



Alex Ruben Huamán De La Cruz

**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**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação) da PUC-Rio.

Orientador (a): Prof^a. Elisabeth Costa Monteiro
Co-orientador: Prof. Ricardo Queiroz Aucélio
Co-orientadora: Prof^a. Adriana Doyle

Rio de Janeiro
Abril de 2013.



Alex Ruben Huamán De La Cruz

**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**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação) da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Elisabeth Costa Monteiro

Orientadora

Programa de Pós-Graduação em Metrologia (PósMQI/PUC-Rio)

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Co-Orientador

Departamento de Química (PUC-Rio)

Prof^a. Adriana Doyle

Co-Orientadora

Departamento de Química (PUC-Rio)

Prof. Élcio Cruz de Oliveira

Petrobras Transporte S.A. (TRANSPETRO)

Prof^a. Alessandra Licursi Maia Cerqueira da Cunha

Departamento de Química (PUC-Rio)

Prof. Mauricio Nogueira Frota

Programa de Pós-Graduação em Metrologia (PósMQI/PUC-Rio)

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico
(PUC-Rio)

Rio de Janeiro, 24 de abril de 2013.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Alex Ruben Huamán De La Cruz

Graduado em 2008 como Engenheiro Químico pela (UNCP) * Universidade Nacional do centro do Perú. Especialista em análise Química (amostras geológicas e concentradas), desde 2008.

Ficha Catalográfica

Huamán De La Cruz, Alex Rubén

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 / Alex Ruben Huamán De La Cruz ; orientadores: Elisabeth Costa Monteiro, Ricardo Queiroz Aucélio, Adriana Doyle. – 2013.

136 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Metrologia para a Qualidade e Inovação, 2013.

Inclui bibliografia

1. Metrologia – Teses. 2. Minério de ferro. 3. EDXRF. 4. Espectrofotometria de absorção molecular. 5. Volumetria. 6. Incerteza de medição. 7. Validação metrológica. I. Castro, Reinaldo Souza. II. Frota, Mauricio Nogueira. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Metrologia para a Qualidade e Inovação. III. Título.

CDD: 389.1

Aos meus Pais

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento desse projeto acadêmico e profissional.

À minha orientadora Professora Elisabeth Costa Monteiro e os meus co-orientadores Professores Ricardo Queiroz Aucélio e Dra. Adriana Doyle pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

Ao coordenador do programa de Pós-Graduação em Metrologia, Qualidade e inovação (PósMQI), Professor Mauricio Nogueira Frota, pelas orientações e coleguismo durante o desenvolvimento do mestrado.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora por aceitar revisar o trabalho e pelas valiosas sugestões.

À equipe técnica e administrativa do PósMQI – Jaime Mamani Ticona, Márcia Ribeiro e Paula Guimarães – pelas informações administrativa e apoio técnico.

A PETROBRAS pelo suporte financeiro

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior (CAPES), pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos do LEEA-PUC.

A todos os amigos e familiares que de alguma forma ou de outra me estimularam ou me ajudaram.

Resumo

De La Cruz, Alex Ruben Huamán, Monteiro, Elisabeth Costa; Aucélio, Ricardo Queiroz; Doyle, Adriana. **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.** Rio de Janeiro, 2013. 136p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O ferro é extraído sob a forma de minério de ferro, sendo 99% utilizado na indústria siderúrgica. Os documentos normativos existentes indicam a volumetria como à técnica analítica para quantificar o teor de ferro em minério de ferro, com exceção da ISO 9516-1: 2003, que, recomenda a espectrometria de fluorescência de raios-X por comprimento de onda (WDXRF). Na literatura são descritos estudos utilizando a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) para quantificar ferro em minério de ferro, mas em nenhuma destas publicações é caracterizada a confiabilidade metrológica e a incerteza de medição, sendo outros aspectos importantes na seleção de um método analítico o impacto económico e tempo de análise. No presente trabalho realizou-se um estudo comparativo de impacto económico, tempo de análise e desempenho metrológico na quantificação de ferro em minério de ferro por meio da técnica de EDXRF, comparando-o com a espectrofotometria de absorção molecular e volumetria (titulação com dicromato de potássio), abrangendo a incerteza de medição e a avaliação de parâmetros de validação para EDXRF. A análise volumétrica foi realizado baseado nas normas ANBT NBR 8577:2011 e ASTM E246:2010. Na espectrofotometria de absorção molecular, adaptou-se o método da ortofenantrolina descrito na norma ABNT NBR 13934:1997. Nas outras técnicas precisam-se da abertura da amostra, na EDXRF, as amostras foram preparadas na forma de pastilha (pó de minério prensado). Os métodos avaliados apresentaram desempenhos metrológicos equivalentes, os melhores indicadores de custo e tempo em longo prazo foram observados para o método por EDXRF na quantificação do teor de ferro em minério.

Palavras-chave

Minério de ferro; EDXRF; Espectrofotometria de absorção molecular; Volumetria; Incerteza de medição; Validação metrológica.

Abstract

De La Cruz, Alex Rubén Huamán; Monteiro, Elisabeth Costa (Advisor); Aucélio, Ricardo Queiroz (Co-Advisor); Doyle, Adriana (Co-Advisor) **Determination of iron in iron ore by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry: a comparative study of metrological performance and economic impact.** Rio de Janeiro, 2013. 136p. MSc. Dissertation – Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

After its extraction in the form of iron ore, 99% of the iron is employed in the steel industry. The normative documents existents recommend to volumetry as the technical analytic for quantification of iron in iron ore, with the exception of ISO 9516-1: 2003, which recommends the fluorescence spectrometry X-ray wavelength (WDXRF). In literature, there are studies using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) to quantify iron in iron ore, but none of these is characterized by complete validation and measurement uncertainty. Other aspects to be considered when selecting an analytical method are the financial cost and the time for analysis. In this work it is carried out a comparative study of financial cost, time analysis and metrological performance on quantification of iron ore through the EDXRF technique, in comparison with the results obtained by molecular absorption spectrophotometry and volumetry (titration with potassium dichromate), including measurement uncertainty evaluation and some parameter of validation for EDXRF. The molecular absorption spectrophotometry measurements were performed by colorimetric orthophenanthroline method. Unlike the other approaches that require sample preparation with acid, for EDXRF measurements, samples were prepared in tablet form (pressed iron ore powder). The evaluated methods presented equivalent metrological performances on determining iron in ore, but the best long-term outcome for cost was observed in the results obtained by EDXRF method.

Keywords

Iron ore; EDXRF; Molecular absorption spectrophotometry; Volumetry; uncertainty of measurement; Metrological validation;

Sumário

1	Introdução	18
1.1.	Objetivos	20
1.1.1.	Objetivo Geral	20
1.1.2.	Objetivos específicos	20
1.2.	Estrutura da dissertação	21
2	Minério de Ferro	22
2.1.	Mineração	22
2.2.	Economia Mundial Brasileira no contexto do setor Mundial	24
2.3.	As reservas mundiais de minério de ferro e a produção do minério de ferro no Brasil.	25
2.4.	Demanda por aço e a balança mineral brasileira	26
3	Métodos analíticos para determinação do teor de ferro	28
3.1.	Química analítica e análise química.	28
3.1.1.	Classificação dos métodos analíticos	32
3.2.	Volumetria	33
3.3.	Espectrofotometria de absorção molecular	34
3.4.	Espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF)	38
3.4.1.	Breve descrição dos espectros fundamentais da fluorescência dos raios-X	39
3.4.2.	O espectrometro XRF	40
3.4.3.	Preparação de amostras para XRF	42
4	Confiabilidade metrológica na quantificação de ferro	44
4.1.	Estrutura metrológica	44
4.1.1.	Contexto Internacional	45
4.1.1.1.	BIPM	45
4.1.1.2.	OIML	49
4.1.1.3.	ILAC	49

4.1.1.4. IUPAC	50
4.1.1.5. CITAC	50
4.1.1.6. ISO e IEC	51
4.1.2. Contexto Regional	52
4.1.2.1. EURACHEM	52
4.1.2.2. ASTM	53
4.1.3. Contexto Nacional	54
4.1.3.1. INMETRO	54
4.1.3.2. ABNT	55
4.2. Validação do Método Analítico	56
4.2.1. Seletividade	57
4.2.2. Linearidade da resposta analítica	57
4.2.3. Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	58
4.2.4. Tendência/Recuperação	58
4.2.4.1. Material de referência Certificado MRC	59
4.2.4.2. Precisão	60
4.2.5. Robustez	62
4.2.6. Comparação de precisão entre métodos.	62
4.3. Estimativa da Incerteza de Medição	65
4.3.1. Considerações sobre a incerteza de curvas de regressão	69
5 Materiais e métodos	71
5.1. Volumetria	71
5.1.1. Materiais	71
5.1.1.1. Reagentes	71
5.1.1.2. Vidrarias e outros Vasos	72
5.1.1.3. Equipamentos	72
5.1.2. Métodos	73
5.1.2.1. Preparo de soluções para quantificação de teor ferro em minério de ferro por volumetria:	73
5.1.2.2. Redução do ferro por cloreto de estanho (II), método de titulação com dicromato de potássio (35% a 95% Fe)	74
5.1.2.3. Cálculo do teor de ferro:	74

5.2. Espectrofotometria de absorção molecular	75
5.2.1. Materiais	75
5.2.1.1. Reagentes	75
5.2.1.2. Vidraria	75
5.2.1.3. Equipamentos	76
5.2.2. Método	76
5.2.2.1. Preparação soluções para determinação teor de ferro por Espectrofotometria de absorção molecular.	77
5.2.2.2. Determinação de ferro (II) pelo método da ortofenantrolina	77
5.2.2.3. Cálculo do teor de ferro em porcentagem:	78
5.3. Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF)	79
5.3.1. Equipamentos	79
5.3.2. Métodos	79
5.3.2.1. Preparação amostra:	79
5.3.2.2. Condições para determinação quantitativa do minério de ferro.	80
5.3.2.3. Método da curva analítica	81
6 Resultados e discussão	82
6.1. Validação de EDXRF para determinação de ferro em minério de ferro	82
6.1.1. Seletividade	82
6.1.2. Linearidade da resposta analítica	84
6.1.3. Precisão	85
6.1.4. Recuperação	86
6.1.5. Comparação da precisão entre métodos	87
6.2. Estimativa da incerteza de medição	89
6.2.1. Estimativa da incerteza de medição do teor de Fe em minério por volumetria	89
6.2.2. Estimativa da Incerteza de medição do teor de Fe por Espectrofotometria de absorção molecular.	97
6.2.3. Estimativa da incerteza de medição do teor de Fe por EDXRF	103
6.3. Estudo do tempo consumido para análise de ferro em minério de	

ferro usando as diferentes técnicas analíticas.	109
6.4. Estudo do impacto económico associado à análise de ferro em minério usando as diferentes técnicas.	110
6.4.1. Investimento Inicial em equipamento e material permanente	110
6.4.2. Custo dos reagentes	111
6.4.3. Custo de mão de obra	113
6.4.4. Consumo de energia eléctrica.	113
6.4.5. Geração de resíduos	114
6.4.6. Análise comparativa de custo total	115
6.5. Estudo comparativo dos parâmetros de Incerteza, impacto económico e tempo de análise por EDXRF.	119
7 Conclusões	121
Referências bibliográficas	123
Anexos	129

Lista de figuras

Figura 1: Fluxo simplificado de produção do aço. Fonte: (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2013)	23
Figura 2: Balança mineral brasileira – Exportações e Importações (% do valor em dólares). Fonte: (DNPM, 2012)	26
Figura 3: Dinâmica do preço de mercado para o minério de ferro – preço spot US\$ 150/T (CRF). Fonte: (IBRAM, 2012).	27
Figura 4: Etapas de uma análise quantitativa. Fonte: (SKOOG, 2008)	29
Figura 5: Espectrofotômetro de duplo-feixe Fonte: (EBAH.COM.BR, 2012)	38
Figura 6: O caminho da radiação incidente e da fluorescência de raios-X numa amostra. Fonte: (PETER B., 2010)	39
Figura 7: Esquema básico da EDXRF. Fonte: (PETER B., 2010).	41
Figura 8: Geometria de excitação/deteção da EDXRF Fonte: (NASCIMENTO, 1999)	41
Figura 9: Estrutura Hierárquica de Rastreabilidade	48
Figura 10 - Taxa de contagem de pulsos por segundo em função da energia para os diferentes elementos constituintes do minério de ferro no SRM.	83
Figura 11: Taxa de contagem (cps) em função da energia (keV) em torno da faixa de resposta do Fe, em medições com SRM por EDXRF.	83
Figura 12: Curva analítica da concentração de Fe em minério de ferro, quantificada por EDXRF.	84
Figura 13: Análise de resíduo das amostras utilizadas para a construção da curva analítica.	85
Figura 14: Sequência do processo de titulação da solução de minério de ferro utilizando uma solução padrão de dicromato de potássio $K_2Cr_2O_7$.	90
Figura 15: Diagrama de causa e efeito contendo todas as fontes consideradas para estimativa da incerteza da medição de ferro em minério de ferro por volumetria.	91

Figura 16: Contribuições das fontes de incerteza na quantificação de ferro em minério de ferro por titulação volumétrica.	96
Figura 17: Procedimento de medição da concentração de ferro pelo método da ortofenantrolina.	97
Figura 18: Principais fontes de incerteza consideradas na determinação da concentração do ferro em minério pelo método espectrofotométrico.	98
Figura 19: Contribuições das fontes de incerteza na quantificação de ferro em minério de ferro por Espectrofotometria de absorção molecular.	103
Figura 20: Procedimento de medição da concentração de ferro em minério por EDXRF.	104
Figura 21: Principais fontes de incerteza na determinação da concentração do ferro por EDXRF.	104
Figura 22: Magnitude das contribuições das fontes de incerteza na quantificação de ferro em minério por EDXRF.	108
Figura 23: Investimento financeiro inicial para a determinação de ferro em minério de ferro por EDXRF, Espectrofotometria de absorção molecular e volumetria.	111
Figura 24: Tempo de medição em função do número de amostras analisadas para os três diferentes métodos de medição (EDXRF, Espectrofotometria de absorção molecular, volumetria).	117
Figura 25: Custo de medição em função do número de amostras analisadas para os três diferentes métodos de medição (EDXRF, Espectrofotometria de absorção molecular, volumetria), sem investimento inicial.	118
Figura 26: Custo de medição em função do número de amostras analisadas para os três diferentes métodos de medição (EDXRF, Espectrofotometria de absorção molecular, volumetria), considerando o investimento inicial.	119

Lista de tabelas

Tabela 1: Reserva e Produção Mundial de minério de ferro	25
Tabela 2: Comparação de diferentes métodos analíticos.	33
Tabela 3: Alguns guias EURACHEM de interesse	53
Tabela 4: Evolução do DOQ-CGRE-008 para a validação de métodos analíticos.	55
Tabela 5: Parâmetros de validação indicados no documento do INMETRO (DOQ-CGCRE-008, de 07/2011).	57
Tabela 6: Valores críticos de Grubbs ($p = 0,05$)	64
Tabela 7: Resumo dos resultados para a Análise de Variância	65
Tabela 8: Divisores para algumas distribuições de probabilidade.	67
Tabela 9: Relação entre o nível de confiança e o fator de abrangência em uma distribuição normal	69
Tabela 10: Equipamentos utilizados na volumetria	72
Tabela 11: Equipamentos utilizados no método da Espectrofotometria de absorção molecular.	76
Tabela 12: Equipamentos utilizados no método EDXRF.	79
Tabela 13: Condições de medição do minério de ferro.	80
Tabela 14: Valores de taxa de contagem (cps) obtidas da medição dos quatro concentrações de ferro em minério de ferro.	84
Tabela 15: Valores médios da concentração de ferro medida por EDXRF, em seis amostras de SRM, em um único dia (para avaliação da repetibilidade) e em três dias consecutivos (para avaliação da precisão intermediária).	86
Tabela 16: Percentual de recuperação do conteúdo de ferro em SRM por EDXRF.	86
Tabela 17: Testes estatísticos para comparação da proximidade entre médias dos resultados e da precisão entre os métodos EDXRF, Espectrofotometria de absorção molecular e Volumetria.	87
Tabela 18: Comparação estatística da exatidão de cada método como o valor declarado no certificado de análise do NIST para o material de referência SRM.	88
Tabela 19: Análise estatística ANOVA comparativa entre os resultados obtidos na quantificação de ferro em minério de ferro por EDXRF, Volumetria e Espectrofotometria de absorção molecular.	89

Tabela 20: Massas atômicas e incertezas padrão para o $K_2Cr_2O_7$	93
Tabela 21: Resultado da incerteza padrão para cada massa atômica.	94
Tabela 22: Contribuições na preparação da concentração do $K_2Cr_2O_7$.	94
Tabela 23: Massa atômica e incerteza padrão do Fe	95
Tabela 24: Contribuição das incertezas na titulação da solução do minério de ferro.	95
Tabela 25: Cálculo da incerteza padrão combinada devida às diluições:	99
Tabela 26: Parâmetros da curva analítica para determinação de ferro por espectrofotometria de absorção molecular.	100
Tabela 27: Absorvâncias obtidas na medição dos padrões, para montagem da curva analítica.	100
Tabela 28: Fontes de incerteza da espectrofotometria de absorção molecular com os respectivos valores de grandeza e incertezas padrão e relativa.	102
Tabela 29: Comparação dos resultados obtidos no teste 1 (uma medição para cada uma das dez diferentes pastilhas prensadas) e no teste 2 (dez medições realizadas em uma mesma pastilha prensada).	105
Tabela 30: Parâmetros da curva analítica para determinação de ferro por EDXRF.	106
Tabela 31: Dados obtidos para construção da curva analítica.	106
Tabela 32: Fontes de incerteza da EDXRF com os respectivos valores de grandeza e incertezas padrão e relativa.	108
Tabela 33: Consumo de tempo para a determinação do teor de ferro em minério de ferro conforme a técnica utilizada (EDXRF, espectrofotometria de absorção molecular e volumetria), para a realização de uma única amostra (1x) e um conjunto de sete amostras (7x).	109
Tabela 34: Dados utilizados para determinação das quantidades de reagente utilizadas no preparo da solução “mistura ácida”.	112
Tabela 35: Custo de reagentes utilizados na Volumetria	112
Tabela 36: Custo de mão de obra para análise de amostras em triplicata, baseado no valor de R\$ 30/h.	113
Tabela 37: Custo da energia elétrica consumida por tempo de análise de ferro em minério por EDXRF para medições em triplicata,	

considerando o custo da energia em reais por kilowatt hora com sendo 0,31416 R\$/kW.h	114
Tabela 38: Custo de resíduos produzidos para análise de ferro em minério por volumetria, com base nos reagentes utilizados.	114
Tabela 39: Componentes de custo para a análise de ferro em minério de ferro por volumetria para diferentes quantidades de amostra.	115
Tabela 40: Componentes de custo para a análise de ferro em minério de ferro por Espectrofotometria de absorção molecular para diferentes quantidades de amostra.	115
Tabela 41: Componentes de custo para a análise de ferro em minério de ferro por EDXRF para diferentes quantidades de amostra.	116
Tabela 42: Relação entre número de amostras analisadas com o tempo e o custo associados às análises (sem considerar o investimento inicial).	116
Tabela 43: Análise comparativa dos métodos por EDXRF, Espectrofotometria de absorção molecular e volumetria para a quantificação de ferro em minério de ferro, quanto aos parâmetros de: valor médio da medição, incerteza da medição, impacto económico e tempo para a realização da análise.	119

Lista de Siglas e Abreviaturas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de variância
ASTM	International Standards Worlwide
BIPM	Bureau International des Poids et Mesures
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DPR	Desvio padrão relativo
EDXRF	Espectrometria de Fluorescência de raios-X por dispersão de energia
EURACHEM	Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement
FMI	Fundo Monetário Internacional
GUM	Guia para a Expressão da incerteza de Medição
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
ILAC	Cooperação Internacional de Acreditação de Laboratórios
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.
ISO	Organização Internacional de Normalização
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada;
NIST	National Institute of Standards and Technology
OIML	Organização Internacional de Metrologia Legal;
ONU	Organização das Nações Unidas
PBI	Produto Bruto Interno
SIM	Sistema Interamericano de Metrologia
SRM	Material de Referência Padrão
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
WDXRF	Espectrometria de Fluorescência de raios-X por comprimento de onda
XRF	Fluorescência de raios-X;