$  é gerada por meio da divisão do valor mencionado pelo fator de abrangência declarado pelo fabricante, conforme a equação 12.

$$u(x) = \frac{U}{k} \quad (12)$$

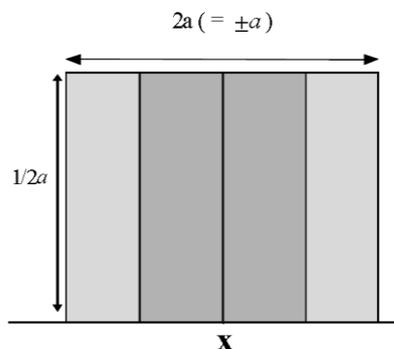
Sendo,  
k: fator de abrangência declarado pelo fabricante  
U: desvio padrão declarado pelo fabricante

A condição de variabilidade de temperatura do ambiente de trabalho também é considerada no cálculo da incerteza padrão associada. Segundo EURACHEM/CITAC (2012), quando as vidrarias são utilizadas em um ambiente sujeito a variações de temperaturas de até  $\pm 4$  °C, pode-se atribuir a distribuição retangular Figura 2. Conseqüentemente, a incerteza padrão associada é calculada por meio da equação 13.

$$u(x) = \frac{V \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta T}{\sqrt{3}} \quad (13)$$

Sendo,  
V: volume utilizado  
 $\Delta T$ : limite da variação da temperatura no laboratório  
 $2,1 \times 10^{-4}$ : coeficiente de expansibilidade da água tabelado

**Figura 2** - Curva de distribuição retangular



Fonte: EURACHEM/CITAC (2012)

Quando se tem apenas informações sobre os extremos possíveis para dada grandeza de entrada  $X$  (limites superior e inferior), considera-se que a probabilidade de que o valor  $X$  esteja dentro do intervalo  $a^-$  até  $a^+$  é igual a 1 (EURACHEM/CITAC, 2012).

Caso sejam apresentadas informações dos extremos possíveis para dada grandeza de entrada  $X$  (limites superior e inferior) sem a especificação de um nível de confiança, a distribuição de probabilidade mais adequada é a retangular com amplitude  $2a$  (Figura 3; p. 27), na qual o valor médio ( $\bar{x}$ ) é o ponto médio do intervalo estabelecido e a incerteza padrão associada pode ser obtida pela equação 14 (INMETRO, 2014).

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (14)$$

Sendo,

$a$ : amplitude da curva de distribuição retangular

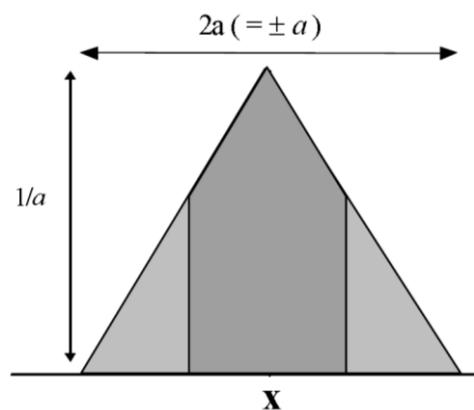
Se os valores próximos a  $x$  são mais prováveis do que valores próximos aos limites da curva, a distribuição mais adequada é a triangular (Figura 3) na qual a estimativa é limitada dentro de uma faixa máxima de  $\pm a$  e a incerteza padrão associada pode ser obtida pela equação 15.

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (15)$$

Sendo,

$a$ : amplitude da curva de distribuição triangular

**Figura 3 - Curva de distribuição triangular**



Fonte: EURACHEM/ CITAC (2012)

#### 2.5.2.4 Cálculo da incerteza combinada

De acordo com INMETRO (2011), quando todas as grandezas de entrada são independentes, a incerteza padrão de  $y$  é obtida pela combinação apropriada de incertezas padrão das estimativas de entrada  $x_1, x_2, \dots, x_N$ . Esta incerteza padrão combinada da estimativa  $y$  é representada por  $u_c(y)$  e calculada conforme a equação 16.

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1,n} c_i^2 u(x_i)^2} \quad (16)$$

Sendo,

$c_i$ : coeficiente de sensibilidade

$u(x_i)$ : incerteza padrão da grandeza de entrada  $i$

Já o coeficiente de sensibilidade ( $c_i$ ) descreve como a estimativa  $y$  de  $Y$  seria influenciada por pequenas variações nas estimativas das grandezas de entrada ( $x$ ) e é igual à derivada parcial de primeira ordem de  $y$  com relação a  $x_i$  (INMETRO, 2008).

Entretanto, quando o modelo matemático utilizado incluir apenas soma ou diferença de grandezas ou multiplicação e quociente, a incerteza combinada  $u_c(y)$  pode ser dada de forma mais simples pelas equações 17 e 18, respectivamente.

$$u_c(y) = \sqrt{u(x_1)^2 + \dots + u(x_n)^2} \quad (17)$$

Sendo,

$u(x_n)$ : incerteza padrão da grandeza de entrada  $n$

$$u_c(y) = y \cdot \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u(x_n)}{x_n}\right)^2} \quad (18)$$

Sendo,

$u(x_n)$ : incerteza padrão da grandeza de entrada  $n$

$x_n$ : valor obtido para grandeza de entrada  $n$

#### 2.5.2.5 Determinação da incerteza expandida

A incerteza expandida ( $U$ ) é obtida por meio da multiplicação da incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência ( $k$ ), escolhido de acordo com o nível de confiança exigido e no grau de liberdade efetivo (INMETRO, 2008), como evidenciando na equação 19.

$$U = u_c(y) \cdot k \quad (19)$$

Sendo,

$u_c(y)$ : incerteza padrão combinada da estimativa  $y$

$k$ : fator de abrangência

Os valores de  $k$  são provenientes da distribuição  $t$  de Student e podem ser determinados de acordo com o número de graus de liberdade efetivos ( $v_{eff}$ ) para um dado nível de confiança, como apresentado na Tabela 11 (Anexo 1; p. 58). O número de graus de liberdade efetivos ( $v_{eff}$ ) pode ser determinado segundo a fórmula de Welch-Satterthwaite, representada na equação 20 (OLIVEIRA C *et al.*, 2008).

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(x)}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4(x)}{v_i}} \quad (20)$$

Sendo,

$u_c(x)$ : incerteza combinada

$u_i(x)$ : Cada fonte de incerteza quantificada

$v_i$ : graus de liberdade de cada termo

O número de graus de liberdade ( $u_i$ ) de uma grandeza de entrada avaliada a partir de  $n$  medições independentes (avaliação tipo A) é  $n - 1$  e, geralmente, considera-se infinitos graus de liberdade para avaliações Tipo B (INMETRO, 2008).

#### 2.5.2.6 Expressão do resultado

De acordo com INMETRO (2008), o resultado ( $Y$ ) de uma medição é expresso da forma mostrada na equação 21, considerando a representação das unidades de medida.

$$Y = y \pm U \quad (21)$$

Sendo,

$y$ : média dos valores obtidos para  $Y$

$U$ : incerteza expandida

Salienta-se que o valor numérico do resultado e sua incerteza não devem ser dados com um número excessivo de dígitos, sendo adequada a expressão da incerteza com apenas dois dígitos significativos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Determinação do teor de ferro total em minério de ferro

A determinação do teor de ferro total foi realizada seguindo a metodologia proposta pela ISO 2597-2 (2015). Também foi elaborado um procedimento operacional padrão (POP) para determinação do teor de ferro total, disponibilizado no Anexo 7 (p.69).

##### 3.1.1 Reagentes e soluções

- Ácido clorídrico ( $\rho$  1,16 a 1,19 g mL<sup>-1</sup> | CAS 7647-01-0);
- Mistura de ácidos sulfúrico ( $\rho$  1,16 a 1,19 g mL<sup>-1</sup> | CAS 7664-93-9) 15 % v v<sup>-1</sup> e ortofosfórico ( $\rho$  1,16 a 1,19 g mL<sup>-1</sup> | CAS 7664-38-2) 15 % v v<sup>-1</sup>;
- Peróxido de hidrogênio, solução de 3% (v v<sup>-1</sup>);
- Cloreto de estanho (II) (CAS 10025-69-1), solução aquosa 10% m v<sup>-1</sup>;
- Dicromato de potássio (CAS 7778-50-9), solução aquosa 1 g L<sup>-1</sup>;
- Dicromato de potássio, solução aquosa padrão 0,01667 mol L<sup>-1</sup>;
- Cloreto de titânio (III), solução aquosa 20 g L<sup>-1</sup>;
- Índigo de carmim (CAS 860-22-0), solução aquosa 0,1 g 100 mL<sup>-1</sup>;
- Indicador difenilaminassulfonato de sódio (CAS 6152-67-6), solução aquosa 0,2 g 100 mL<sup>-1</sup>;
- Permanganato de potássio (CAS 7722-64-7), solução aquosa 25 g L<sup>-1</sup>.

##### 3.1.2 Materiais

- Balão volumétrico de 1000 mL (Vidrolabor; calibrado em: 21/05/2018);
- Balança analítica (precisão de  $\pm 0,00001$  g) (Mettler Toledo; calibrada em: 01/06/2017);
- Béquer 50 mL;
- Bureta de 50,00 mL (JS; calibrada em: 21/05/2018);
- Espátula de material não magnético;
- Erlenmeyer de 1.000 mL;
- Almofariz de porcelana 100 mL;
- Gral e pistilo de porcelana;
- Proveta de 25 e 50 mL;
- Vidro relógio (diâmetro de 220 mm).

### 3.1.3 Preparo da amostra de laboratório

A amostra deve apresentar tamanho de partícula menor do que 100  $\mu\text{m}$ . Caso este parâmetro não atenda essa especificação, prossegui conforme descrito a seguir:

- Medir uma porção de aproximadamente 10 g em um vidro relógio, tomando incrementos múltiplos de forma representativa;
- Realizar o quarteamento da amostra;
- Transferir uma porção da amostra de aproximadamente 2 g para o almofariz e pulverizar, com auxílio de um pistilo de porcelana.

### 3.1.4 Medida de massa da amostra de ensaio

- Medir uma porção de aproximadamente 0,5 g da amostra de laboratório em um vidro relógio;
- Secar a porção de amostra em estufa à 105°C por 2 h;
- Medir uma massa de aproximadamente 0,4 g de amostra pré-seca em um vidro relógio ( $m_1$ ), com precisão de  $\pm 0,0001$  g;
- Transferir, rapidamente e de forma quantitativa, a amostra para um frasco do tipo Erlenmeyer de 1.000 mL;
- Medir a massa do vidro relógio novamente ( $m_2$ );
- Repetir esta medida de massa, pelo menos, em duplicata.

A massa de amostra de minério de ferro ( $m$ ), em g, é obtida por meio da equação 22.

$$m = m_1 - m_2 \quad (22)$$

Sendo

$m_1$ : massa, em gramas, do conjunto vidro relógio e amostra

$m_2$ : massa, em gramas, do vidro relógio após transferência da amostra

### 3.1.5 Abertura da amostra

- Lavar, com ajuda de uma garrafa lavadeira, as paredes internas do frasco tipo Erlenmeyer com uma porção de água destilada;
- Adicionar 20 mL de ácido clorídrico concentrado, medido com auxílio de uma proveta de 25 mL, e cerca de 10 gotas da solução de  $\text{SnCl}_2$  100 g  $\text{L}^{-1}$ ;
- Aquecer em chapa elétrica até a dissolução completa da amostra, atentando-se para que a solução não ferva;

- Quando a amostra apresentar material orgânico ou arsênio, adicionar de 3 a 5 gotas da solução de permanganato de potássio e aquecer por mais 5 minutos.

### 3.1.6 Redução

- Manter a solução amostra sob aquecimento a 90–95 °C e diluir para aproximadamente 100 mL com água destilada aquecida. Imediatamente, adicionar gotas da solução de SnCl<sub>2</sub> 100 g L<sup>-1</sup>, sob agitação, até que a solução apresente uma coloração amarela fraca;
- Lavar as paredes internas do frasco tipo Erlenmeyer com uma pequena porção de água destilada aquecida;
- Adicionar aproximadamente 4 gotas de índigo de carmim à solução, que ficará com coloração azulada, e homogeneizar;
- Adicionar a solução de TiCl<sub>3</sub>, gota a gota e sob agitação, até que a solução se torne incolor. Em seguida, adicionar 3 gotas de TiCl<sub>3</sub> em excesso;
- Adicionar a solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1 g L<sup>-1</sup>, gota a gota e sob agitação, até que a solução apresente uma coloração azul persistente por 5 segundos;
- Resfriar a solução em um banho de gelo por alguns minutos e diluir para cerca de 300 mL usando água destilada fria.

### 3.1.7 Titulação

- Titular a solução da amostra com solução padrão de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,01667 mol L<sup>-1</sup> até que o volume gasto seja de aproximadamente 10 mL;
- Adicionar 30 mL da mistura de ácido fosfórico e ácido sulfúrico e 10 gotas da solução indicadora de difenilaminassulfonato de sódio. Continuar a titulação com a solução padrão de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> até a viragem do indicador de verde para violeta;
- Anotar o volume gasto da solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (V<sub>1</sub>).

## 3.2 Verificação do método

A verificação do método foi realizada por meio da avaliação da precisão, tendência/recuperação e exatidão.

### 3.2.1 Precisão

Foi avaliada por meio do estudo da repetibilidade e da precisão intermediária.

### 3.2.1.1 Repetibilidade

Foi realizado conforme proposto pelo MAPA (2011), por meio da análise de três amostras distintas, com seis réplicas independentes para cada. As amostras analisadas foram: um material de referência certificado (CRM ITAK-032), um material de controle de qualidade (IF 17) e uma amostra de minério de ferro (AI), especificados na Tabela 3.

Calculou-se a média experimental (equação 7; p. 25), o desvio-padrão de repetibilidade (equação 10; p. 26) e o coeficiente de variação (equação 1; p. 19) dos resultados para cada amostra.

O critério de aceitação estabelecido foi que o DPR seja inferior a 1,3%, conforme estabelecido pelo MAPA (2011).

**Tabela 3** – Amostras analisadas no estudo da precisão do método

Amostra	Identificação	Teor de ferro certificado (% m m <sup>-1</sup> ) <sup>[1]</sup>	S <sub>r</sub> <sup>[2]</sup>	U <sup>[3]</sup>	Origem
CRM ITAK-032	A-01	60,10	0,066	±0,043	Vale S.A.
AI	A-02	66,66	-	-	Vale S.A.
IF 17	A-03	47,7	0,2	-	UFOP

[1] Valor determinado por meio do método titulométrico

[2] Desvio padrão da repetibilidade intralaboratorial

[3] Incerteza de medição expandida ( $\alpha = 0,05$ )

O certificado de análise material de referência certificado (CRM ITAK-032) e os valores de referência do material de referência interno (IF 17) estão disponíveis nos Anexo 2 (p.60) e 3 (p. 63), respectivamente.

### 3.2.1.2 Precisão intermediária

Conforme proposto pelo MAPA (2014), realizou-se mais um ensaio de repetibilidade utilizando-se os mesmos equipamentos, amostras e analista, com um intervalo de tempo de 24 h entre os mesmos.

Calculou-se o desvio padrão (equação 10; p. 26) e o coeficiente de variação (equação 1; p. 19) dos resultados para cada amostra.

Os ensaios de repetibilidade foram comparados entre si por meio do teste estatístico *t*, de forma a avaliar se os valores dos mesmos são estatisticamente distintos ( $\alpha = 0,05$ ), para amostras não pareadas.

O critério de aceitação estabelecido foi que o DPR seja inferior a 2%, conforme estabelecido pelo MAPA (2011).

### 3.2.2 Tendência/Recuperação e exatidão

A tendência e exatidão do método foram avaliadas conforme proposto pelo INMETRO (2011), com base nos resultados obtidos para análise do material de referência certificado (amostra A-01) (Tabela 3; p. 34) no estudo da precisão. Estes resultados foram utilizados para calcular a recuperação analítica (equação 3; p.20) e do erro relativo (ER) (equação 4; p. 20).

Os critérios de aceitação estabelecidos foram que a recuperação analítica deverá ser maior que 98%, conforme estabelecido pelo AOAC (2016), e que ER deve ser menor ou igual a 20%, conforme estabelecido pelo MAPA (2014).

## 3.3 Avaliação da incerteza de medição do método

A avaliação da incerteza de medição na determinação do teor de ferro foi realizada com base nos resultados obtidos na verificação do método para análise do CRM ITAK-032 (A-01), seguindo a metodologia estabelecida pelo INMETRO no Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (2008).

### 3.3.1 Especificação do mensurado

A especificação do mensurado foi realizada com base no procedimento para o ensaio no item 3.1.

### 3.3.2 Identificação das fontes de incerteza

A identificação das fontes de incerteza de medição relevantes foi realizada por meio da construção de um diagrama de Ishikawa.

### 3.3.3 Quantificação dos componentes de incerteza

A quantificação dos componentes de incerteza foi feita por meio da avaliação de cada fonte de incerteza através dos métodos de avaliação do “Tipo A” (p. 25) e “Tipo B” (p. 26), assumindo-se uma distribuição de probabilidade apropriada.

### 3.3.4 Cálculo da incerteza padronizada combinada

A incerteza padronizada combinada foi obtida por meio da combinação de todas as incertezas padrão, identificadas nos tópicos 3.3.2 e 3.3.3 supracitados, utilizando a equação 18 (p.29).

### 3.3.5 Determinação da incerteza expandida

A incerteza expandida foi obtida por meio da equação 19 (p. 29), utilizando o valor de  $k$  da Tabela 11 (Anexo 1; p. 58). Esse foi determinado de acordo com o grau de liberdade efetivo, calculado por meio da equação 20 (p. 30), e considerando-se um nível de confiança de 95%.

### 3.3.6 Expressão do resultado

O resultado para o teor de ferro foi expresso conforme a equação 21 (p. 30).

### 3.3.7 Sistematização do cálculo de incerteza

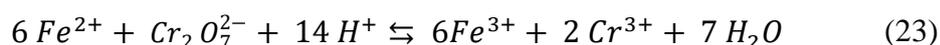
Os cálculos realizados para avaliação da incerteza de medição do teor de ferro foram organizados na forma de um modelo de planilha do software Excel®.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Determinação do teor de ferro total em minério de ferro

A norma ISO 2597-2 (2015) especifica um método titulométrico, livre da poluição por mercúrio, para a determinação do teor de ferro total em minério de ferro.

Este método oxidimétrico e primário de análise baseia-se na reação do dicromato de potássio com íons ferro (II), sendo necessária a redução completa e prévia dos íons ferro (III). Esta redução é realizada a partir da adição de cloreto de estanho (II), que promoverá a redução majoritária dos íons ferro (III), seguida da redução do ferro remanescente pelo cloreto de titânio (III). Esta etapa não é completamente realizada utilizando o cloreto de estanho devido à interferência causada pela presença de íons de estanho (II) em excesso no meio reacional. Neste caso, os íons estanho (II) seriam oxidados preferencialmente pelo dicromato de potássio em relação aos íons de ferro (II), resultando em um erro do volume consumido do agente titulante, ou seja, num erro grosseiro. A titulação dos íons ferroso ( $Fe^{2+}$ ) da amostra com a solução titulante está representada na equação 23.



O indicador redox utilizado neste método titulométrico de análise, a difenilaminassufonato de sódio, não é capaz de fornecer um ponto final nítido, pois a oxidação parcial do indicador promove a mudança prematura da cor da solução e altera esta identificação. Sendo assim, é necessária a adição de ácido fosfórico no meio reacional para promover a formação de um complexo estável com os íons férrico, resultando na diminuição do potencial do sistema  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  e, conseqüentemente, na nítida mudança de cor da solução no ponto final. Também é realizada a adição de ácido sulfúrico com o intuito de garantir o meio fortemente ácido e evitar a oxidação atmosférica dos íons ferrosos da solução.

No ponto final da titulação, a massa de ferro total da amostra ( $m_{Fe^{2+}}$ ) é dada pela equação 24.

$$m_{Fe^{2+}} = 6 \cdot C_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot [V_1(mL)] \cdot M_{Fe} \quad (24)$$

Sendo,

$V_1$ : volume, em mL, da solução padrão de dicromato de potássio usada no ensaio

$M_{Fe}$ : massa molar do ferro, em  $g \text{ mol}^{-1}$

$C_{Cr_2O_7^{2-}}$ : concentração, em  $\text{mol L}^{-1}$ , da solução padrão de dicromato de potássio

6: equivalente estequiométrico para a equação química

A quantificação do teor de ferro total ( $W_{Fe}$ ) da amostra, em %m  $m^{-1}$ , pode ser realizada conforme descrito na equação 25.

$$W_{Fe} (\%m m^{-1}) = \frac{V_1 (mL)}{m (g)} \cdot 0,0055847 \cdot 100 \quad (25)$$

Sendo,

$V_1$ : volume, em mL, da solução padrão de dicromato de potássio usada no ensaio

$m$ : massa, em g, da amostra de ensaio

0,0055847: é um múltiplo da massa atômica do ferro

## 4.2 Verificação do método

### 4.2.1 Repetibilidade

O estudo da repetibilidade foi realizado por meio da análise de três amostras distintas, com seis réplicas independentes para cada, em um mesmo dia, utilizando os mesmos equipamentos e analista. A massa de amostra de minério, o volume consumido de agente titulante e resultado obtido para cada ensaio estão Tabela 4 (p.39).

Finalizado os experimentos, realizou-se o cálculo do desvio-padrão de repetibilidade ( $S_{rep}$ ) e o coeficiente de variação dos resultados para cada amostra e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 5 (p.39). O critério de aceitação estabelecido, DPR inferior a 1,3%, foi atendido para todas as amostras analisadas e pode-se considerara o método como sendo preciso.

**Tabela 4** – Resultados do teor de ferro total obtidos no estudo da repetibilidade do método.

Dados do analista e equipamentos			Amostra de minério			Titulação		Cálculo Teor Ferro	
Data da análise	Analista (Código)	Bureta (Código)	Balança (Código)	Identificação	m (g)	C <sub>K2Cr2O7</sub> (mol/L)	V <sub>1</sub> (mL)	m <sub>Ferro</sub> (mg)	W <sub>Fe</sub> (%m/m)
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-01	0,38210	0,01669	40,89	225,4	59,76
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-01	0,37005	0,01669	40,79	224,8	61,56
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-01	0,38450	0,01669	41,39	228,2	60,12
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-01	0,37745	0,01669	40,79	224,8	60,35
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-01	0,37251	0,01669	40,19	221,5	60,25
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-01	0,39397	0,01669	42,49	234,3	60,23
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-02	0,32134	0,01669	38,49	211,9	66,89
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-02	0,35350	0,01669	42,29	233,2	66,81
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-02	0,34238	0,01669	41,09	226,5	67,02
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-02	0,34633	0,01669	41,69	229,8	67,23
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-02	0,35255	0,01669	42,29	233,2	66,99
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-02	0,37955	0,01669	45,59	251,7	67,08
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-03	0,37633	0,01669	32,39	177,8	48,07
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-03	0,37126	0,01669	31,99	175,6	48,12
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-03	0,38888	0,01669	33,29	182,9	47,81
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-03	0,35546	0,01669	30,59	167,8	48,06
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-03	0,35851	0,01669	30,79	168,9	47,96
06/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-03	0,35633	0,01669	30,59	167,8	47,94

**Tabela 5** – Resultados da média, desvio padrão e coeficiente de variação para as amostras analisadas no estudo da repetibilidade.

Amostra	Média W <sub>Fe</sub> (%m/m)	S <sub>rep</sub>	DPR (%)
A-01	60,38	0,61	1,02
A-02	67,00	0,15	0,22
A-03	47,99	0,11	0,24

#### 4.2.2 Precisão intermediária

O estudo da precisão foi realizado por meio da repetição do estudo de repetibilidade após 24h, utilizando os mesmos equipamentos, amostras e analista. A massa de amostra de minério, o volume consumido de agente titulante e resultado obtido para cada ensaio estão Tabela 6 (p. 41).

Finalizado os experimentos, realizou-se o cálculo do desvio-padrão ( $s_{rep}$ ) e o coeficiente de variação do teor de ferro para cada amostra, considerando-se os valores obtidos nos dois estudos. Os resultados obtidos para estes parâmetros estão dispostos na Tabela 6 (p. 41). O critério de aceitação estabelecido, DPR inferior a 2,0 %, foi atendido para todas as amostras analisadas.

Por fim, ao comparar os conjuntos de dados obtidos entre dois dias distintos, pôde-se verificar que as variâncias foram diferentes ( $GL_1$ : 4;  $GL_2$ : 5;  $F_{tab}$ : 5,19;  $F_{calc}$ : 6,44; valor-p: 0,033), assim como as médias ( $GL$ : 5;  $t_{tab}$ : 2,015;  $t_{calc}$ : 1,59; valor-p: 0,086), indicando que os teores médios de ferro são iguais, com 95% de confiança.

**Tabela 6** – Resultados do teor de ferro total obtidos no estudo da precisão intermediária do método.

Dados do analista e equipamentos			Amostra de minério			Titulação		Cálculo Teor Ferro	
Data da análise	Analista (Código)	Bureta (Código)	Balança (Código)	Identificação	m (g)	C <sub>K2Cr207</sub> (mol/L)	V <sub>1</sub> (mL)	m <sub>Ferro</sub> (mg)	W <sub>Fe</sub> (%m/m)
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-01	0,37335	0,01665	40,19	220,9	60,12
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-01	0,37009	0,01665	39,49	217,0	59,59
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-01	0,37220	0,01665	40,09	220,4	60,15
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-01	0,37196	0,01665	39,99	219,8	60,04
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-01	0,37254	0,01665	40,19	220,9	60,25
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-01	0,37312	0,01665	40,19	220,9	60,15
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-02	0,35470	0,01665	42,49	233,8	66,90
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-02	0,34872	0,01665	41,49	228,2	66,45
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-02	0,35421	0,01665	42,39	233,2	66,83
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-02	0,35423	0,01665	42,39	233,2	66,83
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-02	0,34729	0,01665	41,49	228,2	66,72
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-02	0,35136	0,01665	41,99	231,0	66,74
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-03	0,37673	0,01665	32,39	177,4	48,02
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-03	0,37715	0,01665	32,29	176,9	47,81
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-03	0,37442	0,01665	32,09	175,7	47,86
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-03	0,37271	0,01665	32,09	175,7	48,08
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-03	0,37902	0,01665	32,39	177,4	47,73
09/06/2018	A001	BUR01	BALMD-09B	A-03	0,37685	0,01665	32,29	176,9	47,85

**Tabela 7** – Resultados da média, desvio padrão e coeficiente de variação para as amostras analisadas no estudo da precisão intermediária.

Amostra	Média W <sub>Fe</sub> (%m/m)	S <sub>rep</sub>	DPR (%)
A-01	60,22	0,48	0,79
A-02	66,87	0,20	0,30
A-03	47,94	0,13	0,27

### 4.2.3 Tendência/Recuperação e exatidão

A tendência do método foi determinada com base nos resultados obtidos para análise do material de referência certificado (amostra A-01), por meio do cálculo da recuperação analítica. A recuperação analítica foi de 100 %, valor este que atendeu ao critério de aceitação estabelecido.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{60,22 \text{ \% m m}^{-1}}{60,10 \text{ \% m m}^{-1}} \cdot 100\%$$

$$\text{Recuperação (\%)} = 100,19$$

A exatidão do método também foi avaliada com base nos resultados obtidos para análise do material de referência certificado no estudo da precisão, por meio do cálculo do erro relativo (ER). O valor encontrado para este parâmetro foi de 0,19% e o critério de aceitação estabelecido foi atendido. O método pode, portanto, ser considerado exato.

$$\text{ER (\%)} = \frac{(60,22 - 60,10) \text{ m m}^{-1}}{60,10 \text{ m m}^{-1}} \cdot 100$$

$$\text{ER (\%)} = 0,19$$

## 4.3 Avaliação da incerteza de medição do método

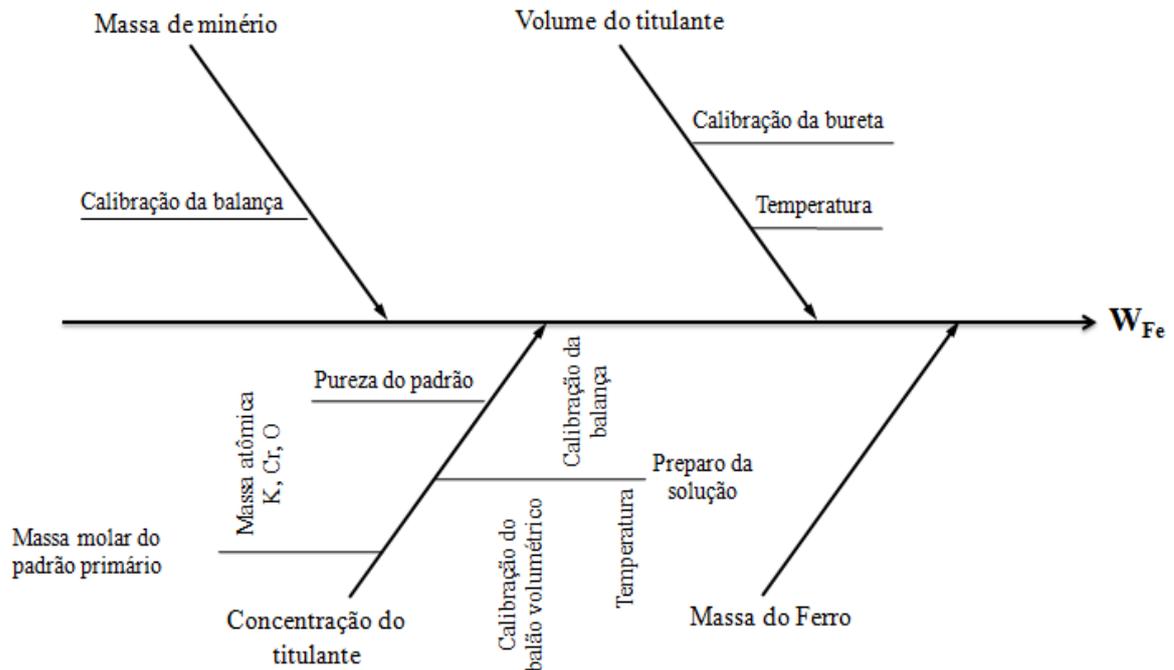
### 4.3.1 Especificação do mensurado

No ensaio em estudo, o mensurado é o teor de ferro ( $W_{Fc}$ ) contido na amostra de minério de ferro, expresso em porcentagem em massa ( $\% \text{ m m}^{-1}$ ). As equações 24 (p.37) e 25 (p.38) mostra que o teor de ferro calculado depende da massa da amostra (m), da massa molar do ferro, da concentração solução padrão de dicromato de potássio e do seu volume necessário para reagir essencial e completamente com o analito.

### 4.3.2. Identificação das fontes de incerteza

As fontes de incertezas relevantes para o ensaio estão expressas do diagrama de Ishikawa (figura 4; p.43).

**Figura 4** – Diagrama de Ishikawa para determinação do teor de ferro total



Fonte: Autor

#### 4.3.3 Quantificação dos componentes de incerteza

##### 4.3.3.1 Massa da amostra de minério

A incerteza padrão associada à mensuração da massa do minério  $u_c(m)$  foi estimada por meio da avaliação da incerteza do Tipo B, associada a uma distribuição de probabilidade normal (OLIVEIRA C *et al.*, 2008).

O certificado de calibração da balança utilizada fornece a incerteza expandida ( $U_{cal}$ ), cujo valor é de 0,0003 g, com fator de abrangência ( $k$ ) igual a 2 e nível de confiança de aproximadamente 95%. A incerteza padrão da calibração da balança ( $u(bal)$ ) pode ser obtida por meio da divisão de  $U_{cal}$  pelo fator de abrangência declarado no certificado de calibração, conforme a equação 12. Assim, a incerteza padrão da calibração da balança ( $u(bal)$ ) calculada foi de 0,00015 g.

$$u(bal) = \frac{U_{cal}}{k}$$

$$u(bal) = \frac{0,0003}{2}$$

$$u(bal) = 0,00015$$

A medição da massa da amostra foi realizada por meio de duas medições de massas consecutivas, sendo a primeira do vidro relógio vazio (tara) e a segunda do vidro relógio

contendo amostra. Portanto, incerteza padrão associada à mensuração da massa do minério  $u_c(m_1)$  pode ser obtida combinando duplamente a incerteza padrão associada à calibração da balança ( $u(\text{bal})$ ) por meio da equação 17 (OLIVEIRA C *et al.*, 2008). A incerteza padrão associada à medição de massa da amostra  $u(m)$  calculada foi de 0,00021 g.

$$u_c(m) = \sqrt{(u(\text{bal}))^2 + (u(\text{bal}))^2}$$

$$u_c(m) = \sqrt{(0,00015)^2 + (0,00015)^2}$$

$$u_c(m) = 0,00021$$

#### 4.3.3.2 Massa molar do ferro

A IUPAC disponibiliza os valores das massas molares para todos os elementos químicos associados a uma incerteza expressa ( $u_{\text{exp}}$ ), sem um nível de confiança especificado. Para cada elemento, a incerteza expressa pode ser considerada como sendo a metade da amplitude ( $a$ ) de uma curva distribuição retangular, com amplitude  $2a$ , e a incerteza padrão de cada elemento ( $u(M)$ ) pode ser obtida pela equação 14 (EURACHEM/CITAC, 2012).

Considerando que incerteza expressa associada ( $u_{\text{exp}}(M_{\text{Fe}})$ ) é de  $0,002 \text{ g mol}^{-1}$ , a incerteza expressa associada ( $u_{\text{exp}}(M_{\text{Fe}})$ ) é de  $0,002 \text{ g mol}^{-1}$ , a incerteza padrão associada à massa molar do ferro ( $u(M_{\text{Fe}})$ ) calculada foi de  $0,001 \text{ g mol}^{-1}$ .

$$u(M_{\text{Fe}}) = \frac{u_{\text{exp}}(M_{\text{Fe}})}{\sqrt{3}}$$

$$u(M_{\text{Fe}}) = \frac{0,002}{\sqrt{3}}$$

$$u(M_{\text{Fe}}) = 0,001$$

#### 4.3.3.3 Concentração da solução padrão de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )

##### *Massa molar do dicromato de potássio*

As incertezas padrão associadas aos elementos constituintes do dicromato de potássio (K, Cr e O) foram estimadas por meio da avaliação da incerteza do Tipo B, seguindo o mesmo procedimento empregado para a massa molar do ferro (EURACHEM/CITAC, 2012). Os valores encontrados para a incerteza padrão ( $u(M)$ ) destes elementos estão dispostos na Tabela 8 (p. 45).

**Tabela 8** – Valores das massas molares, das incertezas expressas e das incertezas padrão associadas aos elementos constituintes do dicromato de potássio

Elemento	Símbolo químico	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	u <sub>exp</sub> (M) (g mol <sup>-1</sup> )	u (M) (g mol <sup>-1</sup> )	Nº átomos no sal
Potássio	K	39,0983	0,0001	0,0001	2
Crômio	Cr	51,9961	0,0006	0,0003	2
Oxigênio	O	15,9994	0,0004	0,0002	7

A massa molar do dicromato de potássio é a soma das massas dos elementos constituintes, multiplicados pelo número de átomos presente no sal. Como a expressão para obtenção da massa é uma soma de valores independentes, a incerteza padrão da massa molar do dicromato de potássio ( $u_c(M_{K_2Cr_2O_7})$ ) pode ser obtida por meio da combinação das incertezas padrão de todos os elementos ( $u(M)$ ), multiplicada pelo número de átomos presente no sal, de acordo com a equação 17 (EURACHEM/CITAC, 2012). Sendo a massa molar do dicromato de potássio é de 294,1846 g mol<sup>-1</sup>, a incerteza padrão da massa molar do dicromato de potássio ( $u_c(M_{K_2Cr_2O_7})$ ) calculada foi de 0,0018 g mol<sup>-1</sup>.

$$u_c(M_{K_2Cr_2O_7}) = \sqrt{u(A_K)^2 + u(A_{Cr})^2 + u(A_O)^2}$$

$$u_c(M_{K_2Cr_2O_7}) = \sqrt{(0,0001 \cdot 2)^2 + (0,0003 \cdot 2)^2 + (0,0002 \cdot 7)^2}$$

$$u_c(M_{K_2Cr_2O_7}) = 0,0018$$

#### *Pureza do reagente*

No rótulo do reagente, o fabricante informa que o teor mínimo do dicromato de potássio é de 99,0%. Portanto, a pureza do reagente está dentro dos limites de (90,5 ± 0,5 %), sem a especificação de um nível de confiança.

A incerteza padrão associada a pureza do reagente  $u(P_{K_2Cr_2O_7})$  foi estimada por meio da avaliação da incerteza do Tipo B, associada a uma distribuição de probabilidade retangular (EURACHEM/CITAC, 2012). Considerando-se que o valor médio dessa distribuição é de 99,5 % m m<sup>-1</sup>, a incerteza padrão associada pode ser obtida pela equação 14. Portanto, a incerteza padrão associada a pureza do reagente  $u(P_{K_2Cr_2O_7})$  calculada foi de 0,3% m m<sup>-1</sup>.

$$u(P_{K_2Cr_2O_7}) = \frac{0,5}{\sqrt{3}}$$

$$u(P_{K_2Cr_2O_7}) = 0,3$$

### *Medição de massa do sal*

A medição da massa do sal foi realizada por meio de duas medições de massa consecutivas, sendo a primeira do vidro relógio vazio (tara) e a segunda do vidro relógio contendo o sal. A incerteza padrão associada à mensuração da massa do dicromato de potássio  $u_c(m_{K_2Cr_2O_7})$  foi estimada a partir da avaliação da incerteza do Tipo B, associada a uma distribuição de probabilidade normal, e seu valor pode ser obtido da mesma forma que a incerteza padrão associada a mensuração da massa do minério  $u_c(m)$ . Assim, a incerteza padrão associada à medição de massa do dicromato de potássio  $u(m_{K_2Cr_2O_7})$  calculada foi de 0,00021 g.

### *Volume da solução*

A incerteza padrão associada à calibração do balão volumétrico de 1.000 mL utilizado no preparo da solução de dicromato de potássio  $u(BV)$  foi estimada por meio da avaliação da incerteza do Tipo B, associada a uma distribuição de probabilidade normal. O certificado de calibração do balão volumétrico fornece a incerteza expandida ( $U_{cal}$ ), cujo valor é de 0,11 mL, com fator de abrangência ( $k$ ) igual a 2 e nível de confiança de aproximadamente 95%. A incerteza padrão da calibração do balão  $u(BV)$  foi determinada da mesma forma que a incerteza padrão da calibração da balança ( $u(bal)$ ), e o valor obtido foi de 0,06 mL.

Quanto à influência da temperatura no volume deste balão volumétrico ( $u(T_{BV})$ ), a incerteza padrão associada pode ser calculada a partir da estimativa da variação da temperatura e do coeficiente de expansão do volume. Segundo o certificado de calibração, o balão volumétrico foi calibrado a 20 °C e o preparo da solução foi realizado em um laboratório que possuía sistema de temperatura controlada por ar-condicionado. Considerando-se que a variação da temperatura ambiente não foi superior a 4 °C, a incerteza padrão  $u(T_{BV})$  pode ser calculada conforme equação 13 e o valor obtido foi de 0,48 mL.

$$u(T_{BV}) = \frac{(1.000 \text{ mL}) \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot (4^\circ\text{C})}{\sqrt{3}}$$

$$u(T_{BV}) = 0,48$$

Portanto, a incerteza padrão associada ao balão volumétrico utilizado no preparo da solução  $u_c(BV)$  pode ser obtida combinando as incertezas associadas à calibração e a influência da temperatura no volume deste balão, conforme a equação 17. O valor obtido para  $u_c(BV)$  foi de 0,49 mL.

$$u_c(BV) = \sqrt{(u(BV))^2 + (u(T_{BV}))^2}$$

$$u_c(BV) = \sqrt{(0,06)^2 + (0,48)^2}$$

$$u_c(BV) = 0,49$$

### *Incerteza combinada*

Por sua vez, a incerteza padrão associada à concentração da solução padrão primário de dicromato de potássio ( $u_c(C_{K_2Cr_2O_7})$ ) pode ser obtida combinando-se as incertezas associadas a massa molar do dicromato de potássio, pureza do reagente, medição da massa do sal e volume de solução preparada, cujas incertezas foram esquematizadas e apresentadas na Tabela 9 junto com os valores destas grandezas.

**Tabela 9** – Fontes de incerteza na concentração da solução de dicromato de potássio

Fontes de incerteza	Unidade	Valor da grandeza (xi)	Incerteza padrão (u(xi))
Massa molar	g mol <sup>-1</sup>	294,1846	0,0018
Pureza do reagente	-	95,5	0,3
Medição de massa	g	4,9046	0,00021
Volume da solução	mL	1.000	0,49

Assim, a incerteza  $u_c(C_{K_2Cr_2O_7})$  foi obtida conforme a equação 18 e o valor calculado foi de 0,000053 mol L<sup>-1</sup>.

$$u_c(K_2Cr_2O_7) = C_{K_2Cr_2O_7} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_c(M_{K_2Cr_2O_7})}{M_{K_2Cr_2O_7}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{K_2Cr_2O_7})}{P_{K_2Cr_2O_7}}\right)^2 + \left(\frac{u_c(m_{K_2Cr_2O_7})}{m_{K_2Cr_2O_7}}\right)^2 + \left(\frac{u_c(BV)}{V_{BL}}\right)^2}$$

$$u_c(C_{K_2Cr_2O_7}) = 0,01667 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0018}{294,1846}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{95,5}\right)^2 + \left(\frac{0,00021}{4,9046}\right)^2 + \left(\frac{0,49}{1.000}\right)^2}$$

$$u_c(C_{K_2Cr_2O_7}) = 0,000053$$

#### 4.3.3.4 Volume consumido da solução padrão de dicromato de potássio no ponto final da titulação

A titulação foi realizada empregando-se a solução padrão de dicromato de potássio como agente titulante e uma bureta de 50,00 mL de capacidade. O volume consumido do agente titulante para alcançar o ponto final da titulação está sujeito às fontes de incertezas associadas à calibração da bureta, à resolução da bureta e à influência da temperatura na medição do volume (OLIVEIRA C *et al.*, 2008).

A incerteza padrão associada à calibração do bureta utilizada na titulação ( $u(Bur)$ ) foi estimada por meio da avaliação da incerteza do Tipo B, com uma distribuição de

probabilidade normal. O certificado de calibração deste instrumento de medida fornece a incerteza expandida ( $U_{cal}$ ), cujo valor é de 0,02 mL para faixa de uso de 0,00 a 50,00 mL, com fator de abrangência ( $k$ ) igual a 2 e nível de confiança de aproximadamente 95%. A incerteza padrão  $u(Bur)$  foi determinada da mesma forma que a incerteza padrão da calibração do balão volumétrico ( $u(BV)$ ) e o valor encontrado foi de 0,01 mL.

Já a incerteza padrão associada à influência da temperatura no volume desta bureta ( $u(T_{Bur})$ ) pode ser calculada da mesma forma que a incerteza padrão  $u(T_{bv})$ , conforme descrito na equação 13, considerando-se que a variação da temperatura do laboratório no qual a titulação foi realizada não foi superior a 4 °C. O valor obtido para a incerteza padrão  $u(T_{Bur})$  foi de 0,02 mL.

A incerteza associada à resolução da bureta ( $u(R_{Bur})$ ) foi estimada por meio da avaliação da incerteza do Tipo B, associada a uma distribuição de probabilidade retangular (EURACHEM/CITAC, 2012). O equipamento utilizado apresentava uma resolução de ( $2a$ ) igual a 0,05 mL, sem a especificação de um nível de confiança. Assim, a incerteza  $u(R_{Bur})$  foi determinada por meio da equação 14 (p.27) e o valor obtido foi de 0,01 mL.

Já a incerteza padrão associada ao volume consumido da solução padrão de dicromato de potássio no ponto final da titulação ( $u_c(V_{K_2Cr_2O_7})$ ) foi obtida combinando-se as incertezas padrão associadas a calibração, resolução e a influência da temperatura na medida do volume da bureta, conforme a equação 17. O valor obtido para  $u_c(V_{K_2Cr_2O_7})$  foi de 0,03 mL.

$$u(R_{Bur}) = \frac{0,025}{\sqrt{3}}$$

$$u(R_{Bur}) = 0,01$$

#### 4.3.4 Cálculo da incerteza padronizada combinada do teor de ferro

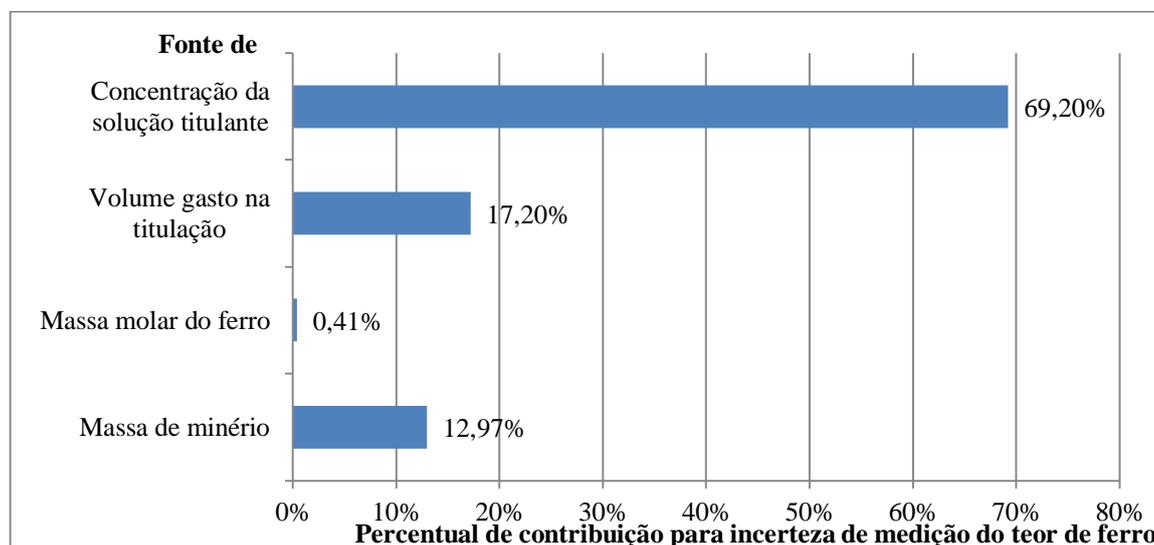
Os valores das fontes com suas respectivas unidades, incertezas padrão, incertezas padrão relativas e porcentagem de contribuição para a incerteza total são apresentados na Tabela 10 (p. 49).

**Tabela 10** – Fontes de incerteza e respectivas porcentagens de contribuição para determinação de ferro

Fonte de incerteza	Unidade	Valor de $x_i$	Incerteza padrão ( $u_{xi}$ )	Incerteza padrão relativa ( $\frac{u_{xi}}{x_i}$ )	Percentual de contribuição (%)
Massa de minério	g	0,37312	0,00021	0,00056	12,97
Massa molar do ferro	g mol <sup>-1</sup>	55,845	0,001	0,00002	0,41
Volume gasto na titulação	mL	40,19	0,03	0,00075	17,20
Concentração da solução titulante	mol L <sup>-1</sup>	0,01665	0,00005	0,00300	69,20
<b>TOTAL</b>				0,00434	100

As contribuições das diferentes fontes de incerteza estão apresentadas no diagrama apresentado na Figura 5. É possível observar que os fatores que mais afetam na qualidade da medição são a concentração da solução padrão de dicromato de potássio e o volume consumido do agente titulante para atingir o ponto final da titulação.

**Figura 5** – Contribuição percentual das fontes para a incerteza de medição total



Fonte: Autor

O teor de ferro do material de referência certificado analisado (CRM ITAK-032) foi calculado de acordo com a equação 24, conforme mostrado abaixo.

$$W_{Fe} (\% m m^{-1}) = \frac{40,19 \text{ mL}}{0,37312 \text{ g}} \cdot 0,0055847 \cdot 100$$

$$W_{Fe} (\% m m^{-1}) = 60,16$$

A incerteza padronizada combinada do teor de ferro ( $u_c(W_{Fe})$ ) foi calculada substituindo-se os valores das incertezas padrão relativas, esquematizados na Tabela 10 (p.49), na equação 18, conforme mostrado a seguir.

$$u_c(W_{Fe}) = W_{Fe} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_c(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{Fe})}{M_{Fe}}\right)^2 + \left(\frac{u_c(C_{K_2Cr_2O_7})}{C_{K_2Cr_2O_7}}\right)^2 + \left(\frac{u_c(V_{K_2Cr_2O_7})}{V_{K_2Cr_2O_7}}\right)^2}$$

$$u_c(W_{Fe}) = 60,16 \cdot \sqrt{(0,00056)^2 + (0,00002)^2 + (0,00300)^2 + (0,00075)^2}$$

$$u_c(W_{Fe}) = 0,19$$

Assim, o teor de ferro na amostra A-01 (CRM ITAK-032) calculado foi de 60,16 % m m<sup>-1</sup> e a incerteza padronizada combinada associada ( $u_c(W_{Fe})$ ) foi de 0,19 % m m<sup>-1</sup>.

#### 4.3.5 Determinação da incerteza expandida do teor de ferro

O cálculo do grau de liberdade efetivo foi realizado utilizando a equação 20, conforme mostrado abaixo. Como todas as fontes de incertezas foram estimadas por meio da avaliação do Tipo B, considerou-se que o grau de liberdade de cada termo tendeu ao infinito.

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(W_{Fe})}{\frac{u_c^4(m)}{\infty} + \frac{u_c^4(M_{Fe})}{\infty} + \frac{u_c^4(C_{K_2Cr_2O_7})}{\infty} + \frac{u_c^4(V_{K_2Cr_2O_7})}{\infty}}$$

$$v_{eff} = \infty$$

Sendo assim, a incerteza expandida foi obtida por meio da equação 19 (p. 28), utilizando o valor de k fornecido na Tabela 11 (Anexo 1; p.58), de acordo com o grau de liberdade efetivo calculado acima e considerando-se um nível de confiança de 95,45 %. Portanto, o valor da incerteza expandida do teor de ferro (U) foi de 0,39% m m<sup>-1</sup>. Este valor está em concordância com aquele encontrado por DE LA CRUZ (2013) de 0,40 % m m<sup>-1</sup> para incerteza de medição estimada do teor de ferro determinado por meio da análise volumétrica, empregando dicromato de potássio como agente titulante.

$$U = u_c(W_{Fe}) \cdot k$$

$$U = (0,19) \cdot (2)$$

$$U = 0,39 \% \text{ m m}^{-1}$$

#### 4.3.6 Expressão do resultado de teor de ferro total

O teor de ferro total ( $W_{Fe}$ ) na amostra A-01 (CRM ITAK-032) é expresso conforme mostrado abaixo.

$$W_{Fe} = (60,16 \pm 0,39) \% \text{ m m}^{-1} (U; k = 2)$$

Conforme observado na figura 5 (p.49), as fontes com maior contribuição para incerteza de medição do teor de ferro foram a concentração da solução padrão de dicromato de potássio e o volume gasto deste na titulação. Nestas fontes, um fator muito importante foi a incerteza de medição associadas às vidrarias empregadas. Assim, o resultado obtido dentro das condições técnicas disponíveis no laboratório do CEFET MG poderia ser melhorado por meio da aquisição e utilização de vidrarias calibradas de melhor qualidade, que apresentassem menor erro associado.

#### 4.3.7 Sistematização da avaliação da incerteza de medição

Após finalizar a estimativa da incerteza de medição do ensaio, é conveniente apresentar todos os cálculos realizados em uma planilha de cálculo de incerteza, que apresente a descrição e o valor da incerteza padrão de cada fonte significativa, as contribuições para incerteza, a incerteza combinada, o valor do fator de abrangência  $k$  e a incerteza expandida (INMETRO, 2008). Visando a praticidade na estimativa da incerteza na rotina de um laboratório de ensaios, foi preparada uma planilha de cálculo usando o Excel®, conforme mostrado na Figura 6 (p. 52).

Figura 6 – Planilha de avaliação da incerteza de medição do teor de ferro total

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais Departamento de Química   Setor de Química Analítica e Ambiental Laboratório de Análise Por Via Úmida			
	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO TOTAL EM MINÉRIO DE FERRO		FORM - 001/18
	ISO 2597-2: 2015 - Método volumétrico após redução com cloreto de titânio (III)		Revisão: 00
Elaborado por	Mariana C.	 Instrução: Campos a serem preenchidos pelo técnico	
Data da elaboração	30/mar/18		
Revisado por	Janice C.		
Data da aprovação	18/jun/18		
Código da amostra:			
Método:	Determinação do teor de ferro total em minério de ferro (POP 001/17)		
<b>Amostra</b>			
Replicata 1 - mA (g)			
Replicata 1 - mA (g)			
Código Balança:			
Incerteza expandida (g):			
Fator de abrangência:			
<b>Solução padrão de dicromato de potássio</b>			
Código do reagente:			
Pureza:			
Código do balão volumétrico 1.000 mL:			
Incerteza expandida:	Fator de abrangência (k):		
mK <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (g):			
<b>Titulação da amostra</b>			
VA - replicata 1 (mL)			
VB - replicata 2 (mL)			
Código da Bureta	Resolução:		
Incerteza expandida:	Fator de abrangência (k):		
<b>Cálculo do teor de ferro</b>			
Replicata	WFe (% m/m)	Aceitação do resultado	Média Wfe(% m/m)
A	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!
B	#VALOR!	#VALOR!	
<b>Avaliação da Incerteza de medição</b>			
Fonte de incerteza	Incerteza padrão (uxi)	Valor de xi	uc (Wfe)(% m/m)
Massa de minério	#VALOR!	#VALOR!	#DIV/0!
Massa molar do ferro	#VALOR!	#VALOR!	
Volume gasto na	#VALOR!	#VALOR!	
Concentração da solução titulante	#VALOR!	#VALOR!	
Grau de liberdade	Nível de confiança	U (Wfe) (% m/m)	
Infinito	95,45%	#DIV/0!	
<b>Expressão do resultado</b>			
Wfe(% m/m)	média Wfe(% m/m) ± U (Wfe)		

Fonte: Autor

## 5. CONCLUSÃO

A partir do desenvolvimento deste trabalho foi possível avaliar e quantificar a incerteza de medição para o ensaio de determinação do teor de ferro total em minério, empregando a metodologia proposta pelo INMETRO no Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (2008), a partir do procedimento normalizado descrito pela ISO 2597-2 (2015) e observando os requisitos da qualidade em ensaios e calibrações definidos pela NBR ISO/IEC 17025 (2017).

A identificação das fontes de incerteza de medição do teor de ferro total foi facilitada por meio da elaboração e da exploração do Diagrama proposto por Ishikawa e, para cada uma das fontes identificadas, foi possível calcular a incerteza padrão associada. Estas incertezas foram combinadas de forma a se obter a incerteza combinada do teor de ferro e, por conseguinte, a incerteza expandida do ensaio.

Também foi possível propor um modelo de planilha detalhada para a avaliação da estimativa da incerteza de medição para o ensaio de determinação de ferro total, visando facilitar o cálculo das incertezas nas análises de rotina de um laboratório clássico de ensaios.

A verificação do método normalizado, descrito pela ISO 2597-2 (2015), para determinação do teor de ferro total foi realizada de forma satisfatória a partir da avaliação da precisão, exatidão e tendência utilizando um material de referência certificado, um material de controle de qualidade interno e uma amostra de minério de ferro. Todos os parâmetros avaliados atenderam os critérios de aceitação estabelecidos.

Para esta verificação sistemática do método foi necessária a elaboração e sucessivas revisões de um procedimento operacional padrão (POP) que detalhou todas as etapas da determinação de ferro total em minério de ferro, em concordância com os critérios da qualidade definidos pela nova versão da NBR ISO/IEC 17025 (2017).

## **6. PERSPECTIVAS FUTURAS**

Este trabalho apresenta como perspectivas de continuidade as seguintes propostas:

- Realizar a verificação do método utilizando vidrarias calibradas que apresentem menor erro associado;
- Aplicar os princípios da Química Verde no procedimento de análise do ferro total a partir da redução da escala para minimizar a quantidade de reagentes utilizados e consequentemente a produção de resíduos.
- Validar o procedimento descrito na ISO 2597-2 (2015) e adaptado para a escala reduzida.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Guia para qualidade em Química Analítica: Uma assistência a Acreditação. 2004.
2. ANASTAS, P. T.; WILLIAMSON, T. S.; METZGER, J. O. Green Chemistry, Designing Chemistry for the Environment. Angewandte Chemie-German Edition, v. 109, n. 7, p. 812-812, 1997.
3. AOAC International, Official methods of analysis of AOAC International, in Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F). Gaithersburg: AOAC International, 2016.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro: 2017.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO/ IEC 17025: Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005.
6. BARROS, Cleide B.; HIRATA, Y. S. Validação de métodos analíticos. Biológico, v. 64, n. 2, p. 175-7, 2002.
7. CARVALHO, P. S. L. de; SILVA, M. M.; ROCIO, M. A. R.; MOSZKOWICZ, J. Minério de ferro. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 39, p. 197-233, mar. 2014.
8. COMPANHIA VALE DO RIO DOCE (VALE). **Minério de ferro: como se forma a nossa maior riqueza.** 2013. Disponível em: <<http://www.vale.com/brasil/PT/aboutvale/news/Paginas/minerio-de-ferro-como-se-forma-a-nossa-maior-riqueza.aspx>>. Acesso em: 12 abr. 2018.
9. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). Sumário Mineral 2015. Brasília, 2016.
10. ELLISON, S. L. R. BARWICK V. J Using validation data for ISO measurement uncertainly estimation Part 1. Principles of an approach using cause and effect analysis. The Analyst. v. 123, n. 6, p. 1387-1392, 1998.
11. EURACHEM/CITAC. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 3<sup>a</sup> ed., 2012.
12. INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira. Brasília, 2015.

13. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. 2011.
14. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. 1. ed. luso-brasileira. Rio de Janeiro: INMETRO, 2012.
15. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). Avaliação de dados de medição – Uma introdução ao “Guia para a expressão de incerteza de medição” e a documentos correlatos. 1. ed., 2014.
16. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). Avaliação de dados de medição – Guia para a expressão de incerteza de medição. 1. ed., 2008.
17. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). ISO/IEC 2597-2: Iron ores -- Determination of total iron content -- Part 2: Titrimetric methods after titanium (III) chloride reduction. Geneva: 2015.
18. JESUS C. A. G. D. Economia Mineral do Brasil – 2009, Ferro/Aço. DNPM, 2009. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/0-sumario-apresentacao-e-introducao>>. Acesso em: 05 maio 2018.
19. LA CRUZ, A. R. H. **Quantificação de ferro em minério de ferro por Espectrometria de Fluorescência de raios-X por dispersão de Energia: Estudo comparativo de desempenho metrológico e impacto econômico.** 2013. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Metrologia Para A Qualidade e Inovação, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2013.
20. MAAG, G. B.; ALBANO, F. M.; MESQUITA, R. M. P. Estimativa da incerteza de medição em análise de pureza física. Informativo Abrates, v. 23, n. 1, p. 33-38, 2013.
21. MAGNUSSON, B. The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics. 2. ed. Eurachem, 2014. Disponível em:

- < [www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV\\_guide\\_2nd\\_ed\\_EN.pdf](http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf)>.  
Acesso em: 29 Mai. 2018.
22. MAIA E. S. Pelotização e redução de concentrado magnético. 2011. 144 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
23. MEIJA, J. et al. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, v. 88, n. 3, p. 265-291, 2016.
24. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Guia de Validação e Controle de Qualidade Analítica: Fármacos e Contaminantes em Produto para Alimentação Animal e Medicamentos Veterinários. Brasília: Secretaria de Defesa Agropecuária, 2011.
25. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Manual de validação, verificação/confirmação de desempenho, estimativa da incerteza de medição e controle de qualidade intralaboratorial. Brasília: Laboratório Nacional Agropecuário (LANAGRO), 2014.
26. NASCIMENTO, D. R. **Flotação aniônica de minério de ferro**. 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.
27. NETTO, D. A. M. **A busca pela excelência laboratorial: acreditação de ensaios do laboratório de análise de sementes da embrapa milho e sorgo pela ISO/IEC 17025:2005**. 2008. 30 f. Monografia (Especialização) - Curso de Pós-graduação em Produção e Tecnologia de Sementes, Departamento de Agricultura, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.
28. OLIVEIRA C. C.; KIRA C. S.; TRUJILLO L. M., CARVALHO M. F. H., CARUSO M. S. F.; SILVA S. A., MARTINS V. A. P. Incerteza de medição em ensaios físico-químicos: uma abordagem prática. 2015. Disponível em: <[www.ial.sp.gov.br/ial/publicacoes/livros/incerteza-de-medicao-em-ensaios-fisico-quimicos-uma-abordagem-pratica](http://www.ial.sp.gov.br/ial/publicacoes/livros/incerteza-de-medicao-em-ensaios-fisico-quimicos-uma-abordagem-pratica)>. Acesso em: 29 Mai 2018.
29. OLIVEIRA, L. S.; CARNEIRO, M. C. Decomposição de amostras de minério de ferro utilizando forno de micro-ondas para determinação de ferro. In: VI Jornada do

Programa de Capacitação Interna do CETEM. Rio de Janeiro. Anais...Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2017.

30. SAMPAIO, G. M. S. Determinação de elementos-traço em amostras de formações ferríferas por ICP-MS e produção de um material de referência para controle de qualidade. 2012. 56 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Campinas, SP. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000870757>>. Acesso em: 1 abr. 2018.
31. SANTOS, R. G. Concentração via flotação reversa do minério de ferro do depósito Jambreiro, Guanhães-MG. 2016. 96 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Minas, Departamento de Minas e Construção Civil, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá, 2016.
32. SKOOG, D.A; HOLLER, F.J; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015. 1068 p.
33. TAKEHARA, L. **Caracterização geometalúrgica dos principais minérios de ferro brasileiros – fração sinter feed.** 2004. 403 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

## ANEXO 1 – Tabela de distribuição t

**Tabela 11** – Valor do fator de abrangência k em função do número de graus de liberdade efetivos e do nível de confiança adotado

Graus de liberdade efetivos	Nível de confiança					
	68,27 %	90 %	95 %	95,45 %	99 %	99,73 %
1,00	1,84	6,31	12,71	13,97	63,66	235,78
2,00	1,32	2,92	4,30	4,53	9,92	19,21
3,00	1,20	2,35	3,18	3,31	5,84	9,22
4,00	1,14	2,13	2,78	2,87	4,60	6,62
5,00	1,11	2,02	2,57	2,65	4,03	5,51
6,00	1,09	1,94	2,45	2,52	3,71	4,90
7,00	1,08	1,89	2,36	2,43	3,50	4,53
8,00	1,07	1,86	2,31	2,37	3,36	4,28
9,00	1,06	1,83	2,26	2,32	3,25	4,09
10,00	1,05	1,81	2,23	2,28	3,17	3,96
11,00	1,05	1,80	2,20	2,25	3,11	3,85
12,00	1,04	1,78	2,18	2,23	3,05	3,76
13,00	1,04	1,77	2,16	2,21	3,01	3,69
14,00	1,04	1,76	2,14	2,20	2,98	3,64
15,00	1,03	1,75	2,13	2,18	2,95	3,59
16,00	1,03	1,75	2,12	2,17	2,92	3,54
17,00	1,03	1,74	2,11	2,16	2,90	3,51
18,00	1,03	1,73	2,10	2,15	2,88	3,48
19,00	1,03	1,73	2,09	2,14	2,86	3,45
20,00	1,03	1,72	2,09	2,13	2,85	3,42
25,00	1,02	1,71	2,06	2,11	2,79	3,33
30,00	1,02	1,70	2,04	2,09	2,75	3,27
35,00	1,01	1,69	2,03	2,07	2,72	3,23
40,00	1,01	1,68	2,02	2,06	2,70	3,20
45,00	1,01	1,68	2,01	2,06	2,69	3,18
50,00	1,01	1,68	2,01	2,05	2,68	3,16
100,00	1,01	1,66	1,98	2,03	2,63	3,08
∞	1,00	1,65	1,96	2,00	2,58	3,00

Fonte: OLIVEIRA C *et al.*, 2008



ANEXO 2 – Certificado de análise do material de referência certificado  
CRM ITAK-032



CRM ITAK-032

Certified Reference Material – Iron ore

Table 1 – ITAK-032 – Certified Values

Element/Unit	Certified Value <sup>[1]</sup>	s <sub>r</sub> <sup>[2]</sup>	s <sub>L</sub> <sup>[3]</sup>	U <sup>[4]</sup>
Fe (%) <sup>c</sup>	60.10	0.066	0.13	± 0.043
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) <sup>a, d, g</sup>	1.587	0.021	0.036	± 0.011
SiO <sub>2</sub> (%) <sup>a, b, d, g</sup>	10.370	0.077	0.098	± 0.030
Mn (%) <sup>a, d, e, g</sup>	0.0499	0.0010	0.0027	± 0.00087
TiO <sub>2</sub> (%) <sup>a, d, g</sup>	0.0890	0.00093	0.0038	± 0.0013
P (%) <sup>a, d, f, g</sup>	0.0527	0.0026	0.0018	± 0.00062
CaO (%) <sup>a, d, e, g</sup>	0.0164	0.0018	0.0036	± 0.0012
MgO (%) <sup>a, d, g</sup>	0.0281	0.0015	0.0031	± 0.0012
K <sub>2</sub> O (%) <sup>a, e</sup>	0.0066	0.00063	0.0029	± 0.0014
<sup>[5]</sup> LOI (%) <sup>b</sup>	1.75	0.045	0.11	± 0.035
FeO (%) <sup>c</sup>	0.646	0.028	0.043	± 0.018

<sup>[1]</sup> The Certified Value was calculated according to ISO Guide 35 and ISO 5725-2.

<sup>[2]</sup> The within-laboratory standard deviation was calculated according to ISO 5725-2.

<sup>[3]</sup> The between-laboratory standard deviation was calculated according to ISO 5725-2.

<sup>[4]</sup> The extended standard uncertainty of the mean ( $\alpha=5\%$ ) was calculated according to ISO Guide 35.

<sup>[5]</sup> Loss On Ignition.

Note: The letters in front of the elements are codes for Analytical Methods used.



## Table 2 – ITAK-032 – Informative Values

Element/Unit	Reference Value <sup>[6]</sup>
Na <sub>2</sub> O (%) a, b, g	< 0.1

<sup>[6]</sup> These values are informative. They were calculated according to ISO Guide 35 and ISO 5725-2 from fifteen to thirty-five results from a varying number of laboratories.

### **DESCRIPTION**

ITAK-032 was prepared from a sample of Iron ore donated by an Iron ore Mining Company from Southeastern Brazil in 2012.

This Certified Reference Material (CRM) is presented as a fine powder.

### **INTENDED USE AND INSTRUCTIONS**

ITAK-032 provides an important control in analytical data from exploration and can be used as a tool for grade control in routine mining and laboratory operations.

This Certified Reference Material can be used for calibration of analytical equipment, assess and develop new methods, validation of analytical methods, and arbitration – proficiency testing for example.

The bottles/sachets content should be thoroughly mixed before taking samples of ITAK-032.

The Certified Reference Material should be used without pre-treatment. ITAK is not responsible for any changes occurring after opening said bottles/sachets.

The Certified Reference Material should be stored in a dry place and without contact with excessive heat or moisture.

### **CERTIFICATION AND STATISTICAL EVALUATION OF ANALYTICAL DATA**

ITAK-032 was analyzed by fifteen specialized laboratories. The statistical evaluation was carried out according to ISO GUIDE 35 and ISO 5725-2, using: identification and treatment of outliers, stragglers and technically invalid data, certified value calculation, standard deviation calculation, and extended standard uncertainty calculation.

The Technical Report: RT-034/16 STD contains full details of all phases of manufacturing, certifying results, participating laboratories, and the statistical evaluation.

Note: This report is available on the ITAK database for CRM users.



### **ANALYTICAL METHODS**

The methods used on the certification of CRM ITAK-032 are mentioned as follows:

- a: Fusion method and determination by X-Ray Fluorescence.
- b: Gravimetric method.
- c: Titrimetric method.
- d: Fusion method and determination by ICP-OES.
- e: Acid Digestion and determination by Atomic Absorption -AAS.
- f: Spectrophotometric method.
- g: Acid Digestion method and determination by ICP-OES.

### **PERIOD OF VALIDITY**

This CRM certification is valid until: **July 27, 2026.**

### **CERTIFICATE REPRODUCTION**

This certificate must not be modified and may only be reproduced in its entirety and without change.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'B. de Freitas'.

Bráulio de Freitas Pessoa  
Chemist – CRQ 02.202.008  
Technical Director

### ANEXO 3 - Análise do material de Controle de Qualidade IF 17

**Tabela 12** - Valores de fração em massa obtidos pelo método de dissolução por bomba PTFE para o material de Controle de Qualidade IF 17

Elemento	Fração em massa <sup>1</sup> (n=20)	Desvio-padrão (1s)	CV (%)	Limite de repetitividade	Método utilizado
SiO <sub>2</sub> (%)	32,50	0,70	2,20	1,70	ICP-OES
TiO <sub>2</sub> (%)	0,01	0,00	20,00	0,00	ICP-OES
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,07	0,01	7,40	0,01	ICP-OES
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	68,20	0,20	0,30	0,50	Titulométrico
FeO(%)	0,10	0,03	30,00	0,05	Titulométrico
MnO(%)	0,02	0,00	5,00	0,00	ICP-OES
MgO(%)	0,02	0,00	5,60	0,00	ICP-OES
Sc	0,44	0,05	11,40	0,05	ICP-MS
Cr	23,00	1,10	4,70	0,79	ICP-MS
Co	0,79	0,04	5,10	0,04	ICP-MS
Cu	0,53	0,07	12,30	0,07	ICP-MS
Sr	5,70	0,30	5,30	0,23	ICP-MS
Y	4,50	0,20	4,70	0,39	ICP-MS
Zr	10,00	0,20	2,00	0,32	ICP-MS
Nb	0,13	0,01	10,20	0,01	ICP-MS
Ba	8,40	0,50	6,20	1,14	ICP-MS
La	1,90	0,04	2,10	0,09	ICP-MS
Ce	3,80	0,10	2,10	0,15	ICP-MS
Pr	0,47	0,01	1,90	0,02	ICP-MS
Nd	2,20	0,10	2,30	0,09	ICP-MS
Sm	0,58	0,02	3,40	0,04	ICP-MS
Eu	0,20	0,00	2,00	0,01	ICP-MS
Gd	0,80	0,02	2,50	0,03	ICP-MS
Tb	0,12	0,00	1,70	0,00	ICP-MS
Dy	0,70	0,02	2,90	0,03	ICP-MS
Ho	0,13	0,01	3,80	0,01	ICP-MS
Er	0,39	0,02	5,10	0,03	ICP-MS
Tm	0,052	0,003	5,8	0,005	ICP-MS
Yb	0,36	0,02	5,6	0,038	ICP-MS
Lu	0,058	0,003	5,2	0,007	ICP-MS
Hf	0,18	0,01	2,8	0,007	ICP-MS
W	1,2	0,02	1,7	0,02	ICP-MS
Pb	2,3	0,1	4,7	0,092	ICP-MS
Th	0,035	0,002	5,7	0,004	ICP-MS
U	0,77	0,03	3,9	0,054	ICP-MS

Fonte: SAMPAIO, 2012

## ANEXO 4 – Certificado de calibração da balança analítica



TÍTULO: AVALIAÇÃO DO CERTIFICADO/ PROTOCOLO DE CALIBRAÇÃO OU QUALIFICAÇÃO OU CERTIFICAÇÃO NÚMERO: DIOM-DIVISA-SMSC-FM 0194

EQUIPAMENTO/INSTRUMENTO DE MEDIÇÃO/AMBIENTE: Balança Mettler Toledo

ÁREA: Laboratório Físico-Químico

DATA: 10/07/2017

AVALIADORES	ÁREA	RAMAL	APROVAÇÃO
Daniella Guimarães da Silva	SMSC	4698	<i>Daniella Guimarães da Silva</i>
Edvane Santos Silva	SMSC	4698	<i>Edvane Santos Silva</i>

**AVALIAÇÃO**

**Balança Sartorius TAG: BALMD-09B  
CERTIFICADO N°: 96K66417**

**Avaliação:**

1 - Pontos de Calibração: 20mg; 50mg; 100mg; 250mg; 1g; 25g; 50g; 100g; 150g; 200g.

2 - Erro Máximo Admissível (EMA):

até 82 g ( $d_2 = 0,01 \text{ mg} / 0,00001 \text{ g}$ );  $e_2 = 1 \text{ mg}$ )

0,0001g até 5g = 0,13 mg ou 0,00013 g; 5,0001g até 20g = 0,26 mg ou 0,00026 g; > 20 mg = 0,4 mg ou 0,0004 g

Acima de 82 g ( $d_1 = 0,1 \text{ mg} / 0,0001 \text{ g}$ );  $e_1 = 1 \text{ mg}$ )

> 80 g até 200 g = 2,6 mg ou 0,0026 g; > 200 g = 4 mg ou 0,004 g

Valor Nominal	Vref	Média das leituras	Erro (g)	U (incerteza - g)	Erro +U (g)	EMA (g)
0	0,00000	0,00000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0013
0,02	0,02000	0,02000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0013
0,05	0,05000	0,05000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0013
0,1	0,10000	0,09997	0,0000	0,0003	0,0003	0,0013
0,25	0,25000	0,25000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0013
1	1,00000	1,00000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0013
25	25,00000	25,00000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0013
50	49,99940	50,00000	0,0006	0,0003	0,0009	0,0013
100	99,9999	100,0001	0,0002	0,0005	0,0007	0,0026
150	149,9993	150,0000	0,0007	0,0006	0,0013	0,0026
200	199,9999	200,0001	0,0002	0,0008	0,0010	0,0026

Na Portaria 236 informa que para balanças de múltiplas faixas, cada faixa corresponderia a uma balança diferente

Como a balança possui somente um  $e=1\text{mg}$  para toda a faixa, deve-se considerar uma única faixa, apesar da resolução possuir dois valores.

Desta forma, os EMAs para a balança devem ser alterados para:

0,001g - 50g, erro = 1,3mg - 0,0013g

50,001g - 200g, erro = 2,6mg - 0,0026g

acima de 200g, erro = 4,0mg - 0,0040g

CONCLUSÃO: os EMAs encontrados atendem aos EMAs definidos. Certificado aprovado.

BALANÇA APROVADA

Revisão 00

17/03/2015

Página 1 de 2

# MEC-Q<sup>®</sup> Metrologia, Engenharia e Consultoria da Qualidade

Rua Francisco Bonilha, 19 - Vila Príncipe de Gales - Santo André-SP - 09060-550 - Fone(11) 3463-8211 - Fax(11) 3463-8224 - mecq@meq.com.br

## Laboratório de Calibração Acreditado pela Cgcre de acordo com a ABNT NBR ISO/ IEC 17025, sob o N<sup>o</sup> 0149 CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO N<sup>o</sup> 96K66417

Pág. 1/2

**1. CLIENTE:** FUNEB - FUNDAÇÃO EZEQUIEL DIAS  
**Endereço:** RUA CONDE PEREIRA CARNEIRO, N<sup>o</sup> 80 - GAMELEIRA - BELO HORIZONTE - MG - Brasil

**2. INSTRUMENTO CALIBRADO:** BALANCA LABORATORIAL  
**Código:** BALMD-09B  
**Marca:** METTLER TOLEDO **Modelo:** NÃO CONSTA  
**N<sup>o</sup> Série:** B450373405 **Tipo:** DIGITAL  
**Classe:** II

### 3. IDENTIFICAÇÃO DA CALIBRAÇÃO:

**Data de recebimento:** 01/06/2017 **Data de calibração:** 01/06/2017  
**Local de calibração:** Cliente  
**Endereço:** RUA CONDE PEREIRA CARNEIRO, N<sup>o</sup> 80 - GAMELEIRA - BELO HORIZONTE - MG - Brasil



### 4. CONDIÇÕES AMBIENTAIS:

	Temperatura Ambiente	Umidade Relativa do Ar	Pressão Atmosférica
<b>Início da calibração:</b>	24,1 °C	59 % <sub>ur</sub>	918,3 mbar
<b>Durante a calibração:</b>	24,3 °C	57 % <sub>ur</sub>	918,2 mbar
<b>Final da calibração:</b>	24,3 °C	57 % <sub>ur</sub>	917,9 mbar
<b>Incerteza de medição referente as condições ambientais:</b>			
<b>Temperatura:</b> 0,4 °C	<b>Umidade:</b> 3 % <sub>ur</sub>	<b>Pressão Atmosférica:</b> 0,5 mbar	

### 5. RESUMO DO MÉTODO DE CALIBRAÇÃO:

**Método(s):** M-269 Rev. - 07  
**Descrição do Método:** A Calibração foi realizada conforme método citado comparando-se o instrumento com o padrão listado no item 8. A série de medições (números de leituras e pontos na escala) estão definidas nas tabelas de valores encontrados.

### 6. COMENTÁRIOS:

A reprodução deste documento somente poderá ser feita integralmente com aprovação prévia e por escrito da MEC-Q. Os resultados apresentados referem-se exclusivamente ao equipamento/código em questão, submetido à calibração nas condições especificadas, não sendo extensivo a qualquer lote. Eventuais ajustes, laudo e interpretações dos resultados não fazem parte do escopo de acreditação deste Laboratório. Este certificado atende aos requisitos de acreditação da Cgcre, a qual avaliou a competência de medição do Laboratório e comprovou sua rastreabilidade à padrões nacionais de medida. A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão de medição multiplicada pelo fator de abrangência  $k=XX$ , o qual para uma distribuição  $t$  com  $Veff=YY$  graus de liberdade efetivos corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. A incerteza padrão da medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02. O valor de referência ( $Vref$ ) e o Erro são formatados em função da Incerteza Expandida conforme orientações da Cgcre.

### 7. EQUIPAMENTOS AUXILIARES:

P-059/98 - BAROTERMOMHIGROMETRO - Y3182016 (MEC-Q CAL 0149) / LV28187-16-R0 (VISOMES CAL 0127) - Válido até: 31/07/2017.

### 8. PADRÕES UTILIZADOS NA CALIBRAÇÃO:

P-022/61 - PESO PADRAO - M-56433/17 (KNWAAGEN CAL 0091) - Válido até: 16/02/2021

GABRIEL FELIPE DOS SANTOS

Executante

ALEXANDRE BEDNARSKY MEDEIROS

Signatário autorizado

# MEC-Q<sup>®</sup> Metrologia, Engenharia e Consultoria da Qualidade

Rua Francisco Bonilha, 19 - Vila Príncipe de Gales - Santo André-SP - 09060-550 - Fone(11) 3463-8211 - Fax(11) 3463-8224 - mecq@mecq.com.br

Laboratório de Calibração Acreditado pela Cgcre de  
acordo com a ABNT NBR ISO/ IEC 17025, sob o N<sup>o</sup> 0149  
**CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO N<sup>o</sup> 96K66417**

Pág. 2/2

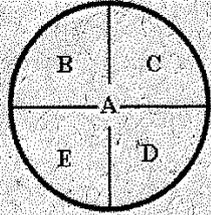
## 9. VALORES ENCONTRADOS:

Faixa de indicação: 0,00000 g a 220,00000 g

Valor de uma divisão: 0,00001 g

Teste de Pesagem							
Valor Nominal	VRef	Média de 3 Leituras	Erro de Indicação	Unidade de Medida	Incerteza Expandida	k	Veff
0	0,00000	0,00000	0,0000	g	0,0003	2,00	∞
0,02	0,02000	0,02000	0,0000	g	0,0003	2,00	∞
0,05	0,05000	0,05000	0,0000	g	0,0003	2,00	∞
0,1	0,10000	0,09997	0,0000	g	0,0003	2,00	∞
0,25	0,25000	0,25000	0,0000	g	0,0003	2,00	∞
1	1,00000	1,00000	0,0000	g	0,0003	2,00	∞
25	25,00000	25,00000	0,0000	g	0,0003	2,00	∞
50	49,99940	50,00000	0,0006	g	0,0003	2,00	∞
100	99,9999	100,0001	0,0002	g	0,0005	2,00	∞
150	149,9993	150,0000	0,0007	g	0,0006	2,00	∞
200	199,9999	200,0001	0,0002	g	0,0008	2,00	∞

Teste de Excentricidade			
Posição	Valor Nominal	Excentricidade	Unidade de Medida
B	70	-0,00045	g
C	70	-0,00009	g
D	70	0,00035	g
E	70	0,00004	g



Teste de Repetitividade		
Valor Nominal	Repetitividade	Unidade de Medida
100	0,00010	g

VRef - Valor de Referência

Observação: Calibrado nos pontos solicitados pelo cliente.

----- Fim do certificado -----

## INFORMAÇÕES ADICIONAIS

Calibração realizada sem ajuste prévio.

## ANEXO 5 – Certificado de calibração do balão volumétrico



### Certificado de Calibração Laboratório Medição Contagem



Certificado: BVL0121/05/18  
Rede Brasileira de Calibração

Data Calibração: 21/05/2018  
Referência: 83192/18 OS: 471192-A/2018

1 / 2

Solicitante: MARIANA CARDOSO DE OLIVEIRA  
RUA FREDERICO CAMPOS, 43, CONTAGEM, MG

Contratante: O MESMO

#### Características do Instrumento

Descrição: **BALÃO VOLUMÉTRICO**  
Marca: VIDROLABOR

Identificação: **BVL01**

#### Condições Ambientais:

Serviço executado nas instalações permanentes do Laboratório.

Temperatura: **20,0 °C ± 1 °C** Umidade: **60 %ur ± 10%ur** Pressão Barométrica: **900 hPa ± 20hPa**

#### Procedimentos

Calibração Executada conforme: IT.INM047

Revisão: 6

#### Síntese do Procedimento

Calibração executada pelo método Gravimétrico utilizando água destilada, consiste em determinar o volume contido ou transferido da vidraria através de pesagens sucessivas.

#### Padrões

Identificação	Marca	Certificado	Calibrado por	Validade	
PTG-0150	BALANÇA SEMI-ANALITICA PADRÃO	OHAUS	PTG015016/11/17	MEDIÇÃO-CAL0183	11/2018
PTO-0223	PICNOMETRO DE VIDRO	BRAND	RBC 01 13/1/17	POLIMATE	03/2020
PTO-0263	MEDIDOR TEMPERATURA/UMIDADE	TESTO	PTO026326/12/17	LMC - CAL-0183	12/2018
PTP-0081	BARÔMETRO DIGITAL PADRÃO	ABSI	131031/15	ABSI	12/2018
PTT-0094	TERMÔMETRO DIGITAL PADRÃO	KILTLER	T0296/2017	LABELO-PUC-RS	03/2019

#### Resultados Obtidos

##### VOLUME

Faixa de Uso: **1000 a 1000 ml**

Faixa de Indicação: **1000 a 1000 ml**

V.I	V.R	Erro de Medição	Incerteza Expandida	( k )	Veff
ml	ml	ml	ml		
1000	1001,11	-1,11	0,11	2,00	Infinito

#### Observações Gerais

- MASSA ESPECÍFICA DA ÁGUA: 0,9982 g/ml.DETERMINADA COM ÁGUA A 20,0 °C ± 0,3°C.  
- NÃO HOUE AJUSTE

- V.I: Valor Indicado no instrumento na unidade do mesmo.

- V.R: Valor de Referência na unidade de medição do padrão.

- A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão de medição multiplicada pelo fator de abrangência k, o qual para uma distribuição t com Veff graus de liberdade efetivos corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. A incerteza padrão da medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02.

- A condição de Aprovado/Reprovado se restringe apenas as grandezas metrológicas do instrumento, sendo que o limite de erro especificado para esta condição é de responsabilidade do Cliente. Esta atividade não faz parte do escopo de acreditação do laboratório pelo CGCRE.

- A operação de ajuste / regulagem não faz parte do escopo de acreditação do laboratório pelo CGCRE.

- A validade de calibração do instrumento, quando apresentada neste certificado, é de responsabilidade do cliente e não faz parte do escopo de acreditação do laboratório pelo CGCRE.

Endereço Laboratório: Rua Dona Maria Da Conceição, 261, Jardim Industrial, Contagem, MG  
Endereço de Emissão: Rua Dona Maria Da Conceição, 261 - Jardim Industrial - Contagem - MG  
Data de emissão: 21 de maio de 2018

Assinado Eletronicamente  
MAÍZA BARBOSA FREIXO  
Técnico Executor

Assinado Eletronicamente  
CRISTIANO DELFIM  
Gerente Técnico

## ANEXO 6 – Certificado de calibração da bureta



### Certificado de Calibração Laboratório Medição Contagem



Certificado: BUR0121/05/18

Data Calibração: 21/05/2018

Rede Brasileira de Calibração

Referência: 83370/18

OS: 471192-A/2018

1 / 2

Solicitante: MARIANA CARDOSO DE OLIVEIRA  
RUA FREDERICO CAMPOS, 43, CONTAGEM, MG

Contratante: O MESMO

#### Características do Instrumento

Descrição: BURETA

Identificação: BUR01

Marca: JS

#### Condições Ambientais:

Serviço executado nas instalações permanentes do Laboratório.

Temperatura: 20,0 °C ± 1 °C Umidade: 60 %ur ± 10%ur Pressão Barométrica: 900 hPa ± 20hPa

#### Procedimentos

Calibração Executada conforme: IT.INM047

Revisão: 6

#### Síntese do Procedimento

Calibração executada pelo do método Gravimétrico utilizando água destilada, consiste em determinar o volume contido ou transferido da vidraria através de pesagens sucessivas.

#### Padrões

Identificação	Marca	Certificado	Calibrado por	Validade
PTG-0149	BALANÇA SEMI-ANALITICA PADRÃO	OHAUS	MEDIÇÃO-CAL0183	11/2018
PTO-0223	PICNOMETRO DE VIDRO	BRAND	POLIMATE	03/2020
PTO-0263	MEDIDOR TEMPERATURA/UMIDADE	TESTO	LMC - CAL-0183	12/2018
PTP-0081	BARÔMETRO DIGITAL PADRÃO	ABSI	ABSI	12/2018
PTT-0094	TERMÔMETRO DIGITAL PADRÃO	KILTLER	LABELO-PUC-RS	03/2019

#### Resultados Obtidos

##### VOLUME

Faixa de Uso: 0,0 a 50,0 ml

Faixa de Indicação: 0,0 a 50,0 ml Resolução: 0,1 ml

V.I	V.R	Erro de Medição	Incerteza Expandida	( k )	Veff
ml	ml	ml	ml		
5,0	5,04	-0,04	0,02	2,00	Infinito
25,0	25,21	-0,21	0,02	2,00	Infinito
50,0	50,59	-0,59	0,02	2,00	Infinito

#### Observações Gerais

- CALIBRAÇÃO REALIZADA COM TEMPO DE ESPERA DE 10 SEGUNDOS.
- MASSA ESPECÍFICA DA ÁGUA: 0,9982 g/ml. DETERMINADA COM ÁGUA A 20,0 °C ± 0,3°C
- NÃO HOUVE AJUSTE

- V. : Valor Indicado no instrumento na unidade do mesmo.
- V.R: Valor de Referência na unidade de medição do padrão.
- A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão de medição multiplicada pelo fator de abrangência k o qual para uma distribuição t com Veff graus de liberdade efetivos corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. A incerteza padrão da medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02.
- A condição de Acreditação/Recreditação se restringe apenas as grandezas metrológicas do instrumento, sendo que o limite de erro especificado para esta condição é de responsabilidade do Cliente. Esta atividade não faz parte do escopo de acreditação do laboratório pelo CGCRE.
- A operação de ajuste / regulagem não faz parte do escopo de acreditação do laboratório pelo CGCRE
- A validade de calibração do instrumento, quando apresentada neste certificado, é de responsabilidade do cliente e não faz parte do escopo de acreditação do laboratório pelo CGCRE.

Endereço Laboratório: Rua Dona Maria Da Conceição, 261, Jardim Industrial, Contagem, MG  
Endereço de Emissão: Rua Dona Maria Da Conceição, 261 - Jardim Industrial - Contagem - MG  
Data de emissão: 21 de maio de 2018

Assinado Eletronicamente  
MAIZE EARBCSA FREIXO  
Técnico Executor

Assinado Eletronicamente  
CRISTIANO DELFIM  
Gerente Técnico

## ANEXO 7 – Procedimento operacional padrão para determinação do teor de ferro total

	<b>DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FERRO TOTAL EM MINÉRIO DE FERRO</b>  <b>ISO 2597-2: 2015 - MÉTODO VOLUMÉTRICO APÓS REDUÇÃO COM CLORETO DE TITÂNIO (III)</b>	<b>POP 001/17</b>
		<b>Versão: 11</b> (Cópia controlada)
		<b>Página: 01 de 06</b>

Elaborado em: 10/10/2017	Elaborado por: Mariana Cardoso de Oliveira	Versão atualizada em: 09/07/2018
	Revisado por: Janice Cardoso Pereira Rocha	

### 1. OBJETIVO

Determinar o teor de ferro total em minério de ferro a partir de um método dicromatômico de análise, descrito na norma ISO 2597-2 (2015).

### 2. APLICAÇÃO

Este procedimento é aplicável para minérios de ferro nacionais com concentração de 30% a 72% m m<sup>-1</sup> de ferro, teor menor ou igual a 0,05% m m<sup>-1</sup> de vanádio e baixo teor de água combinada.

### 3. DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA

- 3.1 **ISO 2597-2: 2015** – Iron ores: Determination of total iron content - Part 2: Titrimetric methods after titanium (III) chloride reduction;
- 3.2 **ISO 648** – Laboratory glassware: Single-volume pipettes;
- 3.3 **ISO 1042** – Laboratory glassware: One-mark volumetric flasks;
- 3.4 **ISO 385-1** – Laboratory glassware: Burettes;
- 3.5 **NBR ISO/IEC 17025:2017** - Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.

### 4. PRECAUÇÕES DE SEGURANÇA

Utilizar os equipamentos de proteção individual (EPI) e equipamentos de proteção coletiva (EPC) apropriados:

- 4.1 Avental branco de algodão e de mangas longas;
- 4.2 Proteção das mãos: luvas de látex;
- 4.3 Proteção dos olhos: óculos de proteção;
- 4.4 Medidas de higiene: Depois do término do trabalho, lavar as mãos e o rosto.
- 4.5 Capela de exaustão

### 5. PROCEDIMENTOS

#### 5.1 Reagentes e soluções aquosas

- 5.1.1 Ácido clorídrico ( $\rho$  1,16 a 1,19 g mL<sup>-1</sup> | CAS 7647-01-0);
- 5.1.2 Mistura de ácidos sulfúrico ( $\rho$  1,16 a 1,19 g mL<sup>-1</sup> | CAS 7664-93-9) 15 % v v<sup>-1</sup> e ortofosfórico ( $\rho$  1,16 a 1,19 g mL<sup>-1</sup> | CAS 7664-38-2) 15 % v v<sup>-1</sup>;
- 5.1.3 Peróxido de hidrogênio, solução de 3% (v v<sup>-1</sup>);

- 5.1.4 Cloreto de estanho (II) (CAS 10025-69-1), solução aquosa 10% m v<sup>-1</sup>;
- 5.1.5 Dicromato de potássio (CAS 7778-50-9), solução aquosa 1 g L<sup>-1</sup>;
- 5.1.6 Dicromato de potássio certificado, solução aquosa padrão 0,01667 mol L<sup>-1</sup>;
- 5.1.7 Cloreto de titânio (III), solução aquosa 20 g L<sup>-1</sup>;
- 5.1.8 Padrão de ferro, solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup>;
- 5.1.9 Índigo de carmim (CAS 860-22-0), solução aquosa 0,1 g 100 mL<sup>-1</sup>;
- 5.1.10 Indicador difenilaminassulfonato de sódio (CAS 6152-67-6), solução aquosa 0,2 g 100 mL<sup>-1</sup>;
- 5.1.11 Permanganato de potássio (CAS 7722-64-7), solução aquosa 25 g L<sup>-1</sup>.

## 5.2 Equipamentos, materiais e acessórios (quantidade)

### 5.2.1 Com certificado de calibração

- 1.1.1.1. Balança analítica calibrada (precisão de  $\pm 0,0001$  g) (01);
- 1.1.1.2. Balão volumétrico de 1.000 mL calibrado (01);
- 1.1.1.3. Bureta de 50,00 mL calibrada (01);
- 1.1.1.4. Pipeta volumétrica de 1,00 mL calibrada (01);

### 5.2.2 Outros

- 1.1.2.1. Almofariz de porcelana 100 mL (01);
- 1.1.2.2. Béquer 50 mL (03);
- 1.1.2.3. Erlenmeyer de 1.000 mL (mínimo 03);
- 1.1.2.4. Espátula de material não magnético (01);
- 1.1.2.5. Garrafa lavadeira com água destilada (01);
- 1.1.2.6. Gral e pistilo de porcelana (01);
- 1.1.2.7. Pipeta Pasteur (02);
- 1.1.2.8. Proveta de 25 (01) e 50 mL (02);
- 1.1.2.9. Vidro relógio (diâmetro de 220 mm 2 e 400 mm)(02).

## 5.3 Ensaio

### 5.3.1 Preparo da amostra de laboratório

Nota 01: A amostra deve apresentar tamanho de partícula menor do que 100  $\mu\text{m}$ . Caso este parâmetro não atenda essa especificação, prosseguir conforme descrito a seguir:

- 5.3.1.1 Medir uma porção de aproximadamente 10 g em um vidro relógio, tomando incrementos múltiplos de forma representativa.
- 5.3.1.2 Realizar o quarteamento da amostra.
- 5.3.1.3 Transferir uma porção da amostra de aproximadamente 2 g para o almofariz e pulverizar, com auxílio de um pistilo de porcelana.

### 5.3.2 Medida de massa da amostra de ensaio (por diferença de massa)

- 5.3.2.1 Medir uma porção de aproximadamente 0,5 g da amostra de laboratório em um vidro relógio.
- 5.3.2.2 Secar a porção de amostra em estufa à 105°C por 2h.
- 5.3.2.3 Medir uma massa de aproximadamente 0,4 g de amostra pré-seca no vidro relógio ( $m_1$ ), com precisão de  $\pm 0,0001$  g.
- 5.3.2.4 Transferir a amostra para um frasco do tipo Erlenmeyer de 1.000 mL.
- 5.3.2.5 Medir a massa do vidro relógio novamente ( $m_2$ ).
- 5.3.2.6 Repetir esta medida de massa, pelo menos, em duplicata.

### 5.3.3 Ensaio da amostra

- 5.3.3.1 Lavar, com ajuda de uma garrafa lavadeira, as paredes internas do frasco tipo Erlenmeyer com uma porção de água destilada.
- 5.3.3.2 Adicionar 20 mL de ácido clorídrico concentrado, medido com auxílio de uma proveta de 25 mL, e cerca de 10 gotas da solução de SnCl<sub>2</sub> 100 g L<sup>-1</sup>.
- 5.3.3.3 Aquecer em chapa elétrica até a dissolução completa da amostra, atentando-se para que a solução não ferva.

Nota 02: Evitar a ebulição da solução para prevenir a perda por volatilização de cloreto de ferro (III).

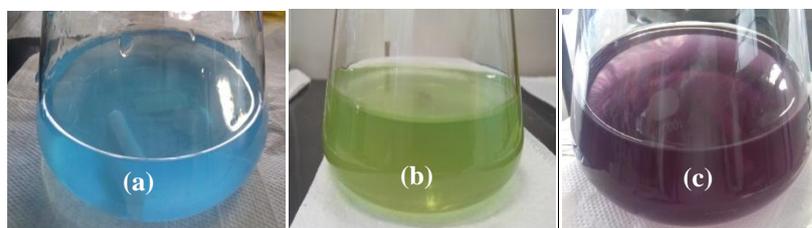
- 5.3.3.4 Quando a amostra apresentar material orgânico ou arsênio, adicionar de 3 a 5 gotas da solução de permanganato de potássio e aquecer por mais 5 minutos.
- 5.3.3.5 Manter a solução amostra sob aquecimento a 90–95 °C e diluir para aproximadamente 100 mL com água destilada aquecida.
- 5.3.3.6 Imediatamente, adicionar gotas da solução de  $\text{SnCl}_2$  100 g  $\text{L}^{-1}$ , sob agitação, até que a solução apresente uma coloração amarela fraca.

Nota 03: Se ao adicionar a solução de  $\text{SnCl}_2$  a solução amostra se tornar incolor, adicionar 1 gota de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3 % para o retorno da coloração amarela e reiniciar a adição de  $\text{SnCl}_2$ .

- 5.3.3.7 Lavar as paredes internas do frasco tipo Erlenmeyer com uma pequena porção de água destilada aquecida.
- 5.3.3.8 Adicionar aproximadamente 4 gotas de índigo de carmim à solução, que ficará com coloração azulada, e homogeneizar.
- 5.3.3.9 Adicionar a solução de  $\text{TiCl}_3$ , gota a gota e sob agitação, até que a solução se torne incolor. Em seguida, adicionar 3 gotas de  $\text{TiCl}_3$  em excesso.
- 5.3.3.10 Adicionar a solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1 g  $\text{L}^{-1}$ , gota a gota e sob agitação, até que a solução apresente uma coloração azul persistente por 5 segundos.

Nota 04: A temperatura da solução neste momento deve ser maior que 70 °C. Fazer a adição da solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1 g  $\text{L}^{-1}$  pouco antes da titulação.

- 5.3.3.11 Resfriar a solução em um banho de gelo por alguns minutos e diluir para cerca de 300 mL usando água destilada fria.
- 5.3.3.12 Titular a solução da amostra com solução padrão de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,01667 mol  $\text{L}^{-1}$  até que o volume gasto seja de aproximadamente 10 mL.
- 5.3.3.13 Adicionar 30 mL da mistura de ácido fosfórico e ácido sulfúrico e 10 gotas da solução indicadora de difenilaminassulfonato de sódio.
- 5.3.3.14 Continuar a titulação com a solução padrão de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,01667 mol  $\text{L}^{-1}$  até a viragem do indicador de verde para violeta (Figura 7).



**Figura 7** - Etapas da titulação da amostra de minério de Ferro. (a) Amostra a ser titulada após adição do indicador. (b) Amostra durante a titulação, após adição do agente titulante. (c) Amostra após a mudança de cor do indicador.

- 5.3.3.15 Anotar o volume gasto da solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $V_1$ ).

Nota 05: A temperatura ambiente deve ser registrada, e se esta diferir mais do que 1 °C da temperatura na qual a solução de dicromato de potássio foi preparada, deverá ser feita a correção volumétrica de 0,02% relativo a cada 1°C de diferença.

- 5.3.3.16 Recolher os resíduos da titulação e armazenar no frasco adequado e previamente identificado.

### 5.3.4 Ensaio do branco

Em paralelo com a análise das amostras de minério, deve ser realizado um ensaio em um branco, seguindo o mesmo procedimento descrito para ensaio da amostra e observando as especificações a seguir:

- 5.3.4.1 Imediatamente antes da redução com a solução de cloreto de estanho (II), adicionar 1,00 mL da solução padrão de ferro, com o auxílio de uma pipeta volumétrica de 1 mL.
- 5.3.4.2 Titular o branco e registrar o volume gasto da solução padrão de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,01667 mol  $\text{L}^{-1}$  ( $V_0$ ).

### 5.3.5 Ensaio do Material de Referência

Em cada batelada, em paralelo com a análise das amostras de minério, devem ser realizados um ensaio de um material de referência certificado apropriado ao tipo de minério, seguindo o mesmo procedimento descrito para ensaio da amostra (item 5.3.2).

## 5.4 Cálculo dos Resultados

### 5.4.1 Cálculo da massa de amostra

A massa de amostra de minério de ferro ( $m$ ), em g, é obtida por meio da equação 1.

$$m = m_1 - m_2 \quad (01)$$

Sendo

$m_1$ : massa, em gramas, do conjunto vidro relógio e amostra

$m_2$ : massa, em gramas, do vidro relógio após transferência da amostra

### 5.4.2 Cálculo do volume do branco do ensaio

O volume do branco ( $V_2$ ) desta titulação é calculado de acordo com equação 2.

$$V_2 = V_0 - 1,00 \quad (02)$$

Sendo

$V_0$ : da solução padrão de dicromato de potássio usada no ensaio do branco

$V_2$ : Volume, em mL, da solução padrão de dicromato de potássio usada no ensaio do branco corrigido

### 5.4.3 Cálculo do teor de ferro total

Para o cálculo do teor de ferro total ( $W_{Fe}$ ) da amostra, em %m  $m^{-1}$ , o valores da massa de amostra ( $m$ ), volume do branco ( $V_2$ ) e o volume da solução de  $K_2Cr_2O_7$  ( $V_1$ ) gasto na titulação devem ser inseridos na planilha PLRES 01-18: *Teor de Ferro Total*.

## 5.6 Tratamento dos dados

### 5.6.1 Aceitação dos resultados do MRC

Os resultados obtidos para o MRC deve ser tal que a diferença entre os resultados e o valor certificado do não seja estatisticamente significativa.

Para isso, calcular o valor de C para o MRC usado, conforme a equação 3.

$$C = 2 \sqrt{(0,130)^2 + \frac{(0,0064)^2}{n}} \quad (03)$$

Sendo

$n$ : número de replicatas realizadas para o MRC

Se a condição abaixo for satisfeita, a diferença entre os resultados e o valor certificado é estatisticamente insignificante e a exatidão do método está conforme.

$$|\mu_c - A_c| \leq C \quad (04)$$

Sendo

$\mu_c$ : o resultado obtido no ensaio do MRC

$A_c$ : o valor certificado para o MRC

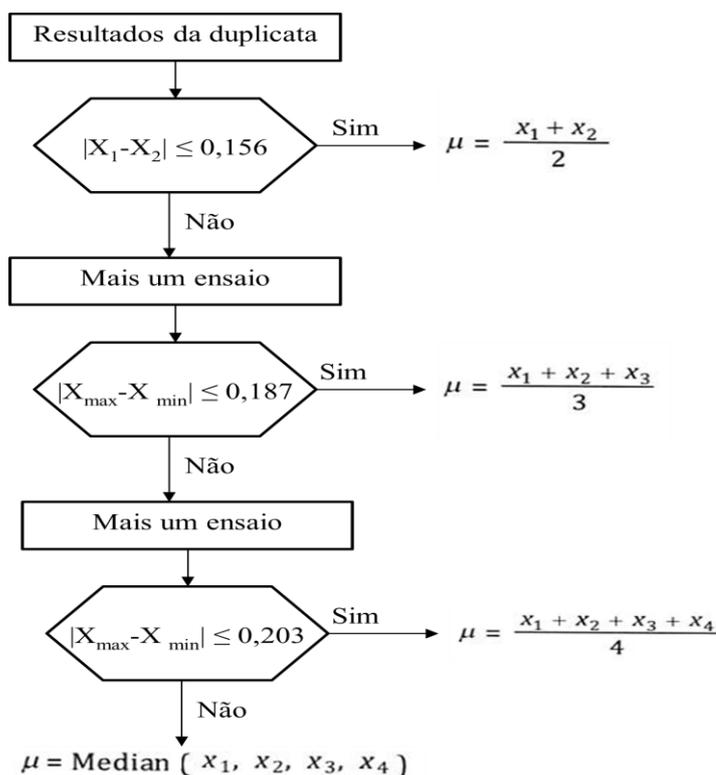
### 5.6.2 Aceitação dos resultados do ensaio

Os valores analíticos da amostra serão aceitos quando a diferença entre os resultados, em módulo, for menor ou igual a tolerância permitida dentro do laboratório ( $R_d$ ), isto é, se condição abaixo for satisfeita.

$$|X_1 - X_2| \leq 0,156 \quad (05)$$

Quando a diferença entre os dois valores da amostra de ensaio não satisfazer a condição, deve-se fazer uma análise dos resultados conforme o fluxograma 2.

**Fluxograma 2** – Aceitação dos resultados do ensaio.



Fonte: Adaptado de ISO 2597-2 (2015)

## 5.7 Expressão do Resultado

O resultado final é a média aritmética dos valores analíticos aceitáveis para a amostra, calculado com quatro casas decimais e arredondado para duas casas decimais e deve ser expresso acompanhado da incerteza expandida do ensaio, previamente determinada na planilha PLIM 01-18: *Incerteza de medição na determinação do teor de ferro total*.

## 6. MANUTENÇÃO

### 6.1. Limpeza da Bureta

A limpeza da bureta, quando necessária, deverá ser realizada conforme descrito a seguir:

- 6.1.1. Com a torneira fechada, adicionar um pouco de água destilada dentro da bureta e movimentar o instrumento de forma que a água percorra toda a superfície interna do equipamento.
- 6.1.2. Abrir torneira e permitir o escoamento da água.
- 6.1.3. Repetir o procedimento usando a solução de limpeza (solução de KOH/ álcool etílico 5 % m v<sup>-1</sup>).
- 6.1.4. Enxaguar três vezes com água destilada, seguindo o procedimento supracitado.

### 6.2. Limpeza do balão volumétrico e da pipeta volumétrica

A limpeza destas vidrarias deverá ser realizada conforme descrito a seguir:

- 6.2.1. Lavar com água e detergente neutro.

6.2.2. Colocar de molho no banho ácido 10 % por 24 h.

6.2.3. Enxaguar novamente com água de torneira em abundancia e, em seguida, com água destilada por três vezes.

## 7. APROVAÇÃO E CONTROLE DO REGISTRO

Ação	Responsável	Assinatura	Data
Elaboração	Mariana Cardoso de Oliveira		
Verificação/ Análise Crítica			
Aprovação			
Permissão para alterações	Gerente da qualidade e responsável técnico		
Acesso	Assistentes técnicos, analistas da qualidade, auxiliares e assistentes administrativos		
Data da vigência			

## 8. HISTÓRICO DAS REVISÕES

Revisão	Data	Natureza das alterações
REV 001-18		Item X -