

6 Resultados e discussão

No presente capítulo são apresentados os resultados obtidos na validação do método por EDXRF para determinação da concentração de ferro em minério de ferro (item 6.1). Neste contexto, são apresentados os resultados de estimativa de incerteza de medição (item 6.2), avaliação de tempo de análise (item 6.3) e avaliação de impacto económico (item 6.4) na realização das análises de quantificação de ferro em minério de ferro utilizando EDXRF em comparação com os métodos analíticos baseados na volumetria e Espectrofotometria de absorção molecular, sendo apresentado um resumo geral no item 6.5.

6.1. Validação de EDXRF para determinação de ferro em minério de ferro

Na avaliação dos parâmetros de validação, foi utilizado o material de referência padrão (SRM) fornecido pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*) para amostras de minério de ferro cuja concentração é de 66,85%, conforme indicado no relatório de certificado de análise (anexo V).

6.1.1. Seletividade

Na Figura 10 estão apresentados os resultados da análise de minério de ferro por EDXRF usando a abordagem semi-quantitativa de modo a identificar a presença de componentes presentes na amostra. Observam-se as taxas de contagens por segundo (*counts per second* – cps) em função da energia (em keV) para os diferentes elementos constituintes da amostra do SRM de minério de ferro. Observa-se a existência de um pico mais elevado correspondente ao elemento Fe (em 6,38 keV), claramente seletivo distinguível dos demais constituintes do minério.

O pico intenso e bem caracterizado indica uma boa seletividade na detecção de Fe em minério de ferro, principalmente quando se leva em consideração que esse elemento é majoritário na amostra e que o outro componente maior, o elemento leve oxigênio, não será detectado por EDXRF. Quantidades pequenas de outros elementos (Pb, Zn, Mn e Ca) foram identificados pelo instrumento, no entanto em quantidades mínimas que não imporão interferências na determinação do ferro.

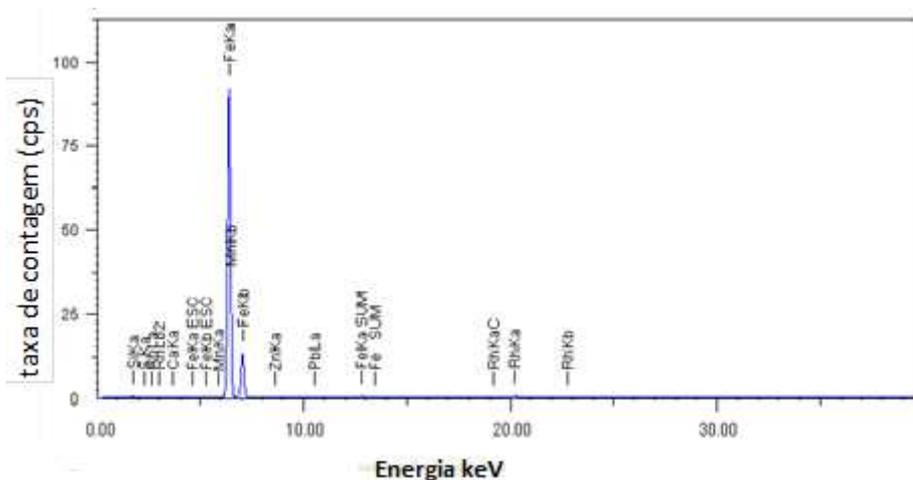


Figura 10 - Taxa de contagem de pulsos por segundo em função da energia para os diferentes elementos constituintes do minério de ferro no SRM.

Ao se utilizar o modo quantitativo de análise e ao se estreitar a faixa espectral de observação, verifica-se (Figura 11) que os picos do ferro ($K\alpha$ em 6,38 keV e o $K\beta$ em 7,06 keV) estão bem resolvidos numa região sem outros picos relevantes nas proximidades que possam implicar em interferência espectral interelementar.

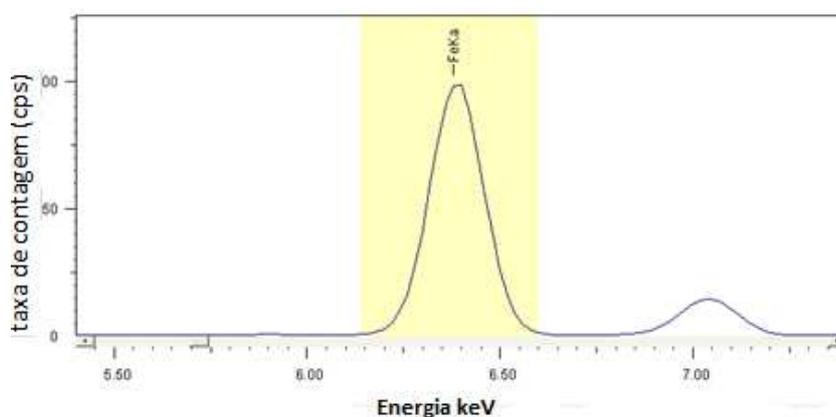


Figura 11: Taxa de contagem (cps) em função da energia (keV) em torno da faixa de resposta do Fe, em medições com SRM por EDXRF.

6.1.2. Linearidade da resposta analítica

Para verificar a linearidade da resposta analítica para o método utilizado construiu-se uma curva analítica com quatro pontos: três amostras de minério de ferro de concentrações conhecidas M_2 (27,9%); M_8 , (44,3%), M_{10} (37%) e o SRM, (66,85%), realizando-se três medições de cada ponto, os quais são apresentados na Tabela 14, a curva analítica é observada na (Figura 12).

Tabela 14: Valores de taxa de contagem (cps) obtidas da medição dos quatro concentrações de ferro em minério de ferro.

Amostras	Concentração (%)	Taxa de contagem (cps)		
		1	2	3
M_2	27,9	395,03	395,82	388,60
M_{10}	37	500,42	502,38	501,47
M_8	44,3	612,98	615,64	614,05
SRM	66,85	867,51	870,76	868,75

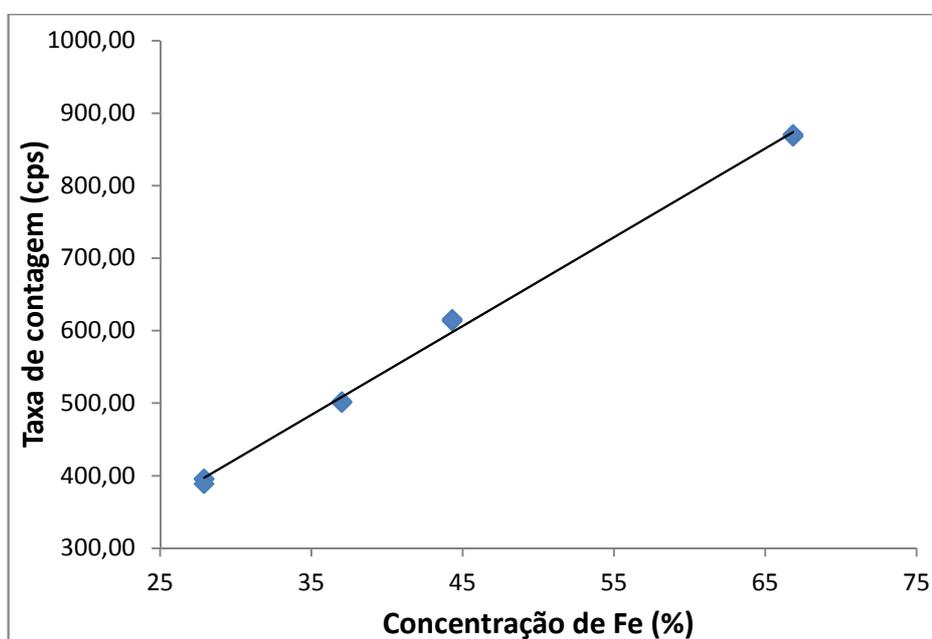


Figura 12: Curva analítica da concentração de Fe em minério de ferro, quantificada por EDXRF.

O modelo da curva analítica segue a equação da reta $y = (12,25 \pm 0,099)x + (55,35 \pm 1,88)$. O coeficiente de correlação obtido foi de $r = 0,997$ indicando bom

comportamento linear da resposta analítica, pois, quanto mais próximo de 1 menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão (FABIANA & MARCIA., 2008). A Figura 13 apresenta o resultado das análises de resíduos realizado nas amostras que foram utilizados para a construção da curva analítica observando-se a precisão em cada ponto medido.

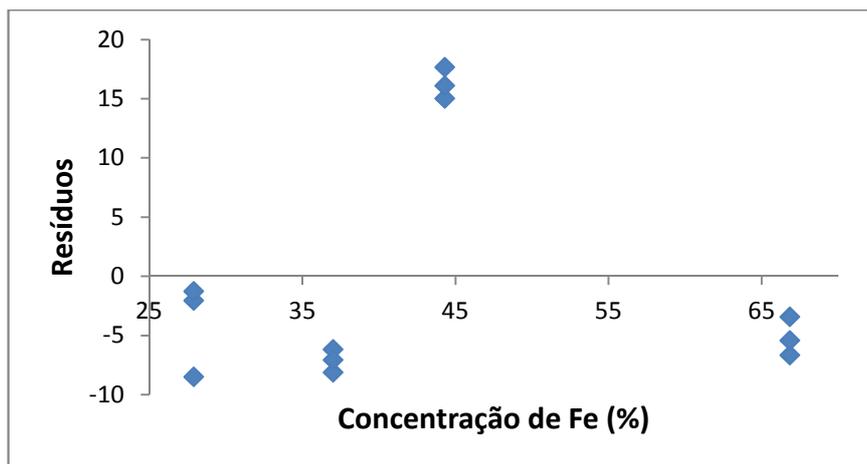


Figura 13: Análise de resíduo das amostras utilizadas para a construção da curva analítica.

6.1.3. Precisão

A precisão do método analítico foi avaliada de duas formas diferentes: repetibilidade (em um único dia) e a precisão intermediária (em vários dias). A repetibilidade avaliou-se o desvio padrão relativo (DPR) obtido da análise de seis amostras preparadas utilizando o SRM, em um mesmo dia, com cinco medições realizadas por amostra e que foram medidos os mesmos em três dias consecutivos. Para a precisão intermediária calculou-se o DPR obtido de um total de 18 análises realizadas nas seis amostras por três dias consecutivos, com cinco medições por amostra. Na Tabela 15 são apresentados os valores de DPR obtidos nos experimentos para a avaliação de precisão.

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).

Amostra	Repetibilidade Concentração (%)			Precisão Intermediária (n = 18)
	SRM	Dia 1	Dia 2	
1	67,48	66,97	66,88	66,77
2	67,18	67,01	66,74	
3	66,49	66,36	66,29	66,87
4	66,42	67,57	67,40	
5	66,31	66,44	66,49	66,81
6	66,72	66,89	67,07	
Média	66,77	66,87	66,81	66,82
DPR %	0,70	0,66	0,60	0,62

Observou-se que tanto para repetibilidade quanto para precisão intermediária os valores de DPR foram menores que 1,0%, indicando a precisão dos resultados obtidos pelo método baseado na EDXRF para a quantificação de ferro em minério, o parâmetro utilizado para avaliar estes resultados foi a equação de *Horwitz*, (DOQ-CGCRE-008 - INMETRO, 2011), que estabelece se os valores de *HORRAT* forem menores ou iguais a 2, os valores são considerados satisfatórios.

6.1.4. Recuperação

A avaliação da exatidão foi realizada por meio de teste de recuperação média do método usando a equação $\bar{R}_m = \bar{C}_{\text{método}}/C_{\text{padrão}}$. Sendo o $C_{\text{padrão}}$ a concentração de ferro no SRM. Por meio da medição de nove réplicas na curva analítica (Tabela 16).

Tabela 16: Percentual de recuperação do conteúdo de ferro em SRM por EDXRF.

n	SRM Declarado (%)	SRM Determinado (%)	s	DPR (%)	Recuperação (%)
9	66,85	66,91	0,18	0,27	100,09

A recuperação média do método de quantificação de ferro em minério de ferro por EDXRF apresentou o valor de 100,9%, indicando boa exatidão do método. Para afirmar a exatidão realizou-se um teste de significância para determinar se a recuperação média difere significativamente de 1,0, utilizando a seguinte expressão:

$$t_{cal} = \frac{|1 - \overline{Rec}|}{u(\overline{Rec})} = \frac{1 - 1,0009}{0,00139} = 0,62$$

Este valor é comparado com o valor crítico t_{crit} bi-caudal para $n-1$ graus de liberdade com 95% de confiança (onde n é o número de resultados usados para estimar \overline{Rec}). Como o t_{cal} é menor que $t_{crit} = 2,31$ somente observa-se presença de erros aleatórios e nenhuma correção é aplicada, pois a recuperação é metrologicamente igual a 1 (ELCIO CRUZ, 2011).

6.1.5. Comparação da precisão entre métodos

Pela análise do SRM realizou-se a comparação entre os diferentes métodos escolhidos para a de determinação de ferro (EDXRF, por Espectrofotometria de absorção molecular e por volumetria). Para avaliar a exatidão e precisão utilizaram-se os testes de significância apropriados.

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.

Precisão (n=3)		
Teste F(95%) $F_{tab(3,3)}=9,28$	EDXRF	Volumetria
Volumetria	4,76	
Espectrofotometria de absorção molecular	4,10	0,86
Exatidão (n=3)		
Teste t (95%) $t_{tab,4}=2,78$	EDXRF	Volumetria
Volumetria	1,07	
Espectrofotometria de absorção molecular	2,03	0,59

Os resultados na Tabela 17 que indicaram num nível de 95% que não há diferenças significativas para os resultados analíticos obtidos visando os três métodos tanto em termos do valor da concentração (teste t) em termos da exatidão e em termos da precisão das determinações (teste F).

Para comparar as médias dos resultados da medição de ferro em minério de ferro, obtidos usando cada um dos métodos, em relação ao valor do teor de ferro em minério de ferro declarado no certificado de análise do SRM, realizaram-se os testes estatísticos de significância (Tabela 18).

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.

Teste t (95%; $t_{tab,2}=4,30$)	Volumetri a (n=3)	Espectrofotometri a de absorção molecular (n=3)	EDXRF (n=3)	Declarado no certificad o
Media (%)	66,840	66,807	66,90 0	66,850
s	0,11	0,13	0,03	0,07
Teste t_{cal}	0,15	0,57	3,17	

Na comparação estatística observa-se que para um nível de confiança de 95%, não existe diferença significativa entre as médias indicando a exatidão dos métodos, em relação ao teor declarado no certificado para o SRM (Tabela 18).

Na Tabela 19 são apresentados os resultados da precisão obtidos a partir da análise estatística ANOVA para os três métodos avaliados

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.

RESUMO						
Método	Contagem	Soma	Média	Variância		
Volumetria	3	200,50	66,83	0,01		
Espectrofotometria de absorção molecular	6	400,46	66,74	0,03		
EDXRF	9	602,17	66,91	0,03		
ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor -P	F crítico
Entre grupos	0,10	2	0,05	1,62	0,23	3,68
Dentro dos grupos	0,46	15	0,03			
Total	0,56	17				

Com base nos resultados apresentados na Tabela 19, se comparou os valores de $F_{cal} = 1,62$ e $F_{tab} = 3,68$, como $F_{cal} < F_{tab}$ se aceitou a hipótese nula de forma a concluir que, para um nível de confiança de 95%, não há diferença significativa entre as médias obtidas por meio dos três métodos utilizados para a determinação do teor de ferro em minério de ferro.

6.2. Estimativa da incerteza de medição

A estimativa da incerteza de medição de ferro em minério foi realizada para as medições por volumetria, Espectrofotometria de absorção molecular e EDXRF. Para cada método analítico avaliado são apresentadas quatro etapas do processo de estimativa da incerteza, conforme recomendado no guia EURACHEM/CITAC: (i) A especificação do mensurando; (ii) A identificação das fontes de incerteza (diagrama de causa e efeito); (iii) A quantificação da incerteza; e (iv) O cálculo da incerteza padrão combinada (EURACHEM/CITAC, 2012).

6.2.1. Estimativa da incerteza de medição do teor de Fe em minério por volumetria

Para a determinação da percentagem de ferro contido na solução de minério de ferro (solução principal), a mesma é titulada utilizando uma solução padrão de dicromato de potássio $K_2Cr_2O_7$ de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Na primeira etapa é descrito o procedimento da titulação e o modelo matemático. A sequência do procedimento para realização da titulação da solução de minério de ferro é apresentada na Figura 14.

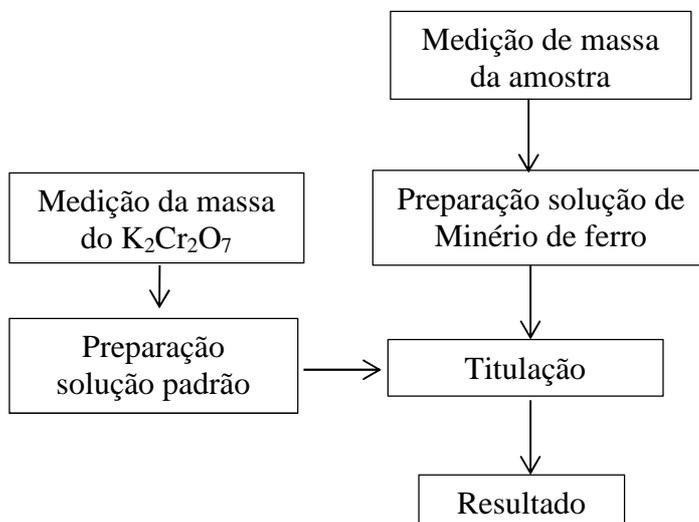


Figura 14: Sequência do processo de titulação da solução de minério de ferro utilizando uma solução padrão de dicromato de potássio $K_2Cr_2O_7$.

O mensurando é a porcentagem do ferro (C_{Fe} em %) contido na solução de minério de ferro, a qual depende da massa da amostra (g), da massa atômica do ferro (A_{Fe} em $g \cdot mol^{-1}$) e do volume consumido da solução titulante (V_t em mL) de concentração conhecida de $K_2Cr_2O_7$ ($C_{K_2Cr_2O_7}$ em $mol \cdot L^{-1}$) no ponto final da titulação, partindo da Equação 30(5.1.2.3), adotamos o seguinte modelo matemático Equação 31.

$$C_{Fe\%} = \frac{V_{tit}}{m} \cdot A_{Fe} \cdot C_{K_2Cr_2O_7} \cdot 100\% \quad (31)$$

Baseado no modelo matemático foi o diagrama de causa e efeito identificando as principais fontes de incerteza (Figura 15), para a obtenção da concentração de ferro em minério de ferro. As incertezas apresentadas no diagrama foram denominadas como: $u(m_{minério})$ para a massa do minério de ferro, $u(C_{K_2Cr_2O_7})$ para a concentração do dicromato de potássio, $u(V_{tit})$ para o volume consumido de $K_2Cr_2O_7$ na titulação, e $u(A_{Fe})$ para a massa atômica do ferro.

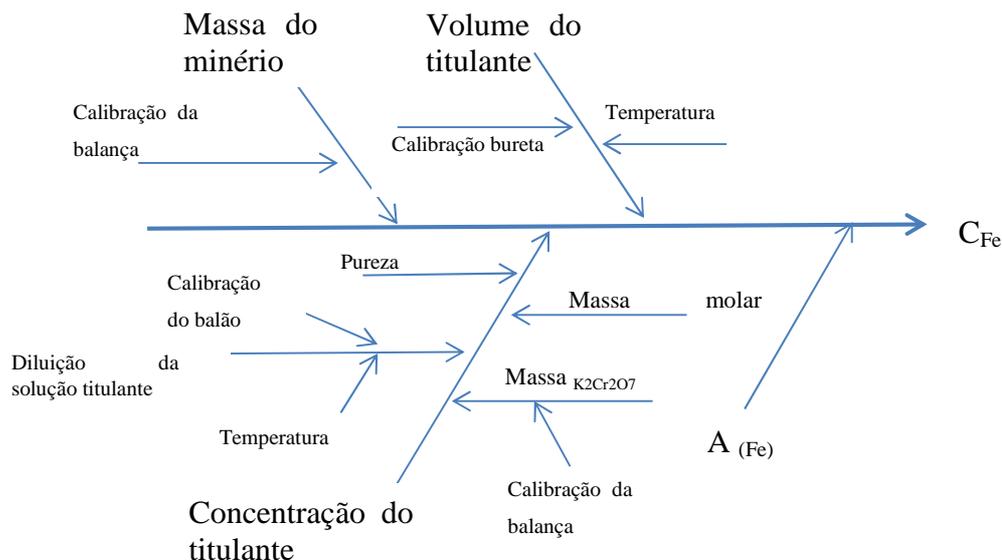


Figura 15: Diagrama de causa e efeito contendo todas as fontes consideradas para estimativa da incerteza da medição de ferro em minério de ferro por volumetria.

Todas as incertezas que foram quantificadas são convertidas em uma incerteza-padrão. O detalhamento do procedimento usado para a determinação do valor de cada fonte considerada na estimativa de incerteza da volumetria é indicado a seguir:

Para estimar a incerteza devida à medição da massa do minério $u(m_{\text{minério}})$, considerou-se a incerteza expandida fornecida pelo certificado de calibração da balança (95% de confiança) dividida pelo fator de abrangência ($k=2$). Outras fontes de incertezas inerentes ao processo de calibração da balança, como linearidade e sensibilidade, foram consideradas desprezíveis. O valor dessa incerteza é 0,00001 g.

Essa contribuição foi considerada duas vezes, pois para se realizar a medição de massa foi necessário primeiro tarar a balança, e depois realizar a pesagem, a incerteza deve ser calculada como indicado abaixo, resultando em um valor igual a 0,000014 g.

$$u(m_{\text{minério}}) = \sqrt{2 \times (0,00001)^2} = 0,000014 \text{ g}$$

Para calcular a incerteza da concentração da solução titulante padrão de $K_2Cr_2O_7$, $u(K_2Cr_2O_7)$ utilizou a Equação 32.

$$\frac{u(C_{K_2Cr_2O_7})}{C_{K_2Cr_2O_7}} = \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{K_2Cr_2O_7})}{m_{K_2Cr_2O_7}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{K_2Cr_2O_7})}{V_{K_2Cr_2O_7}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{K_2Cr_2O_7})}{M}\right)^2} \quad (32)$$

Onde: $u(C_{K_2Cr_2O_7})$ é a incerteza da concentração da solução titulante padrão de $K_2Cr_2O_7$, P consiste na pureza do sal de $K_2Cr_2O_7$ usado; m é a massa do sal de $K_2Cr_2O_7$ medido; $V_{K_2Cr_2O_7}$ é o volume de solução padrão preparada e $M_{K_2Cr_2O_7}$ é a massa molar do $K_2Cr_2O_7$.

A partir da informação do fornecedor, a pureza do sal de $K_2Cr_2O_7$ é de $99,5\% \pm 0,5\%$. Por não haver informações adicionais sobre a natureza dessa incerteza, supõe-se uma distribuição retangular para a distribuição dos resultados que indicaram a pureza do material. Para obter incerteza padrão u_P o valor de $0,5/100$ deve ser dividido por $\sqrt{3}$ (Tabela 8), obtendo o valor de 0,0029.

A incerteza associada à medição de massa do $K_2Cr_2O_7$ foi estimada, utilizando os dados de calibração da balança considerando os mesmos fatores de influência identificados para o cálculo da incerteza da massa do minério de ferro, cujo valor foi 0,000014 g.

Para preparar a solução titulante utilizou-se um balão volumétrico calibrado de 500,00 mL. Portanto, as fontes principais fontes de incerteza do volume, associadas para a diluição do $K_2Cr_2O_7$ foram consideradas a calibração e efeitos da temperatura.

Na calibração do balão volumétrico, a 20°C a incerteza expandida fornecida pelo laboratório de calibração foi de 0,1 mL, para transformar a uma incerteza padrão foi dividida pelo fator de abrangência também fornecida, cujo valor é 0,05 mL.

Na temperatura segundo o fabricante, a vidraria volumétrica foi calibrada a uma temperatura 20°C, enquanto a temperatura do laboratório variando em uma faixa de $\pm 1^\circ\text{C}$. A incerteza decorrente deste efeito pode ser calculada a partir da estimativa da variação de temperatura e do coeficiente de expansão do volume. A expansão de volume do líquido é consideravelmente maior do que a do frasco, portanto somente o último foi considerado. O coeficiente de expansão de volume para água é $\alpha=2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (com 95% de confiança) (EURACHEM/CITAC,

2012). A incerteza padrão foi calculada assumindo uma distribuição retangular para a variação de temperatura. O resultado do produto do volume do balão ($V_{\text{balão}}$), da variação de temperatura e do coeficiente de dilatação sobre o fator de distribuição retangular resultou em um valor de incerteza igual a 0,061 mL.

$$u(V_{\text{temperatura}}) = \frac{V \cdot \Delta T \cdot \alpha}{\sqrt{3}} = \frac{500,00 \cdot 1,2 \cdot 1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0,061 \text{ mL}$$

Em seguida, as duas contribuições, $u(V_{\text{balão}})$ e $u(V_{\text{temperatura}})$, foram combinadas para dar a incerteza padrão $u(V_{K_2Cr_2O_7})$ do volume de titulante.

$$u(V_{K_2Cr_2O_7}) = \sqrt{0,05^2 + 0,061^2} = 0,079 \text{ mL}$$

Para calcular a incerteza da massa molar do $K_2Cr_2O_7$ ($M_{K_2Cr_2O_7}$), baseou-se na mais recente informação da tabela da IUPAC, que contém as massas atômicas e incertezas para os elementos constituintes do $K_2Cr_2O_7$, e são apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20: Massas atômicas e incertezas padrão para o $K_2Cr_2O_7$

Elemento	Massa (u)	Incerteza expressa	Incerteza padrão
K	39,0983	0,0001	0,000058
Cr	51,9961	0,0006	0,000346
O	15,9994	0,0003	0,000173

A incerteza padrão para cada elemento foi encontrada tratando a incerteza expressa IUPAC como formadora dos limites de uma distribuição retangular. A incerteza padrão correspondente foi, portanto, obtida dividindo-se esses valores por $\sqrt{3}$. As contribuições para cada um dos elementos em relação à massa molar, juntamente com a contribuição de incerteza, são indicadas na Tabela 20:

Tabela 21: Resultado da incerteza padrão para cada massa atômica.

Elemento	Cálculos	Resultado	Incerteza padrão
K ₂	2 x 0,000058	78,197	0,00012
Cr ₂	2 x 0,000346	103,992	0,00069
O ₇	7 x 0,000173	111,996	0,00121

A incerteza em cada um desses valores é calculada multiplicando a incerteza padrão na Tabela 21 pelo número de átomos (quantidade de matéria em mol). A massa molar do K₂Cr₂O₇ é a soma das massas atômicas dos elementos considerando os coeficientes estequiométricos de cada uma numa unidade formal do sal. Isto forneceu a massa molar para o K₂Cr₂O₇ igual a 294,185 g.mol⁻¹.

Como o resultado o valor da incerteza padrão $u(M_{K_2Cr_2O_7})$ é resultante de uma raiz quadrada simples da soma dos quadrados das contribuições:

$$u(M_{K_2Cr_2O_7}) = \sqrt{(0,00012)^2 + (0,00069)^2 + (0,00121)^2}$$

$$= 0,00140119 \text{ g. mol. L}^{-1}$$

Assim, na Tabela 22 tem-se uma lista de todas as contribuições que contribuem na incerteza da concentração da solução titulante, que foram combinadas como indicado na (EURACHEM/CITAC, 2012) Resultando $u(C_{K_2Cr_2O_7}) = 0,00029 \text{ g.mol}^{-1}$

Tabela 22: Contribuições na preparação da concentração do K₂Cr₂O₇.

	Descrição	valor (x)	Incerteza padrão $u(x)$	Incerteza padrão relativa $u(x)/x$
$P_{(K_2Cr_2O_7)}$	Pureza	0,995	$2,89 \times 10^{-03}$	$2,90 \times 10^{-03}$
$m_{(K_2Cr_2O_7)}$	Massa do K ₂ Cr ₂ O ₇	2,4518 g	$1,41 \times 10^{-05}$ g	$5,77 \times 10^{-06}$
$M_{(K_2Cr_2O_7)}$	Massa molar do K ₂ Cr ₂ O ₇	294,185 g.mol ⁻¹	$1,40 \times 10^{-03}$ g.mol ⁻¹	$4,76 \times 10^{-06}$
$V_{(K_2Cr_2O_7)}$	Volume de K ₂ Cr ₂ O ₇ preparado	500 mL	$7,86 \times 10^{-02}$ mL	$1,57 \times 10^{-04}$

Na estimativa de incerteza correspondente ao volume consumido de solução padrão na titulação considerou-se o valor nominal da bureta de 50 mL sendo 0,05 mL, e dividido supondo uma distribuição triangular $\sqrt{6}$, cujo valor de incerteza é ($u_{bureta} = 0,020$ mL) e o efeito da temperatura calculada da mesma forma no balaço

é $u_{temperatura} = 0,006$ mL. Assumindo que a polarização do ponto final de detecção e sua incerteza são desprezíveis o V_{tit} consumido foi de 30,00 mL, combinando-se as contribuições de calibração e temperatura encontramos a incerteza do volume de titulante $u(V_{tit})$ igual a 0,021 mL.

Das informações da IUPAC, dos pesos e incertezas dos elementos (Tabela 23), a incerteza padrão do Fe, indicada permite o cálculo da incerteza padrão da massa atômica do ferro $u(A_{Fe})$. Para tal, tratou-se a incerteza expressa como formadora dos limites de uma distribuição retangular, logo, a incerteza padrão correspondente foi obtida dividindo-se esses valores por $\sqrt{3}$, o valor de $u(A_{Fe})$ foi $0,001155 \text{ g.mol}^{-1}$.

Tabela 23: Massa atômica e incerteza padrão do Fe

Elemento	Massa atômica (g.mol ⁻¹)	±incerteza expressa	Nº de átomos	Incerteza padrão
Fe	55,845	0,002	1	0,001155

Na Tabela 24 apresentam-se as contribuições de cada uma das fontes que influem na determinação volumétrica do teor de ferro em minério de ferro.

Tabela 24: Contribuição das incertezas na titulação da solução do minério de ferro.

	Descrição	valor (x)	u_x	$u_x/(x)$
$m_{(minério)}$	Massa minério	0,25 g	$1,41 \times 10^{-05}$ g	$5,66 \times 10^{-05}$
$C_{(K_2Cr_2O_7)}$	Concentração $K_2Cr_2O_7$	$0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	$2,91 \times 10^{-04} \text{ mol.L}^{-1}$	$2,91 \times 10^{-03}$
V_{tit}	Volume titulação	30 mL	$2,13 \times 10^{-02}$ mL	$7,10 \times 10^{-04}$
$A_{(Fe)}$	Massa atômica do ferro	$55,845 \text{ g.mol}^{-1}$	$1,15 \times 10^{-03} \text{ g.mol}^{-1}$	$2,07 \times 10^{-05}$
u_c	Incerteza combinada			$2,99 \times 10^{-03}$

Para encontrar a concentração de ferro em porcentagem utilizou-se a Equação 31, descrita anteriormente. A incerteza combinada foi obtida a partir dos valores observados na Tabela 24, onde se obtém os valores percentuais e incerteza como mostrados nos cálculos abaixo.

$$C_{Fe\%} = \frac{30\text{mL}}{0,25\text{g}} \times 55,845 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,1 \frac{\text{mol}}{1000\text{mL}} \times 100 = 66,85\%$$

Para calcular a incerteza da concentração $u(C_{Fe})$, substituísem os valores da incerteza relativa apresentados na Tabela 24, na equação 32.

$$\frac{u(C_{Fe})}{C_{Fe}} = \sqrt{(5,66 \times 10^{-5})^2 + (2,91 \times 10^{-3})^2 + (7,1 \times 10^{-4})^2 + (2,07 \times 10^{-5})^2 + (2,99 \times 10^{-4})^2}$$

$$= 0,00299 = 0,00299 \times 66,85 = 0,199\%$$

As magnitudes das diferentes contribuições na incerteza da percentagem de ferro são apresentadas no histograma da Figura 16, de onde se conclui que a incerteza dominante é aquela associada à concentração da solução padrão de titulação.

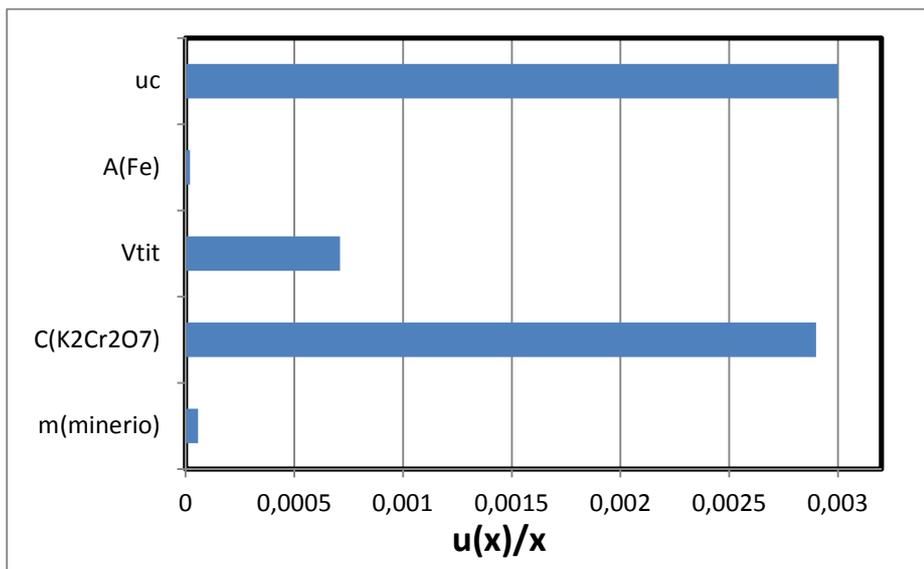


Figura 16: Contribuições das fontes de incerteza na quantificação de ferro em minério de ferro por titulação volumétrica.

A incerteza expandida $U(C_{Fe})$ é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência ($k=2$ a 95%) como indicado abaixo.

$$U(C_{Fe}) = 0,1999 \times 2 = 0,40\%$$

Assim, o resultado final de teor de ferro da análise foi de $66,85 \pm 0,78\%$.

6.2.2. Estimativa da Incerteza de medição do teor de Fe por Espectrofotometria de absorção molecular.

Para a medição do teor de ferro em minério de ferro por Espectrofotometria de absorção molecular, o ferro deve ser solubilizado e reduzido ao estado ferroso por ebulição com solução ácida de hidroxilamina, reagindo em seguida com ortofenantrolina, em pH 3,2 e 3,3. Assim, três moléculas de ortofenantrolina e um íon ferroso formam um complexo, em solução, de cor vermelho alaranjado. A intensidade dessa coloração é proporcional à concentração de ferro, sendo esta medida em espectrofotômetro no comprimento de onda de 510 nm para, a seguir, ser comparada com o resultado de um modelo obtido com padrões de calibração.

Para especificar o mensurando, descreveu-se o procedimento de medição do teor de ferro em minério de ferro pelo método usando a Espectrofotometria de absorção molecular baseado na complexação do ferro com a ortofenantrolina (Figura 17).

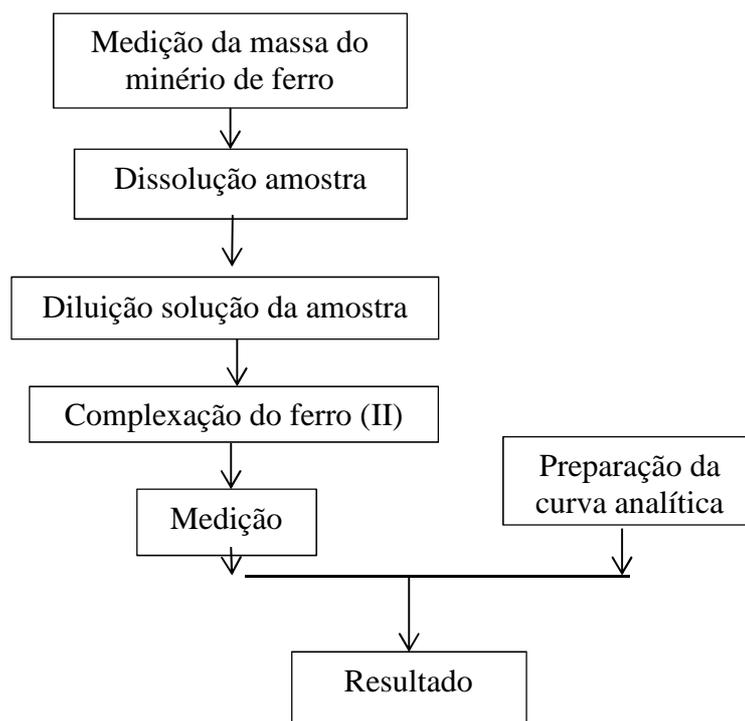


Figura 17: Procedimento de medição da concentração de ferro pelo método da ortofenantrolina.

O mensurando da concentração do ferro contido na solução diluída de minério de ferro que depende da massa do minério de ferro, o fator de diluição, e o volume que foi diluído é calculado empregando as equações 28, 29 e 30

descritas no item 5.2.2.3. Para o cálculo da $u(C_{Fe})$ utiliza-se a Equação 33 apresentado abaixo.

$$\frac{u(C_{Fe})}{C_{Fe}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_0)}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(f_d)}{f_d}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{minério}})}{m_{\text{minério}}}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{rep})}{\text{rep}}\right)^2} \quad (33)$$

As fontes de incerteza identificadas como relevantes são mostradas no diagrama de causa e efeito (Figura 18), sendo os parâmetros da equação do mensurando estão representados pelas principais ramificações do diagrama.

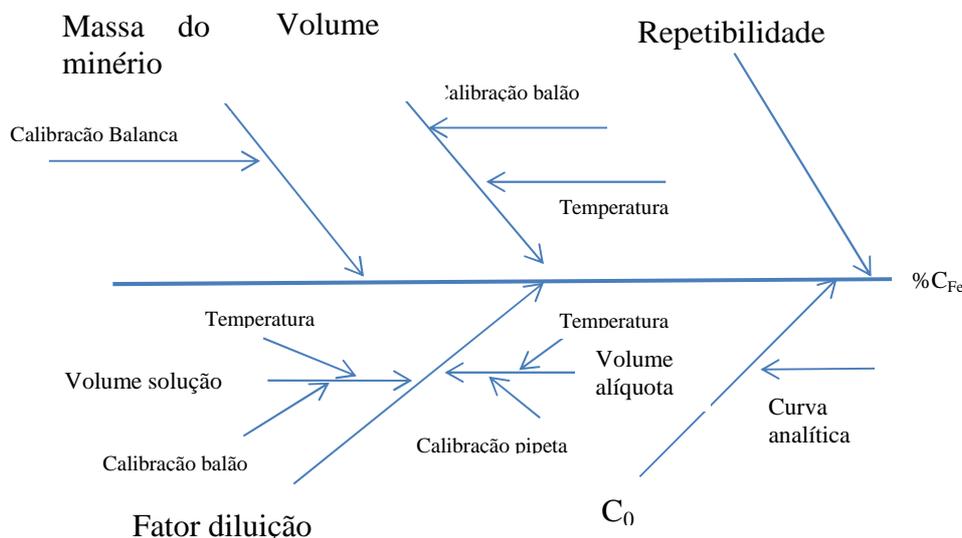


Figura 18: Principais fontes de incerteza consideradas na determinação da concentração do ferro em minério pelo método espectrofotométrico.

Como a amostra de minério de ferro foi preparada da mesma forma que no procedimento indicado na determinação volumétrica, a incerteza da massa de ferro foi igual a 0,000014 g.

Considerou-se como fontes de incerteza no ajuste de volume da solução resultante da dissolução do minério de ferro, seguindo os mesmos cálculos realizados na volumetria, encontraram-se $u_{bal} = 0,005$ mL (balão de 50,00 mL) e o efeito da temperatura, $u_{temp} = 0,006$ mL.

As duas incertezas foram combinadas (ver abaixo) para gerar a incerteza do V_1 igual a 0,0079 mL.

$$u(V) = \sqrt{0,0041^2 + 0,0024^2} = 0,0079 \text{ mL}$$

Para realizar as medições de concentração de Fe utilizando a curva analítica foi necessária uma diluição de 333,33 vezes da solução de minério de ferro obtida no processo de dissolução ácida do minério. Para esta diluição foi utilizada uma micropipeta de 200 μL (utilizando-se uma alíquota de 150 μL), para selecionar o volume da solução de minério após dissolução ácida, e balões volumétricos de 50,00 mL para o ajuste de volume final. Na Tabela 25 são mostrados os valores obtidos para o cálculo da incerteza combinada, tomando em contas as incertezas de calibração dos certificados de calibração e o fator de abrangência dos aparatos volumétricos e efeitos de temperatura de ± 1 para o material de vidro (Tabela 8).

Tabela 25: Cálculo da incerteza padrão combinada devida às diluições:

Fonte	Valor (x)	Calibração	Temperatura	u(x)	u(x)/x
Balão	50 mL	$5,00 \times 10^{-03}$	$6,06 \times 10^{-03}$	$7,86 \times 10^{-03}$ mL	$1,57 \times 10^{-04}$
Micropipeta	0,2 mL	$3,95 \times 10^{-04}$	$2,42 \times 10^{-05}$	$3,95 \times 10^{-04}$ mL	$1,98 \times 10^{-03}$

Ao fator de diluição está associada à incerteza nos volumes iniciais e finais (REDE METROLOGICA, 2009). Como o fator de diluição (fator) é calculado por operação de divisão, a incerteza associada ao fator é dada por $s_{fator}/fator$: Em seguida, a incerteza associada ao fator é calculada para uma diluição de 50:0,15, usando micropipeta de 200 μL e balão de 50,00 mL, como indica na Equação 34.

$$\frac{s(\text{fator}333,33)}{333,33} = \sqrt{\left(\frac{u(V_{\text{balão}})}{V_{\text{balão}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{pipeta}})}{V_{\text{pipeta}}}\right)^2} \quad (34)$$

Sendo: s_{fator} = desvio padrão do fator (correspondente à utilização da micropipeta de 200 μL); fator 333,33. Substituindo os respectivos valores:

$$\begin{aligned} \frac{s(\text{fator}333,33)}{333,33} &= \sqrt{(0,0001)^2 + (0,0002)^2} = 0,0001 \times 333,33 \\ &= 0,069 \end{aligned}$$

O teor de ferro em minério de ferro é calculado usando uma curva analítica preparada manualmente. Para isto foram preparadas cinco padrões para construir a curva analítica, com concentrações de 0,4 mg.L⁻¹; 1,0 mg.L⁻¹; 2,0 mg.L⁻¹; 3,0 mg.L⁻¹; 4,0 mg.L⁻¹ e 4,4 mg.L⁻¹ obtida a partir de uma solução estoque de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (20 mg.L⁻¹).

O procedimento empregado foi de ajuste linear de mínimos quadrados que assume que as incertezas dos valores da abscissa são consideravelmente menores do que a incerteza dos valores da ordenada, devido a esta expressão, os procedimentos mais usuais de cálculo de incerteza para C_0 refletem apenas a incerteza obtida na medição da absorvância e não na incerteza obtida da curva analítica (EURACHEM/CITAC, 2012).

Os cinco padrões da curva analítica foram medidos, três vezes cada uma, fornecendo as absorvâncias indicadas na

Tabela 27. A curva analítica é dada pela Equação 35.

$$A_j = c_i \cdot B_1 + B_0 \quad (35)$$

Onde: A_j é a $j^{\text{ésima}}$ medição da absorvância do $i^{\text{ésimo}}$ padrão; c_i a concentração do $i^{\text{ésimo}}$ padrão; B_1 é o coeficiente angular e B_0 o ponto de interceptação do eixo das ordenadas. Os resultados do ajuste linear pelos mínimos quadrados estão na Tabela 26.

Tabela 26: Parâmetros da curva analítica para determinação de ferro por espectrofotometria de absorção molecular.

	Valor	Desvio padrão
B_1	0,20304	0,00037
B_0	0,05429	0,00115

Tabela 27: Absorvâncias obtidas na medição dos padrões, para montagem da curva analítica.

Concentração (mg.L ⁻¹)	1	2	3
1	0,2576	0,2573	0,2574
2	0,4606	0,461	0,4638
3	0,6616	0,6646	0,6624
4	0,8696	0,8625	0,8654
4,4	0,9469	0,9504	0,948

O coeficiente de correlação linear, r de 0,999. O desvio padrão residual s é 0,0018.

A solução contendo o analito de ferro, foi medida, três vezes, obtendo uma concentração C_0 de 4,011 mg.L⁻¹. O cálculo da incerteza $u(C_0)$ associada ao procedimento de ajuste pelos mínimos quadrados é calculada utilizando a equação apresentadas no item 4.3.1.

A $u(C_0)$, é representada por:

$$u(C_0) = \frac{s}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{c})^2}{s_{xx}}} = \frac{0,0018}{0,2030} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{15} + \frac{(4,011 - 2,88)^2}{23,664}}$$

$$= 0,0059 \text{ mg. L}^{-1}$$

Com o desvio padrão residual s dada pelas equações 36 e 37.

$$s = \frac{\sum_{j=1}^n [A_j + (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2} = 0,0018 \quad (36)$$

E

$$s_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 = 23,664 \quad (37)$$

A incerteza associada à repetibilidade (u_{repe}) foi obtida utilizando a Equação 10 (item 4.2.4.2.1) mediante o desvio padrão de dez medições das absorvâncias do SRM. Segundo a EURACHEM, este valor pode ser usado diretamente para o cálculo da incerteza combinada:

$$S_{\bar{x}} = \frac{0,00311}{\sqrt{10}} = 0,00089$$

A concentração do ferro ($C_{Fe\%}$) é calculada utilizando a equação 30 e os valores observados na

Tabela 28, sendo o calculo apresentado da seguinte forma (ver abaixo)

$$C_{Fe\%} = \frac{(4,011\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\times 333,33\times 50\text{mL})}{0,1\text{g}} \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \times \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \times 100\% = 66,85\%$$

Tabela 28: Fontes de incerteza da espectrofotometria de absorção molecular com os respectivos valores de grandeza e incertezas padrão e relativa.

	Fontes incerteza	Valor (x)	u(x)	u(x)/x
C_0	Concentração observada do ferro	4,011mg.L ⁻¹	5,93x10 ⁻⁰³ mg.L ⁻¹	1,48x10 ⁻⁰³
V	Volume	50 mL	7,86x10 ⁻⁰³	1,57x10 ⁻⁰⁴
f_d	Fator Diluição	333,33 mL	6,61x10 ⁻⁰¹	1,98x10 ⁻⁰³
m (minério)	Massa minério (g)	0,1g	1,41x10 ⁻⁰⁵ g	1,41x10 ⁻⁰⁴
rep	Repetibilidade	1	8,98x10 ⁻⁰⁴	8,98x10 ⁻⁰⁴
u_c	Incerteza combinada			2,64x10 ⁻⁰³

Para o cálculo da $u(C_{Fe})$ substituíse as incertezas relativas calculadas na Tabela 28 para a Equação 33, como observado abaixo.

$$\begin{aligned} & \frac{u(C_{Fe})}{C_{Fe}} \\ &= \sqrt{(1,48\times 10^{-03})^2 + (1,57\times 10^{-4})^2 + (1,98\times 10^{-3})^2 + (1,41\times 10^{-4})^2 + (8,98\times 10^{-4})^2} \\ &= 0,00264\times 66,85 = 0,1765\% \end{aligned}$$

As magnitudes das diferentes contribuições podem ser comparadas no histograma da Figura 19. De onde se conclui que todos os fatores contribuem de alguma forma, relevantemente com a incerteza padrão combinada.

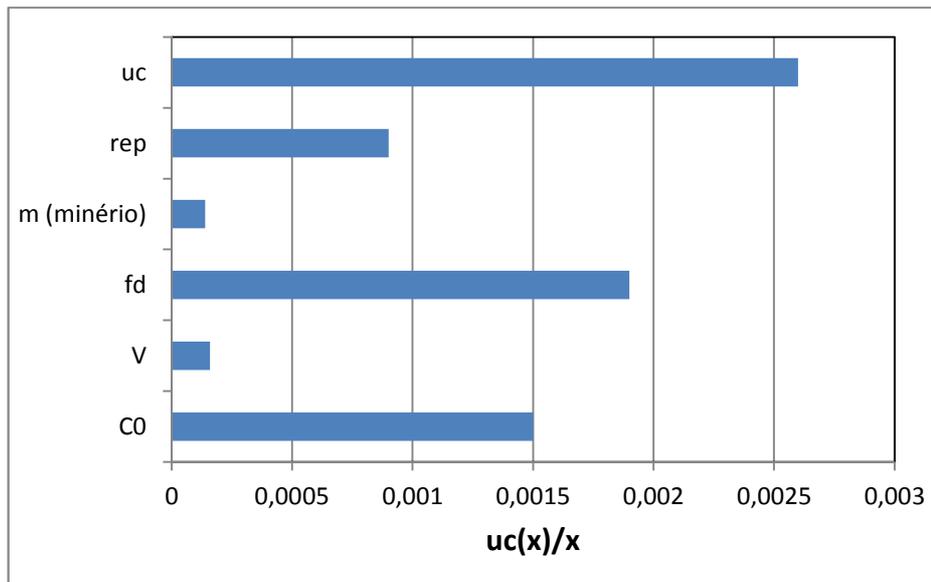


Figura 19: Contribuições das fontes de incerteza na quantificação de ferro em minério de ferro por Espectrofotometria de absorção molecular.

A incerteza expandida $U(C_{Fe})$ é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência ($k=2$ a 95%) como indicado abaixo.

$$U(C_{Fe}) = 0,1765 \times 2 = 0,35\%$$

Assim, o resultado final de teor de ferro da análise foi de $66,85 \pm 0,35\%$.

6.2.3. Estimativa da incerteza de medição do teor de Fe por EDXRF

Para estimar a incerteza do teor de ferro em minério por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) tem-se como base a preparação da amostra, curva analítica e a repetibilidade da intensidade de resposta do ferro. O processo de medição do teor de ferro em minério de ferro por EDXRF é ilustrado na Figura 20.

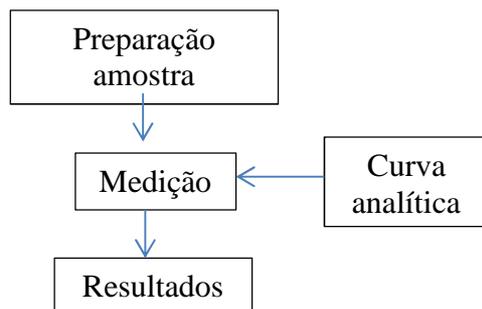


Figura 20: Procedimento de medição da concentração de ferro em minério por EDXRF.

Considerando-se o procedimento de medição por EDXRF (Figura 20), foram identificadas as seguintes fontes de incerteza: (i) preparação da amostra (u_{prep}), (ii) concentração observada na curva analítica $u(c)$, e a Repetibilidade u_{rep} , apresentados no diagrama de causa e efeito da Figura 21.

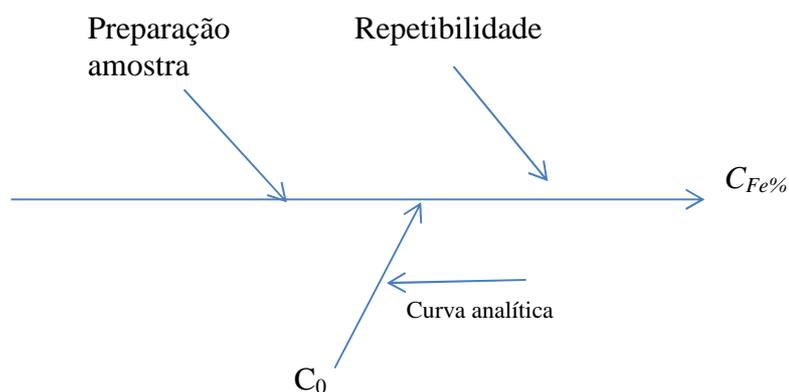


Figura 21: Principais fontes de incerteza na determinação da concentração do ferro por EDXRF.

Para estimar a incerteza devido à preparação das amostras foram realizados dois testes: No primeiro teste foram preparadas dez amostras na forma de pastilhas prensadas, utilizando o mesmo procedimento, com uma medição realizada em cada pastilha. No segundo teste foi selecionada, de forma aleatória, uma das pastilhas para a realização de dez medições consecutivas. Os cálculos das médias e dos desvios padrões foram realizados levando em consideração as intensidades das respostas analíticas obtidas como mostrado na (Tabela 29).

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).

	Teste1	Teste2
Média (cps)	874,56	874,66
s	1,06	0,28
DPR (%)	0,12	0,03
		0,01
	u_{prep}	0,12

Uma comparação dos resultados obtidos permite que avalie a qualidade da preparação da amostra. Com efeito, a partir da lei de adição da variância, o desvio padrão é igual ao indicado na Equação 38.

$$s_{total} = \sqrt{s_{prep}^2 + s_{inst}^2 + s_{stat}^2} \quad (38)$$

Os instrumentos modernos são estáveis o suficiente para permitir que se assumam que o desvio padrão s_{inst} (variação instrumental devido a oscilações na fonte, detector e outros) pode ser considerado não significativo em comparação com s_{prep} (desvio padrão devido variações na amostra) e s_{stat} , (desvio padrão devido à contagem de erros estatísticos no primeiro teste). Assim o cálculo de s_{prep} se resume como indicado na Equação 39.

$$s_{prep} = \sqrt{s_{total}^2 - s_{stat}^2} \quad (39)$$

Onde o s_{total} é calculado pelo limite de determinação e o s_{stat} foi calculado através da análise experimental de precisão (repetibilidade do segundo teste). O s_{prep} representa o nível de variabilidade introduzida pela preparação de amostras e nunca deve exceder 0,5% em valor do desvio padrão relativo (%). Seu valor relativo deve ser idealmente cerca de, 0,1% ou 0,2% (ROUSSEAU, 2001). Partindo desta afirmação e substituindo os valores observados da Tabela 29, na Equação 36, obtem-se:

$$s_{prep} = \sqrt{0,12^2 - 0,03^2} = 0,12\%$$

O teor de ferro em minério de ferro foi determinado usando uma curva analítica preparada manualmente. Para isto foram preparadas cinco padrões de pastilha prensada com concentrações 27,9%; 37%; 44,3% e 66,85%. Os resultados obtidos são indicados na Tabela 31. A curva analítica é dada pela Equação 40.

$$A_j = c_i \cdot B_1 + B_0 \quad (40)$$

Onde: A_j é a $j^{\text{ésima}}$ medição da absorvância do $i^{\text{ésimo}}$ padrão; c_i a concentração do $i^{\text{ésimo}}$ padrão; B_1 é o coeficiente angular e B_0 o ponto de interceptação do eixo das ordenadas.

E os resultados do ajuste linear pelos mínimos quadrados são apresentados na Tabela 30 e Tabela 31.

Tabela 30: Parâmetros da curva analítica para determinação de ferro por EDXRF.

	Valor	Desvio padrão
B_1	12,249	0,211
B_0	55,348	9,794

Tabela 31: Dados obtidos para construção da curva analítica.

Amostras	Concentração (%)	Taxa de contagem (cps)		
		1	2	3
M_2	27,9	395,03	395,82	388,60
M_{10}	37	500,42	502,38	501,47
M_8	44,3	612,98	615,64	614,05
SRM	66,85	867,51	870,76	868,75

O coeficiente de correlação linear, r de 0,997. O desvio padrão residual s é 10,556.

A solução contendo o analito de ferro foi medida, três vezes, obtendo uma concentração C_0 de 66,85% de ferro. O cálculo da incerteza $u(C_0)$ associada ao procedimento de ajuste pelos mínimos quadrados é calculada utilizando as equações descritas no item 4.3.1.

A $u(C_0)$, é representada por:

$$u(C_0) = \frac{s}{B_1} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{c})^2}{s_{xx}}} = \frac{10,556}{12,249} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{12} + \frac{(66,85 - 44,013)^2}{2491,27}}$$

$$= 0,394 \%$$

Com o desvio padrão residual s dada pelas equações 41 e 42.

$$s = \frac{\sum_{j=1}^n [A_j + (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2} = 10,556 \quad (41)$$

E

$$s_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 = 2491,27 \quad (42)$$

A incerteza associada à repetibilidade (u_{repe}) foi obtida utilizando a mediante o desvio padrão de dez medições das absorvâncias do SRM (EURACHEM/CITAC, 2012). Segundo a EURACHEM, este valor pode ser usado diretamente para o cálculo da incerteza combinada:

$$S_{\bar{x}} = \frac{0,27540}{\sqrt{10}} = 0,087 \text{ cps}$$

O cálculo da incerteza combinada foi encontrada combinando os valores e incertezas apresentadas na Tabela 32, cujo resultado foi de $\pm 0,1462\%$

Tabela 32: Fontes de incerteza da EDXRF com os respectivos valores de grandeza e incertezas padrão e relativa.

	Grandeza	Valor (X)	u(x)	u(x)/x
C_0	Concentração observada	66,85	0,39	0,01
$u(\text{prep})$	Preparação amostra	1	0,12	0,12
rep	Repetibilidade	1	0,09	0,09
uc	Incerteza combinada			0,146

As magnitudes das diferentes contribuições podem ser comparadas utilizando um o histograma da Figura 22 e que mostra os valores das contribuições de cada uma das incertezas na incerteza padrão combinada.

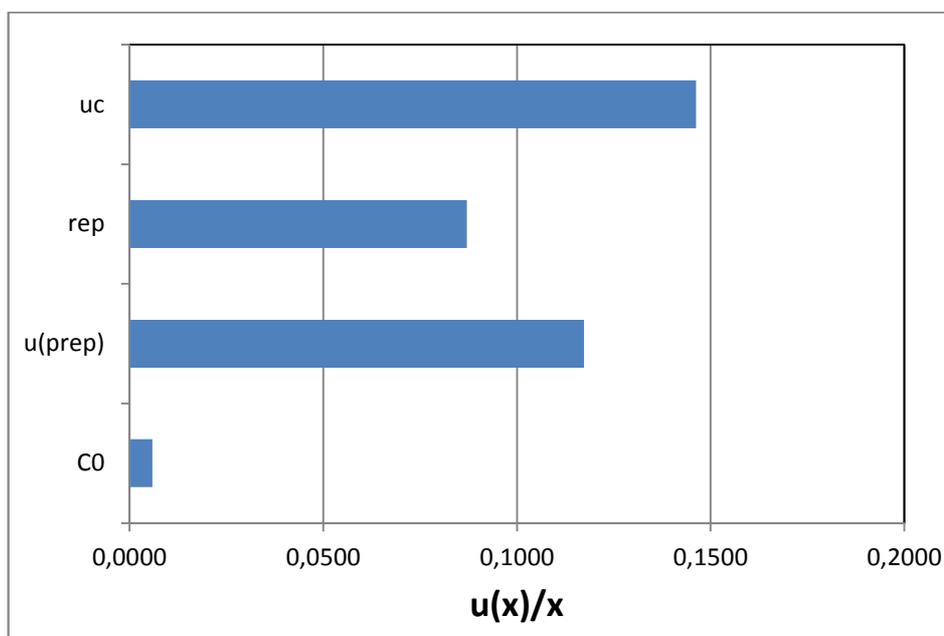


Figura 22: Magnitude das contribuições das fontes de incerteza na quantificação de ferro em minério por EDXRF.

A incerteza expandida $U(C_{Fe})$ é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência ($k=2$ a 95%) como indicado abaixo.

$$U(C_{Fe}) = 0,1462 \times 2 = 0,29\%$$

Assim, o resultado final de teor de ferro da análise foi de $66,85 \pm 0,29\%$.

6.3.

Estudo do tempo consumido para análise de ferro em minério de ferro usando as diferentes técnicas analíticas.

O cálculo do tempo de análise necessário para a quantificação de ferro em minério de ferro por EDXRF foi comparado àquele necessário para a realização das mesmas análises por Espectrofotometria de absorção molecular e por volumetria. No processo, considerou-se o tempo necessário para a realização de cada uma das etapas das diferentes análises, e os resultados obtidos nas medições realizadas em replicas de 1x e 7x por um único analista é apresentada na Tabela 33.

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).

Etapas	Volumetria	Tempo (min)		Espectrofotometria de absorção molecular	Tempo (min)		EDXRF	Tempo (min)	
		1X	7X		1X	7X		1X	7X
1	Codificação	1	7	Codificação	1	7	Secagem	0	0
2	Prep. Reagentes (Soluções)	30	30	Prep. Reagentes (Soluções)	30	30	Moagem	2	14
3	Medição de massa das amostras	3	21	Medição de massa das amostras	3	21	Prensagem	5	35
4	Abertura Amostra	30	30	Abertura amostra	30	30	Medição	10	70
5	Filtração	6	42	Filtração	6	42			
6	Calcinação	60	60	Calcinação	60	60			
7	Tratamento com HF	15	15	Tratamento com HF	15	15			
8	Redução SnCl ₂	3	21	Transferência e Avolumação	6	42			
9	Titulação	6	42	Pipetagem e Avolumação	3	21			
10				DISOLUÇÃO do Ferro	30	30			
11				Transferência balão 50 mL	3	21			
12				Adição de solução tampão e de ligante	3	21			
13				Repouso (desenvolvimento da cor)	10	10			
14				Medição	3	21			
Tempo total (h)		2,57	4,47		3,38	6,18		0,28	1,98

Por não necessitar de uma etapa de preparação da amostra (apenas secagem, moagem e prensagem), o tempo da análise por EDXRF apresentou-se consideravelmente menor do que por espectrofotometria de absorção molecular e volumetria (Tabela 33). Desta forma, o tempo gasto para o preparo da amostra consiste em fator determinante do tempo analítico total.

6.4.

Estudo do impacto económico associado à análise de ferro em minério usando as diferentes técnicas.

Para a determinação do impacto económico na determinação de ferro em minério de ferro usando as diferentes técnicas considerou-se como principais fatores: (i) investimento inicial, (ii) reagentes, (iii) homem-hora da mão de obra direta, (iv) consumo de energia elétrica e (v) resíduos produzidos no processo. A seguir são descritos os cálculos de acordo com os fatores e resultados obtidos para cada método avaliado.

6.4.1.

Investimento Inicial em equipamento e material permanente

No cálculo do investimento inicial é considerado o custo de aquisição dos equipamentos e materiais permanentes necessários para cada um dos métodos:

Para a análise por volumetria requerem-se chapa aquecedora para abertura de amostras, vidrarias simples e calibradas e o agitador magnético para a realização da titulação.

Para a análise por Espectrofotometria de absorção molecular se requer os mesmos aparatos de abertura de amostra da volumetria, além de micropipeta e, principalmente o espectrofotômetro para realizar a medição.

Para análise por EDXRF se faz necessário o moinho de bolas para moagem, uma prensa hidráulica para conseguir a pastilha prensada e o espectrômetro de EDXRF para medição das amostras.

Realizou-se uma cotação dos materiais nas empresas que comumente atendem laboratórios de química analítica, tomando como base os equipamentos existentes no LEEA/PUC-Rio. No final (Figura 23 para uma comparação relativa) o investimento inicial para a volumetria seria R\$ 4500,00 enquanto que na Espectrofotometria de absorção molecular esse valor aumentaria em dez vezes, ou

seja, para R\$ 45.000,00. Já o investimento inicial para a técnica de EDXRF é elevado por conta da sofisticação do instrumento e dos aparatos de preparação de amostra, chegando um montante de R\$ 200.000,00, ou seja, quase 50 vezes maior que o requerido na volumetria.

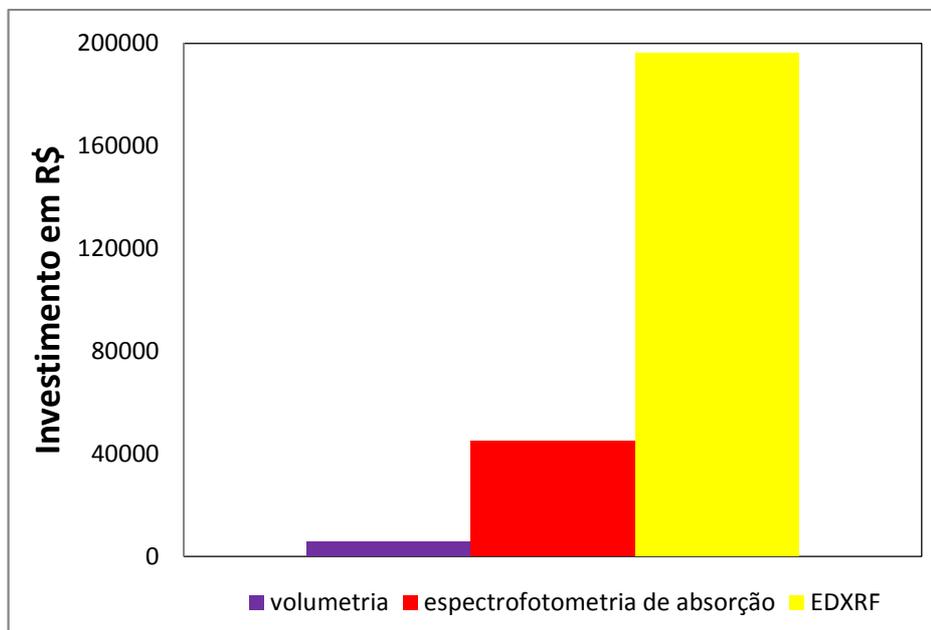


Figura 23: Investimento financeiro inicial para a determinação de ferro em minério de ferro por EDXRF, Espectrofotometria de absorção molecular e volumetria.

6.4.2. Custo dos reagentes

Para determinar o custo associado à quantidade de reagentes utilizados em cada um dos métodos estudados, tomou-se por base o preço da quantidade de reagente adquirido, em uma empresa que comumente atende o LEEA/PUC-Rio e a quantidade de reagente utilizada por amostra avaliada.

Para calcular a quantidade de reagente utilizada em cada análise, partiu-se da quantidade de solução preparada independentemente para cada método e da quantidade de solução necessária para realizar uma análise. Como exemplo, para uma análise por volumetria, a preparação da solução de uma mistura ácida com volume preparado de 1000 mL, as quantidades de reagentes utilizadas para o preparo desta solução são: 150 mL de H_2SO_4 , 150 mL de H_3PO_4 e 700 mL de água ultrapura. Desta solução é utilizado o volume de 10 mL para realizar a etapa de titulação (Tabela 34). O mesmo procedimento de cálculo é usado para determinar a quantidade de reagente utilizado na preparação das demais soluções

utilizadas nos diferentes métodos avaliados, assim como para determinar a produção de resíduos.

Tabela 34: Dados utilizados para determinação das quantidades de reagente utilizadas no preparo da solução “mistura ácida”.

Reagentes	Quantidade reagente preparado (1000 mL)	Quantidade de reagente utilizado (10 mL)
Acido sulfúrico	150	1,5
Acido fosfórico	150	1,5
Água ultrapura	700	7

Para calcular o custo total por medição, é necessário determinar o preço por volume da solução preparada. Um exemplo de cálculo é apresentado na Tabela 34. O preço por volume de solução preparada para ser titulada é obtido dividindo-se o preço do volume adquirido pelo volume adquirido e, em seguida, multiplicando-se o resultado pelo volume utilizado na titulação (Tabela 35). Os resultados obtidos para uma medição podem ser multiplicados pelo número de réplicas realizadas.

Tabela 35: Custo de reagentes utilizados na Volumetria

Reagentes	Volume Adquirido	Preço do volume adquirido	Volume utilizado para titulação	Preço por mililitro de solução utilizada	Preço por medição (1x)	Preço por medição (3x)	Preço por medição (7x)
	g ou mL	R\$	g ou mL	R\$/mL	R\$	R\$	R\$
Acido sulfúrico 95-97%	1000	67,5	1,5	0,068	0,10	0,30	2,13
Acido fosfóricos 85%	1000	14,21	1,5	0,014	0,02	0,06	0,45
Acido clorídrico, 37%	1000	71,25	12,8	0,071	0,91	2,74	19,15
Acido fluorídrico, 48%	1000	268,35	5	0,268	1,34	4,03	28,18
Cloreto de estanho	250	404,52	0,5	1,618	0,81	2,43	16,99
Cloreto de titânio	250	1079,25	0,06	4,317	0,26	0,78	5,44
Dicromato de potássio	500	991,5	0,14	1,98	0,28	0,83	5,83
Difenil sulfonato de Bário	5	1105,5	0,004	221,100	0,88	2,65	18,57
Agua ultrapura	5000	28	43,7	0,006	0,24	0,73	5,14
Custos totais reagentes					4,85	14,55	101,87

6.4.3. Custo de mão de obra

O investimento em mão de obra consiste no pagamento pelo trabalho realizado por um técnico ou analista, durante um determinado tempo da análise. Para estimar o pagamento do técnico baseou-se no valor mensal pago para profissional equivalente na PUC-Rio, que é cerca de R\$ 30/h. Considerou-se o tempo total requerido (em horas) para concluir a determinação do teor de ferro por cada um dos métodos e a quantidade de amostras avaliadas (Tabela 36).

Tabela 36: Custo de mão de obra para análise de amostras em triplicata, baseado no valor de R\$ 30/h.

Pagamento/n ^o amostras	1	7	14	700
Tempo de análise (horas)	2,57	4,47	8,43	421,67
Custo de mão de obra R\$	77,10	134,10	252,90	12650,10

6.4.4. Consumo de energia elétrica.

O cálculo do consumo de energia elétrica foi baseado na potência de trabalho dos equipamentos e do tempo requerido (em horas) para concluir as análises por cada um dos métodos, independentemente do número de amostras analisadas. Partiu-se, como base de cálculo, das tarifas homologadas pela ANEEL, expressas na unidade de reais por kilowatt-hora (R\$/kW.h), sendo a concessionária, a LIGHT- Light Serviços de Eletricidade S/A, cuja tarifa é de 0,31416 R\$/kW.h, no período de 24/01/2013 a 06/11/2013 (ANEEL, 2013). Na Tabela 37 é apresentado um dos cálculos para obter o custo da eletricidade da análise de ferro em minério de ferro por EDXRF: Primeiro multiplica-se a potencia com a número de horas usados dos equipamentos durante o análises, obtendo-se as unidades em kW-hora. Para obter o custo em termos de R\$ multiplicamos o valor obtido pela tarifa fornecida pela ANEEL.

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

Equipamento	Potência kW	Tempo análise (horas)		
		1x	7x	14x
Moinho de bolas	1,6	0,03	0,17	0,47
Prensa hidráulica	1,05	0,08	0,42	1,17
Espectrofotômetro EDXRF	1	0,17	0,83	2,33
		Custo R\$		
		1x	7x	14x
Moinho de bolas	1,6	0,02	0,09	0,24
Prensa hidráulica	1,05	0,04	0,21	0,59
Espectrofotômetro EDXRF	1	0,09	0,42	1,17
Custo Total da energia elétrica (R\$)		0,15	0,72	2

6.4.5. Geração de resíduos

Considerando que todo reagente utilizado nas medições é descartado, o balanço de massa indica que a quantidade de resíduos produzida é igual à quantidade de reagente utilizado. O custo para o tratamento dos resíduos segundo a empresa responsável pelo manejo de resíduos da PUC-Rio é de R\$3,50/Kg.

Tabela 38: Custo de resíduos produzidos para análise de ferro em minério por volumetria, com base nos reagentes utilizados.

Reagentes	Quantidade	Unidade	1x	7x	14x
Acido sulfúrico	1,5	mL	4,5	31,5	63
Acido fosfórico	1,5	mL	4,5	31,5	63
Acido clorídrico	12,8	mL	38,4	268,8	537,6
Acido fluorídrico	5	mL	15	105	210
Cloreto de estanho	0,5	g	1,5	10,5	21
Cloreto de titânio	0,06	g	0,18	1,26	2,52
Dicromato de potássio	0,14	g	0,42	2,94	5,88
Difenilamina sulfonato de Ba	0,004	g	0,01	0,08	0,17
Água ultra pura	43,7	mL	131,10	917,70	1835,40
Custo para tratamento do resíduo (R\$3,50/Kg)	Total	g	195,61	1369,28	2738,57
	1000	Kg	0,20	1,37	2,74
	Custo	R\$	0,68	4,79	9,58

6.4.6. Análise comparativa de custo total

Nas Tabelas (Tabela 39, Tabela 40 e Tabela 41), são apresentados os resumos gerais do impacto económico dos três métodos utilizados no presente trabalho, levando-se em consideração às particularidades de cada método analítico para a quantificação de ferro em minério, para diferentes números de amostras analisadas em réplicas.

Tabela 39: Componentes de custo para a análise de ferro em minério de ferro por volumetria para diferentes quantidades de amostra.

Quantidade amostra	1	7	14	700	2000	6000	10000
Resumo	R\$	R\$	R\$	R\$	R\$	R\$	R\$
Reagentes	14,55	101,87	203,75	10187,34	29106,69	87320,07	145533,45
Analista	77,10	134,10	252,90	12650,10	36142,80	108428,70	180714,30
Eletricidade	0,41	0,61	1,22	60,79	173,69	521,06	868,43
Resíduos	0,68	4,79	9,58	479,25	1369,28	4107,85	6846,42
Total	92,74	241,37	467,45	23377,48	66792,46	200377,68	333962,60

Tabela 40: Componentes de custo para a análise de ferro em minério de ferro por Espectrofotometria de absorção molecular para diferentes quantidades de amostra.

Quantidade amostra	1	7	14	700	2000	6000	10000
Resumo	R\$	R\$	R\$	R\$	R\$	R\$	R\$
Reagentes	14,40	100,78	201,56	10078,17	28794,76	86384,27	143973,79
Analista	101,40	185,40	356,10	17799,90	50857,20	152571,30	254285,70
Eletricidade	0,65	0,8	1,61	80,42	229,79	689,36	1148,93
Resíduos	0,83	5,8	11,6	580,46	1658,46	4975,37	8292,29
Total	117,28	292,78	570,87	28538,95	81540,21	244620,30	407700,71

Tabela 41: Componentes de custo para a análise de ferro em minério de ferro por EDXRF para diferentes quantidades de amostra.

Quantidade de amostra	1	7	14	700	2000	6000	10000
Resumo	R\$	R\$	R\$	R\$	R\$	R\$	R\$
Reagentes	2,50	17,48	34,97	1748,25	4995,00	14985,00	24975,00
Analista	8,40	59,40	119,10	5949,90	17000,10	51000,00	84999,90
Nitrogênio Líquido	0,17	1,19	2,38	119	340	1020	1700
Eletricidade	0,14	1	2	99,69	284,84	854,52	1424,19
Resíduos							
Total	11,21	79,07	158,45	7916,84	22619,94	67859,52	113099,09

Na Tabela 42 é apresentada a relação entre o número de amostras analisadas em triplicata pelos diferentes métodos e os respectivos tempos de análise (h) e custos financeiros associados (R\$), sem considerar o investimento inicial.

Tabela 42: Relação entre número de amostras analisadas com o tempo e o custo associados às análises (sem considerar o investimento inicial).

NÚMERO AMOSTRAS	Volumetria		Espectrofotometria de absorção molecular		EDXRF	
	Tempo(h)	Custo R\$	Tempo(h)	Custo R\$	Tempo(h)	Custo R\$
1	2,57	92,74	3,38	117,28	0,28	11,21
7	4,47	241,37	6,18	292,78	1,42	56,65
14	8,43	467,45	11,87	570,87	3,97	158,45
700	421,67	23377,48	593,33	28538,95	198,33	7916,84
1400	843,33	46754,66	1186,67	57078,20	396,67	15833,99
2000	1204,76	66792,46	1695,24	81540,21	566,67	22619,94
4000	2409,52	133584,92	3390,48	163080,39	1133,33	45239,58
6000	3614,29	200377,68	5085,71	244620,30	1700	67859,52
9000	5421,43	300566,38	7628,57	366930,61	2550	101789,27
10000	6023,81	333962,60	8476,19	407700,71	2833,33	113099,09

Na Figura 24 observa-se o perfil de aumento relativo dos tempos necessários para a análise por EDXRF para quantificação de ferro em minério de ferro não cresce na mesma proporção que a observada quando se usa a

Espectrofotometria de absorção molecular e a volumetria, apresentando os melhores resultados nas maiores demandas de análises. Para uma quantidade equivalente a 10.000 amostras analisadas (para uma mineradora, por exemplo, num controle de qualidade do minério, 10.000 amostras não é nenhum número absurdo), o tempo gasto para medições por EDXRF corresponde a 33,4% do tempo gasto para medição por Espectrofotometria de absorção molecular e 47% do tempo gasto para medição por volumetria.

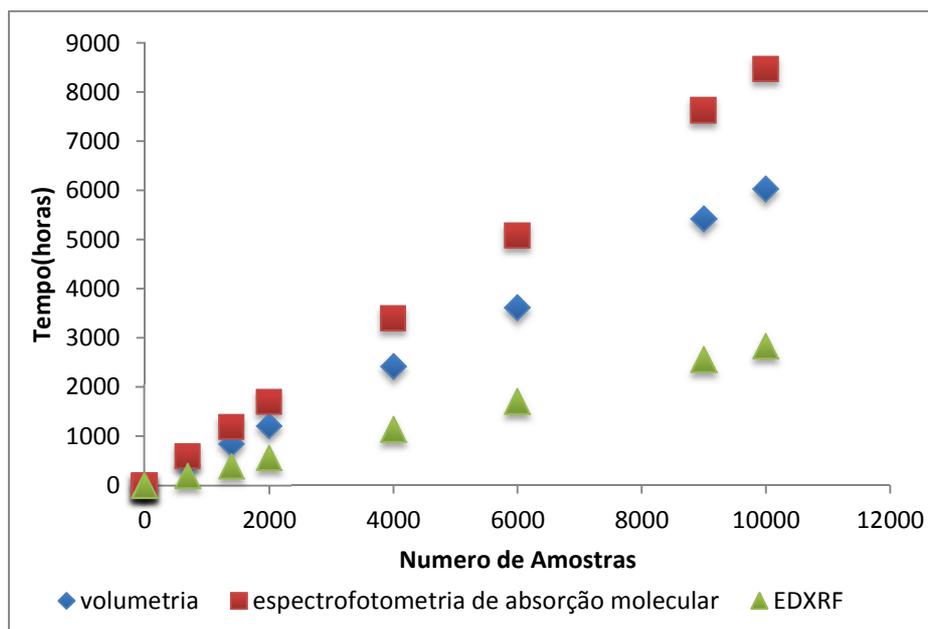


Figura 24: Tempo de medição em função do número de amostras analisadas para os três diferentes métodos de medição (EDXRF, Espectrofotometria de absorção molecular, volumetria).

Na Figura 25, observa-se que os custos financeiros envolvidos nas análises por Espectrofotometria de absorção molecular e por volumetria se tornam relativamente maiores quando comparados com o custo exigido pelo método baseado no EDXRF. Nota-se que o custo de análise pelo método EDXRF para quantificação de ferro em minério de ferro não cresce na mesma proporção nos outros, apresentando os melhores resultados em longo prazo. Para 10.000 amostras analisadas, o custo necessário para as medições por EDXRF corresponde a 28% do custo para medição por Espectrofotometria de absorção molecular e 33,8% do tempo gasto para medição por volumetria.

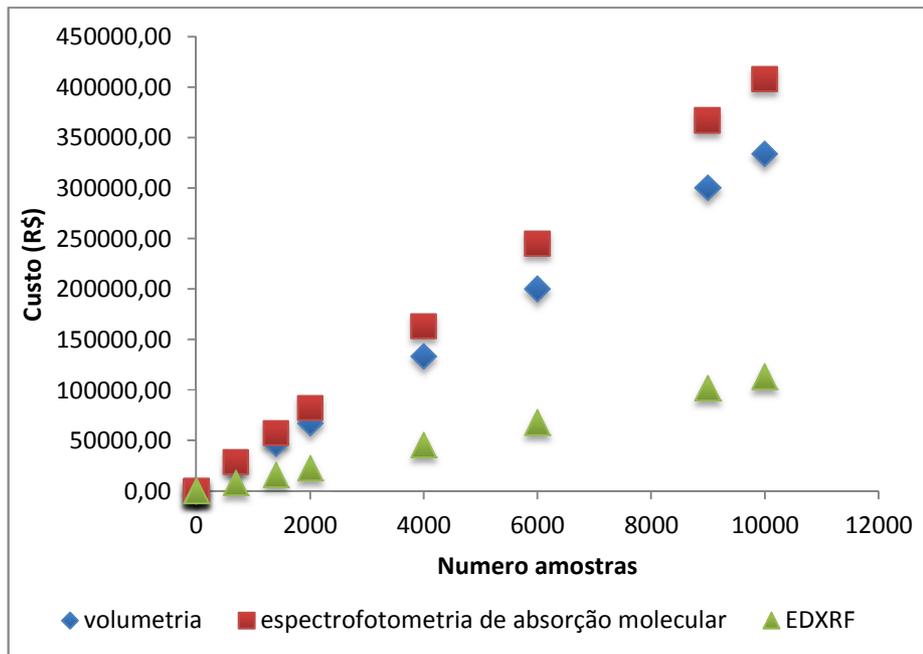


Figura 25: Custo de medição em função do número de amostras analisadas para os três diferentes métodos de medição (EDXRF, Espectrofotometria de absorção molecular, volumetria), sem investimento inicial.

A análise de custo, considerando o investimento inicial em função do número de amostras analisadas é apresentada na Figura 26. Os custos iniciais dos métodos por EDXRF e por Espectrofotometria de absorção molecular é bem mais elevado do que para volumetria, já que se inclui o preço do investimento em instrumentos de custo elevado. No entanto, após 6.000 amostras analisadas, o custo total das medições por EDXRF se torna inferior ao associado às medições por Espectrofotometria de absorção molecular e após 10.000 amostras analisadas, esse custo diluído é inferior também ao custo associado às medições por volumetria.

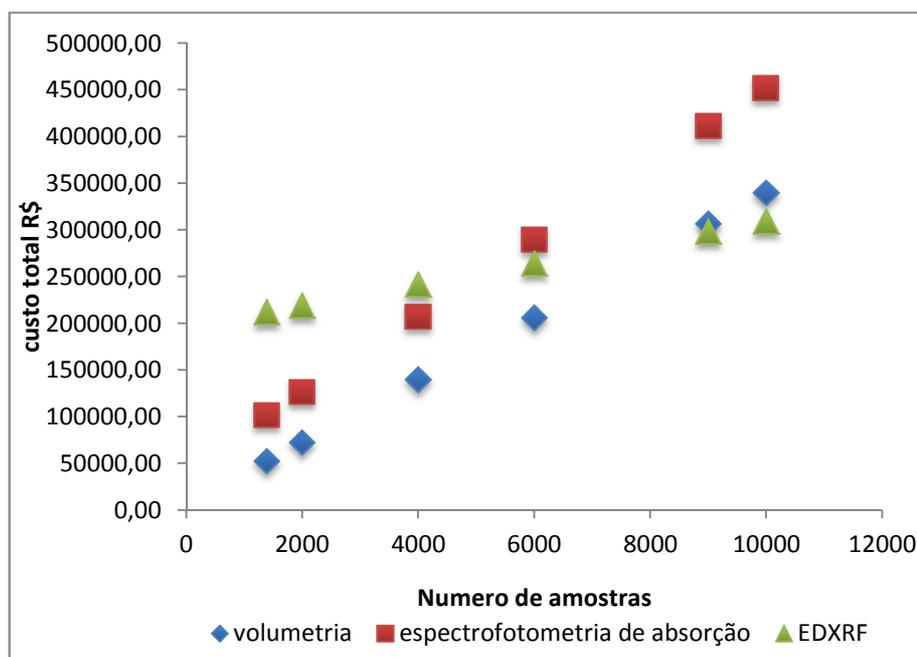


Figura 26: Custo de medição em função do número de amostras analisadas para os três diferentes métodos de medição (EDXRF, Espectrofotometria de absorção molecular, volumetria), considerando o investimento inicial.

6.5.

Estudo comparativo dos parâmetros de Incerteza, impacto económico e tempo de análise por EDXRF.

Neste ponto da dissertação são apresentados os resultados obtidos por EDXRF em comparação aos obtidos por volumetria e Espectrofotometria de absorção molecular para quantificação de ferro em material de referência padrão (SRM) levando em consideração a incerteza de medição, além do impacto económico, e tempo requerido para análise.

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.

Método de medição	Valor médio (%)	Incerteza de medição \pm (%)	Custo Inicial (R\$)	10000 amostras		
				Sem custo inicial	Com custo inicial	Tempo (h)
EDXRF (n=9)	66,91	0,29	200000	115000	310000	2900
Espectrofotometria de absorção molecular (n=6)	66,74	0,35	45000	408000	450000	8500
Volumetria (n=3)	66,83	0,40	6000	334000	340000	6025

Como obtido pelos resultados das análises, os três métodos não apresentam diferenças significativas entre si em termos dos valores médios obtidos e em relação às suas precisões (Tabela 17), não havendo também diferença significativa entre os resultados obtidos nos três diferentes métodos em relação ao valor declarado no documento descritivo do material de referência de SRM (Tabela 18).

Os melhores níveis de incerteza foram observados para a análise por EDXRF (Tabela 43). O elevado nível de incerteza da medição por volumetria tem como fonte principal a concentração do dicromato de potássio devido à pureza do reagente, o que pode ser melhorado com a aquisição de produto com melhores características, mas provavelmente com custo mais elevado. As fontes de incerteza mais significativas observadas foram à pureza na volumetria; o fator de diluição para as medições por Espectrofotometria de absorção molecular e a preparação da amostra para determinação do teor de ferro em minério de ferro por EDXRF.

Apesar do custo inicial mais elevado em comparação aos outros métodos, à análise por EDXRF apresentou os melhores indicadores de custo em longo prazo (partir da medição de dez mil amostras). Para o parâmetro de tempo de análise, EDXRF também apresentou os melhores resultados, correspondendo a 34% do tempo gasto por meio de Espectrofotometria de absorção molecular e 48% do tempo consumido na análise por volumetria.