UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

JOÃO MARCOS DE ALMEIDA BISPO

**Certificação de Material de Referência de Minério de
Ferro Utilizando Programa Interlaboratorial**

São Paulo

2007

JOÃO MARCOS DE ALMEIDA BISPO

**Certificação de Material de Referência de Minério de
Ferro Utilizando Programa Interlaboratorial**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em
Química (Química Analítica)*

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elisabeth de Oliveira

São Paulo

2007

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Bispo, João Marcos de Almeida

B623c Certificação de material de referência de minério de ferro
utilizando programa interlaboratorial / João Marcos de Almeida
Bispo. -- São Paulo, 2007.
119p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Oliveira, Elisabeth de

1. Metrologia química 2. Análise química : Métodos
3. Espectrometria de emissão atômica I. T. II. Oliveira,
Elisabeth de, orientador.

540.287 CDD

“Certificação de material de referência de minério de ferro utilizando programa interlaboratorial”

JOÃO MARCOS DE ALMEIDA BISPO

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Mestre em Química – Área: Química Analítica

Aprovado(a) por:

Elisabeth de Oliveira

Profa. Dra. ELISABETH DE OLIVEIRA
(Orientadora e Presidente)

Marina Franco Maggi Tavares

Profa. Dra. MARINA FRANCO MAGGI TAVARES
IQ – USP

Jarbas José Rodrigues Rohwedder

Prof. Dr. JARBAS JOSÉ RODRIGUES ROHWEDDER
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
28 DE FEVEREIRO 2007

Dedico este trabalho a minha querida esposa Cristina e aos meus amados filhos Abner e Aline que têm sido a grande razão e incentivo de meu trabalho.

Dedico também aos meus pais João e Lígia, com muito carinho, por me possibilitarem chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela oportunidade e condição para o desenvolvimento destes estudos.

À Dr^a. Elisabeth de Oliveira que com paciência e carinho me orientou nas atividades da pós-graduação e na realização deste trabalho.

À Dr^a. Queenie Siu Hang Chui que em vários momentos me ajudou e me co-orientou nesta jornada.

Aos amigos de ontem e de hoje do Laboratório de Referência Metrológica, em especial ao Marcos Antonio Parise, Alcides Carrafa, Maria Salete de Lima Franco Soares e José Antonio Rocha pela preciosa colaboração na parte experimental desta dissertação.

Aos colegas Celia Omine Iamashita, Ricardo Rezende Zucchini e Vera Maria Lopes Ponçano pelo apoio e incentivo.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo pela oportunidade de realizar este programa de mestrado: pela liberação de horas e por permitir a utilização de suas instalações e equipamentos.

À Companhia Vale do Rio Doce pela doação da matéria prima e pela participação de seus laboratórios no programa interlaboratorial.

Aos colegas de todos os laboratórios que realizaram as análises no programa interlaboratorial pela cooperação e atenção dispensada.

Meus agradecimentos a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

*Balança enganosa é
abominação para o Senhor, mas o
peso justo é o seu prazer.*

Provérbios 11:1

RESUMO

BISPO, J. M. A. **Certificação de material de referência de minério de ferro utilizando programa interlaboratorial**. 2007. 119p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O Brasil é um dos grandes produtores mundiais de minério de ferro e exporta a maior parte da sua produção. No comércio internacional é importante assegurar a comparabilidade dos resultados analíticos obtidos em diferentes laboratórios. Uma variação de 0,1 % na média do teor de ferro pode aumentar ou diminuir em muito o valor de um grande carregamento de minério. Assim, os sistemas de garantia da qualidade dos laboratórios necessitam de materiais de referência. Este trabalho estudou a preparação de um lote de minério de ferro (pelotizado) como material de referência, certificando os teores de vários constituintes por meio de um programa interlaboratorial. Treze laboratórios participaram do programa e dezoito componentes do minério tiveram seus teores certificados: Fe_{total} (65,1%), SiO₂ (2,76%), Al₂O₃ (0,46%), TiO₂ (0,056%), P (0,026%), S (0,003%), MnO (0,094%), CaO (3,31%), MgO (0,043%), K₂O (0,013%), Ba (0,004%), Zn (13 mg/kg), Cu (10 mg/kg), Co (12 mg/kg), Cr (56 mg/kg), Pb (15 mg/kg), Ni (14 mg/kg), V (48 mg/kg).

Palavras-chave: Material de referência certificado. Programa interlaboratorial. Minério de ferro. ICP-OES. Metais.

ABSTRACT

Bispo, J.M.A. **Certification reference material of iron ore by interlaboratory program**. 2007. 119p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Brazil is one of the great worldwide iron ore producers and exports most of its production. In the international trade it is important to make sure the comparison of the analytical results among different laboratories. A variation of 0,1% in the average of the iron content can increase or decrease the value of a large ore shipment. Thus, the quality guarantee systems of the laboratories need certified reference materials. The aim of this work was the preparation an amount of iron ore (pellets) as reference material, being certified content of some constituents through an interlaboratory program. Thirteen laboratories participated of the program and eighteen components of the ore had its content certified: Fe_{total} (65,1%), SiO₂ (2,76%), Al₂O₃ (0,46%), TiO₂ (0,056%), P (0,026%), S (0,003%), MnO (0,094%), CaO (3,31%), MgO (0,043%), K₂O (0,013%), Ba (0,004%), Zn (13 mg/kg), Cu (10 mg/kg), Co (12 mg/kg), Cr (56 mg/kg), Pb (15 mg/kg), Ni (14 mg/kg), V (48 mg/kg).

Keywords: Certified reference material. Interlaboratory program. Iron ore. ICP-OES. Metals.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma do processo de produção e certificação de material de referência através de programa interlaboratorial	18
Figura 2 - Diagrama experimental do programa interlaboratorial	27
Figura 3 - Movimentação necessária para a homogeneização	32
Figura 4 - Realização da homogeneização	32
Figura 5 - Armazenamento do material	33
Figura 6 - Obtenção das amostras primárias	33
Figura 7 - Relação entre resultados obtidos para o teste de Homogeneidade	40
Figura 8 - Relação entre resultados obtidos para o teste de homogeneidade, após exclusão da sub-amostra 3M	41
Figura 9 - Resultados de Pb por ICP-OES nas sub-amostras do IPT 123 e SARM-11	51
Figura 10 - Representação gráfica dos resultados de ferro do PI	54
Figura 11 - Representação gráfica dos resultados de SiO_2 do PI	55
Figura 12 - Representação gráfica dos resultados de Al_2O_3 do PI	55
Figura 13 - Representação gráfica dos resultados de Cu do PI	56
Figura 14 - Representação gráfica dos resultados de Pb do PI	56
Figura 15 - Fluxograma de avaliação estatística dos resultados obtidos por um programa interlaboratorial para certificação de material de referência	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Organização dos dados para teste de homogeneidade	22
Tabela 2 - Quadro da Análise de Variância	22
Tabela 3 - Valores críticos para o teste de Cochran (6 repetições)	24
Tabela 4 - Valores críticos para teste de Grubbs	26
Tabela 5 - Quadro da Análise de Variância fator duplo	28
Tabela 6 - Composição informada pelo fornecedor do minério	30
Tabela 7 - Resultados das determinações de Al_2O_3	34
Tabela 8 - Média dos resultados das determinações de Al_2O_3	35
Tabela 9 - Análise de variância para Al_2O_3	35
Tabela 10 - Resultados das determinações de SiO_2	35
Tabela 11 - Média dos resultados das determinações de SiO_2	36
Tabela 12 - Análise de variância para SiO_2	36
Tabela 13 - Resultados das determinações de CaO	36
Tabela 14 - Média dos resultados das determinações de CaO	37
Tabela 15 - Análise de variância para CaO	37
Tabela 16 - Resultados das determinações de MnO	37
Tabela 17 - Média dos resultados das determinações de MnO	38
Tabela 18 - Análise de variância para MnO	38
Tabela 19 - Resultados das determinações de TiO_2	38
Tabela 20 - Média dos resultados das determinações de TiO_2	39
Tabela 21 - Análise de variância para TiO_2	39
Tabela 22 - Resultados do laboratório nº 8, para as sub-amostras 3M e 7M do PI	42
Tabela 23 - Sub-amostras enviadas aos laboratórios (40g cada)	44
Tabela 24 - Resultado das médias dos laboratórios (cada valor é média de seis resultados)	46
Tabela 25 - Resultado das médias dos laboratórios (continuação)	46
Tabela 26 - Resultados após exclusão dos dispersos pelos testes estatísticos: Cochran (C) e de Grubbs (G), e indicação da ordem de exclusão	47

Tabela 27 - Resultados após exclusão dos dispersos pelos testes estatísticos: Cochran (C) e de Grubbs (G), e indicação da ordem (continuação)	48
Tabela 28 - Repetições solicitadas aos laboratórios do PI	49
Tabela 29 - Resultados finais do PI, utilizados para os cálculos dos valores certificados	52
Tabela 30 - Resultados finais do PI (continuação)	52
Tabela 31 - Massas utilizadas na análise do minério de ferro (IPT 123) no PI	53
Tabela 32 - Resultados do teste de homogeneidade com os dados do PI	57
Tabela 33 - Comparação do desvio padrão entre sub-amostras com a Incerteza	58
Tabela 34 - Os resultados do processo de certificação	61
Tabela 35 - Os resultados do processo de certificação (continuação)	61

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing Materials
CV	Coeficiente de variação
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
FRX	Espectrometria de fluorescência de raios X
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de argônio induzido
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
ISO	Organização Internacional para Normalização (International Organization for Standardization)
MR	Material de Referência
MRC	Material de Referência Certificado
NIST	National Institute of Standards and Technology
REMCO	Comitê de Materiais de Referência da ISO
VIM	Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3 OBJETIVO	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 EQUIPAMENTOS	20
4.2 REAGENTES	21
4.3 MÉTODO DE CÁLCULO	21
4.3.1 Teste de homogeneidade	21
4.3.2 Testes estatísticos para valores dispersos	23
4.3.3 Cálculo do valor certificado, da incerteza e confirmação da homogeneidade	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 OBTENÇÃO DO MATERIAL	30
5.2 ANÁLISE DA MATÉRIA-PRIMA	30
5.3 MOAGEM E PENEIRAMENTO	31
5.4 HOMOGENEIZAÇÃO DO MATERIAL MOÍDO	31
5.5 TESTE DE HOMOGENEIDADE DO LOTE DE MINÉRIO DE FERRO	33
5.6 PROGRAMA INTERLABORATORIAL	43
5.7 ANÁLISE DOS DADOS DO PROGRAMA	45
5.8 REUNIÃO COM OS PARTICIPANTES DO PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	48
5.9 REPETIÇÕES DE ANÁLISES QUÍMICAS E REAVALIAÇÃO DOS DADOS	49
5.10 CONCLUSÃO DO PROCESSO DE CERTIFICAÇÃO DO LOTE DE MINÉRIO DE FERRO	60
6 CONCLUSÃO	64
7 TRABALHOS FUTUROS	65
REFERÊNCIAS	66
GLOSSÁRIO	70

APÊNDICE A	72
APÊNDICE B	87
ANEXO A	94
CURRICULUM VITAE	120

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o segundo maior produtor de minério de ferro do mundo e possui 7,2% das reservas mundiais deste minério – 26,5 bilhões de toneladas. As exportações brasileiras de minério e pelotas (minério agregado para utilização em alto-forno ou em reator de redução direta) em 2005 atingiram 224,1 milhões de toneladas, os principais países de destino foram: China (24,0%), Japão (13,0%), Alemanha (12,0%), França e Coréia do Sul (6,0% cada). O consumo interno de minério de ferro está concentrado na indústria siderúrgica e nas usinas de pelotização, em 2005 este consumo atingiu 132,7 milhões de toneladas. A produção de aço bruto em 2005 foi de 31,6 milhões de toneladas (DNPM, 2006).

Neste contexto de mercado globalizado é importante assegurar-se da comparabilidade dos resultados analíticos obtidos em diferentes laboratórios. Assim os controles de qualidade dos laboratórios necessitam de materiais de referência. Os materiais de referência “são materiais que tem um ou mais valores de propriedades que são suficientemente homogêneos e bem estabelecidos para serem usados na calibração de um aparelho, na avaliação de um método de medição ou atribuição de valores a materiais” (INMETRO, 2003).

O Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo produz materiais de referência certificados desde 1974 que servem aos setores metalúrgico e mineral, tendo produzido ao longo destes anos seis materiais de referência de minério de ferro (ZUCCHNI, 2003):

IPT21 – Minério de ferro (68,5% de Fe);

IPT21A – Minério de ferro (Itabira);

IPT23 – Minério de ferro (65,0% de Fe);

IPT23A – Minério de ferro (Carajás);

IPT27 – Minério de ferro (61,9% de Fe)

IPT30 – Minério de ferro pelotizado (65,1% de Fe – 2,61% de CaO).

Embora existam várias instituições que produzam materiais de referência, entre elas o National Institute of Standards and Technology – NIST (EUA), a disponibilidade de materiais de referência ainda não é satisfatória, devido à complexidade de matrizes e diferentes níveis das propriedades que são requeridas pelos usuários (BREHM, 1999; SANTOS, 2006).

Assim a produção de novos materiais de referência é necessária para atender não apenas aos setores produtivos, mas também aos acadêmicos onde a utilização destes materiais, no desenvolvimento de novos métodos analíticos, está sendo cada vez mais exigida (MOREIRA, 2002; ARIZA, 1994).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As reservas de minério de ferro do mundo são da ordem de 370 bilhões de toneladas. Contando com minas modernas, uma malha eficiente de transporte (ferrovias, portos e navios) e de mão de obra qualificada, as exportações brasileiras em 2005 corresponderam a US\$-FOB 7.297 milhões (DNPM, 2006; SOUSA 2002). O minério de ferro está entre os cinco principais produtos mais representativos das exportações brasileiras (LAMOSO 2001).

Para a redução do minério de ferro a metal em reatores de redução ou em alto-fornos o minério pode ser utilizado em uma das três formas:

- a) Granulado (> 6 mm);
- b) Sinterizado (aproveitamento das partículas entre 6 e 0,15 mm);
- c) Pelotizado (utilização da fração de tamanho menor que 0,15 mm).

A pelotização do minério é um processo de aglomeração de minério de ferro via: moagem, mistura de materiais de interesse (aglomerantes e calcário), formação de agregados (pelotas) e processamento térmico a elevadas temperaturas (1300-1350°C); possibilitando o aproveitamento econômico da fração de partículas ultrafinas geradas nas minas e o ajuste da qualidade química e física do minério para a utilização em fornos redutores. A primeira patente deste processo foi feita na Suécia em 1913 e é uma alternativa à sinterização (MORAES, 2004).

Devido às características de resistência física do material pelotizado ele pode ser facilmente transportado e comercializado.

Considerando o valor das transações entre vendedor e comprador, uma variação de 0,1 % na média do teor de ferro pode aumentar ou diminuir em muito o valor de um grande carregamento de minério. Ambos, vendedor e comprador, necessitam de uma análise confiável do material, onde a exatidão seja assegurada por um material de referência imparcial (PARKANY 2001).

Por outro lado o crescimento acelerado da metrologia em química, no contexto internacional, permite prever que em breve a qualidade dos resultados laboratorial deva ter sua rastreabilidade a padrões internacionais garantida através do uso de materiais ou técnicas de referência reconhecidas. (DE BRIÈVE et al., 1988; DE BRIÈVE; TAYLOR, 1997; PONÇANO, 2006).

Para se atender estas necessidades metrológicas a produção dos chamados materiais de referência certificados se fazem necessários. (HATJE 2006; ALVES 2003)

Material de referência certificado (MRC) é um “material de referência, acompanhado por um certificado, com um ou mais valores de propriedades, e certificados por um procedimento que estabelece sua rastreabilidade à obtenção exata da unidade na qual os valores da propriedade são expressos, e cada valor certificado é acompanhado por uma incerteza para um nível de confiança estabelecido” (INMETRO, 2003).

A produção e o uso de MRCs seguem basicamente as orientações das normas ISO Guides de 30 a 35 (EUROPEAN, 1997; ASTM, 2001):

ISO Guide 30:1992 – Terms and definitions used in connection with reference materials – apresenta os termos e os significados associados em relação aos materiais de referência.

ISO Guide 31:2000 – Reference materials – Contents of certificates and labels – apresenta as informações que devem constar em um certificado de material de referência.

ISO Guide 32:1997 – Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials – recomendações gerais para aqueles que enfrentam problemas relacionados à calibração associada à análise química, e a seleção e uso de materiais de referencia internos e dos MRCs.

ISO Guide 33:2000 – Uses of certified reference materials – apresenta recomendações para o uso de materiais de referência na verificação de métodos.

ISO Guide 34:2000 – General requirements for the competence of reference material producers – é um guia para o produtor de MRC, com requisitos necessários para a produção, dentro de um sistema de qualidade, quanto às instalações, planejamento, preparação, armazenagem, ações pós-distribuição, entre outras.

ISO Guide 35:2006 – Reference materials – General and statistical principles for certification - princípios estatísticos gerais para a certificação de materiais de referência, enfocando também a análise estatística dos resultados obtidos. Este guia substitui a versão de 1989 que durante muitos anos foi utilizada para o tratamento dos dados.

Até 2005 já foram traduzidas para o português as normas de 30 a 34 e estão disponíveis na Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT.

Mais especificamente para minério de ferro temos ainda a norma: ISO 11459:1997 – Iron ores – Certified reference materials – preparations and certifications for use in chemical analysis – que especifica os métodos de caracterização e certificação de um MRC de minério de ferro para análise química.

Estas normas foram desenvolvidas pelo comitê da ISO para materiais de referência – ISO/REMCO. Este comitê foi estabelecido em 1975 com o objetivo de realizar e incentivar um amplo esforço internacional para a harmonização dos materiais de referência certificados quanto a sua produção e aplicação (REMCO, 2005).

A preparação de um material de referência certificado envolve vários passos, tais como: preparação, homogeneização e a caracterização das propriedades. A caracterização pode ser feita utilizando:

- a) medição por um único método, primário, em um laboratório;
- b) medição por dois ou mais métodos de referência independentes em um laboratório;
- d) medição por uma rede de laboratórios com um ou mais métodos de exatidão demonstrável;
- e) medição com método específico num programa interlaboratorial realizado entre diferentes laboratórios (STOEPPLE, 2001; IAMASHITA; CRAVEIRO; LEE, 1995).

O fluxograma do processo de produção e certificação de um material de referência através de programa interlaboratorial é mostrado na Figura 1.

O usuário de material de referência certificado (MRC) tem que selecionar e avaliar a adequação do material não apenas baseado na incerteza declarada do seu certificado, mas também na faixa de concentração do analito, na matriz e potenciais interferentes, na homogeneidade e estabilidade do material e nos procedimentos de atribuição de valor (certificado e estatístico) (INMETRO, 2005). Assim o máximo de informação acerca do MRC é importante para que o analista faça julgamento quanto a sua utilização. A confiabilidade nos resultados é cada vez mais importante em química analítica, uma vez que pode afetar decisões econômicas (ZSCHUNKE, 2000).

Figura 1 - Fluxograma do processo de produção e certificação de material de referência através de programa interlaboratorial (ISO Guide 35, 1989)

3 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar a preparação de um lote de minério de ferro como material de referência certificado, desenvolvido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, certificando o teor de vários elementos através de um programa interlaboratorial, utilizando a técnica de espectrometria de emissão com plasma (ICP-OES) para elementos em baixo teor.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 EQUIPAMENTOS

Foram utilizados equipamentos dos laboratórios do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT): Laboratório de Referência Metrológica (LRM) e Laboratório de Análises Químicas Inorgânicas (LAQI); e equipamento também do Instituto de Química da USP.

- Espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Philips, modelo PW2404, do Laboratório de Análises Químicas Inorgânicas – LAQI – IPT.
- Difratorômetro de Raios X, marca Rigaku, modelo RINT-2000, radiação K-alfa do cobre, com intensidade de corrente de 20 mA e tensão de 40kV, do LAQI – IPT.
- Moinho vibratório, marca Renard, modelo MPV1, do LRM – IPT – Volume do moinho: 250 cm³.
- Aparelho vibrador de peneiras, do LRM – IPT.
- Espectrofotômetro de absorção atômica com chama, marca: Varian, modelo: AA12/1476, do LRM – IPT.
Comprimentos de onda utilizados (nm): Mn – 279,5; Ca – 422,7;
Mg – 285,2; Na – 589,0; K – 766,8; Zn – 213,9; Cu – 324,7; Cr – 357,9;
Ni – 232,0.
- Espectrofotômetro de absorção no ultravioleta-visível, marca: Varian, modelo: 634, do LRM – IPT.
Comprimentos de onda utilizados (nm): Ti – 470; P – 820; Co – 370.
- Espectrômetro de emissão atômica por plasma de argônio induzido, marca Spectroanalytical Instruments, modelo Spectroflame, do Laboratório de Referências Metrológicas – LRM – IPT.
Comprimentos de onda utilizados (nm): Al – 396,15; Ti – 323,45;
Mn – 279,48; Ca – 393,37; Mg – 285,213; Cu – 324,75; Cr – 357,87;
Ni – 341,48; V – 310,23; Ba – 455,40.
Potência 1200W, Ar refrigerante 12 L.min⁻¹, Ar auxiliar 1,0 L.min⁻¹, Ar nebulizador 1,0 L.min⁻¹, altura de observação 10 mm, velocidade de introdução de amostra 2,0 mL.min⁻¹.

- Espectrômetro de emissão atômica por plasma de argônio induzido, marca Spectroanalytical Instruments, modelo Spectroflame Modula, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
Potência 1200W, Ar refrigerante 12 L.min⁻¹, Ar auxiliar 1,2 L.min⁻¹, Ar nebulizador 1,0 L.min⁻¹, altura de observação 12 mm, velocidade de introdução de amostra 1,5 mL.min⁻¹.
Comprimento de onda utilizado (nm): Pb – 220,353.

4.2 REAGENTES

Foram utilizados reagentes de grau analítico e as soluções preparadas com água ultra-pura obtida através de sistema MILLI-Q Academic da MILLIPORE (18 mΩ.cm⁻¹). Os ácidos clorídrico, nítrico e fluorídrico utilizados na decomposição das amostras foram da marca MERCK.

As soluções de calibração para espectrometria de emissão por plasma e espectrofotometria de absorção atômica foram preparadas a partir de soluções de referência espectrométricas do NIST.

O solvente 4-metil 2-pentanona (metil isobutil cetona – MIBK – grau analítico – marca Nuclear) foi utilizado na determinação dos metais em baixa concentração. O solvente extraiu o ferro III na forma de cloro complexo, que passou para a fase orgânica, enquanto que os elementos Zn, Cu, Cr, Pb, Ni e V permaneceram na fase aquosa onde foram determinados por: espectrofotometria de absorção atômica com chama (Zn) e por espectrometria de emissão atômica por plasma de argônio induzido (Cu, Cr, Pb, Ni e V).

4.3 MÉTODO DE CÁLCULO

4.3.1 Teste de homogeneidade

Existem métodos estatísticos que são usadas para a avaliação da suficiente homogeneidade do lote produzido (IAMASHITA, 1999; ZUCCHINI, 2003). O método aplicado foi a Análise de Variância (ANAVA ou ANOVA em inglês) (FARRANT, 1997; BARROS NETO; ESCARMINIO; BRUNS, 2002). Esta é uma técnica para teste de médias, na qual as variabilidades associadas a determinadas fontes podem ser isoladas e estimadas.

Teste de Hipótese:

Hipótese nula H_0 : Não há diferença entre os frascos.

Hipótese alternativa H_1 : Há diferença entre os frascos.

Tabela 1 - Organização dos dados para teste de homogeneidade

		SUB-AMOSTRAS						Média dos frascos	Média geral
		1	2	...	j	...	n		
Frascos	1	X_{11}	X_{12}	...	X_{1j}	...	X_{1n}	$\bar{x}_1$	= $\bar{x}$
	2	X_{21}	X_{22}	...	X_{2j}	...	X_{2n}	$\bar{x}_2$	
	:	:	:	:	:	:	:	:	
	i	X_{i1}	X_{i2}	...	X_{ij}	...	X_{in}	$\bar{x}_i$	
	:	:	:	:	:	:	:	:	
	k	X_{k1}	X_{k2}	...	X_{kj}	...	X_{kn}	$\bar{x}_k$	

$$SQD = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad (1)$$

$$SQE = n \sum_{i=1}^k (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad (2)$$

$$SQT = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x})^2 \quad (3)$$

Onde: SQE = Soma de quadrados entre frascos;

SQD = Soma de quadrados dentro dos frascos;

SQT = Soma de quadrados total;

n = número de sub-amostras;

k = número de frascos;

X_{kn} = média de duplicata, do frasco k sub-amostra n.

Tabela 2 - Quadro da Análise de Variância

Fonte da variação	Soma de Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio	F calculado	F crítico, α
Entre Frascos	SQE	$k - 1$	$MQE = SQE/(k-1)$	$F = MQE/MQD$	$F_{k-1, k(n-1), \alpha}$
Dentro dos Frascos	SQD	$k(n - 1)$	$MQD = SQD/k(n-1)$		
Total	SQT	$nk - 1$			

F crítico é encontrado na tabela de distribuição F de Snedecor ($\alpha = 0,05$).

Se ***F calculado*** < ***F crítico***:

Devemos aceitar a hipótese nula H_0 de que não há diferença entre os frascos, neste nível de significância, e o material é considerado homogêneo.

4.3.2 Testes estatísticos para valores dispersos

Os testes usados para encontrar os valores dispersos (outliers) entre os resultados dos laboratórios, obtidos no programa interlaboratorial (PI), foram: teste de Cochran e de Grubbs.

Teste de Cochran (ISO 5725-2:94)

Compara a maior variância com as outras variâncias dos resultados dos laboratórios, que devem ser calculadas com o mesmo número de repetições. Teste unilateral, ou seja, verifica-se somente valores altos.

Aplicação do teste:

1) Calcula-se a soma de todas as variâncias.

$$\sum s_i^2 \quad (4)$$

2) Relaciona-se a maior variância (dos laboratórios) com a soma (Coeficiente de Cochran):

$$C_{calculado} = \frac{s_{máx}^2}{\sum s_i^2} \quad (5)$$

3) Compara-se o valor calculado $C_{calculado}$ com o valor tabelado (crítico) $C_{crítico}$ na Tabela de Cochran (5%) - Tabela 3.

4) Toma-se a seguinte decisão:

- $C_{calculado} \leq C_{crítico} \text{ 5\%} \quad \Rightarrow \text{aceita-se o valor}$

Na análise de dados deste programa aceitou-se apenas o resultado com valor menor ou igual a $C_{crítico} \text{ 5\%}$, considerando 6 repetições. O que apresentou valor maior foi considerado como disperso (outlier). Nos casos em que houve rejeição,

excluiu-se o resultado disperso e repetiu-se o teste com o conjunto de dados restantes. Ver APÊNDICE A.

Tabela 3 - Valores críticos para o teste de Cochran (6 repetições)

Número de laboratórios	Valor Crítico (5%)
2	0,877
3	0,707
4	0,590
5	0,506
6	0,445
7	0,397
8	0,360
9	0,329
10	0,303
11	0,281
12	0,262
13	0,243
14	0,232
15	0,220

Aos resultados que são aceitos no teste de Cochran são aplicados os testes de Grubbs.

Testes de Grubbs (ISO 5725-2: 94): compara as médias dos laboratórios.

Aplicação do teste para um valor disperso:

1) Dispõem-se os resultados em ordem crescente:

$i = 1, 2, \dots, p$

2) Calculam-se os seguintes coeficientes para o teste de Grubbs, G_1 e G_p

$$G_p = \left(x_p - \bar{x} \right) / s \quad (6)$$

$$G_1 = \left(\bar{x} - x_1 \right) / s \quad (7)$$

onde: X_p = maior média de laboratório;

X_1 = menor média;

$\bar{x}$ = média das médias dos laboratórios;

s = desvio padrão.

3) Comparam-se os valores calculados $G_{\text{calculado}}$ com o valor tabelado $G_{\text{crítico}}$ da Tabela de Grubbs (5%) – Tabela 4.

Se $G_{\text{calculado}} < G_{\text{crítico}}$: aceita-se o valor, senão rejeita-se.

4) Em caso de rejeição, exclui-se o resultado do laboratório e recalcula-se com os demais dados. Ver APÊNDICE A.

Aos resultados que foram aceitos no teste de Grubbs para um valor disperso aplicam-se o teste para dois valores.

Aplicação do teste para dois valores dispersos:

1) Dispõem-se os resultados em ordem crescente

2) Calcula-se o coeficiente de Grubbs para verificar se os dois maiores valores são dispersos:

$$G = s_{p-1,p}^2 / s_0^2 \quad (8)$$

onde:

s_0^2 = diferença quadrática no conjunto com todos os valores

$$s_0^2 = \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2 \quad (9)$$

$s_{p-1,p}^2$ = diferença quadrática no conjunto, sem os dois maiores valores

$$s_{p-1,p}^2 = \sum_{i=1}^{p-2} (x_i - \bar{x}_{p-1,p})^2 \quad (10)$$

$\bar{x}_{p-1,p}$ = média dos resultados sem os dois maiores valores

3) Calcula-se o coeficiente de Grubbs para verificar se os dois menores valores são dispersos:

$$G = s_{1,2}^2 / s_0^2 \quad (11)$$

onde:

$s_{1,2}^2$ = diferença quadrática no conjunto, sem os dois menores valores

$$s_{1,2}^2 = \sum_{i=3}^p (x_i - \bar{x}_{1,2})^2 \quad (12)$$

—
 $\bar{x}_{1,2}$ = média dos resultados sem os dois menores valores

4) Comparam-se os valores calculados $G_{calculado}$ com o valor tabelado

$G_{crítico}$ da Tabela de Grubbs (5%) – Tabela 4.

Se $G_{calculado} > G_{crítico}$: aceitam-se os valores, senão rejeitam-se.

Tabela 4 - Valores críticos para teste de Grubbs

Número de laboratórios	Valor Crítico (5%) – um disperso	Valor Crítico (5%) – dois dispersos
3	1,155	-
4	1,481	0,0002
5	1,715	0,0090
6	1,887	0,0349
7	2,020	0,0708
8	2,126	0,1101
9	2,215	0,1492
10	2,290	0,1864
11	2,355	0,2213
12	2,412	0,2537
13	2,462	0,2836
14	2,507	0,3112
15	2,549	0,3367

4.3.3 Cálculo do valor certificado, da incerteza e confirmação da homogeneidade

O valor certificado do componente e a sua incerteza são calculados a partir dos dados obtidos na finalização do programa interlaboratorial (após exclusão dos dispersos). Os resultados analíticos devem seguir uma distribuição de frequência uni-modal e o valor certificado calculado com as médias dos laboratórios, sendo portanto, um valor de consenso.

O envio de duas sub-amostras para os laboratórios realizarem as determinações permite utilizar o projeto de experimento com dois fatores. Assim é possível calcular a incerteza do valor certificado e confirmar a homogeneidade através da análise de variância (ANOVA) fator duplo (ISO Guide 35, 1989). O diagrama experimental é ilustrado esquematicamente na Figura 2.

Figura 2 - Diagrama experimental do programa interlaboratorial

Os resultados podem ser expressos pela equação:

$$x_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (13)$$

onde:

x_{ijk} = k -ésimo resultado da sub-amostra j informado pelo laboratório i ;

μ = grande média = média das médias (valor de consenso);

α_i = erro devido ao laboratório i ;

β_{ij} = erro devido a j -ésima sub-amostra no laboratório i ;

ε_{ijk} = erro de medição

Parâmetros a serem estimados:

σ_L^2 = a variância do erro entre laboratórios (α_i);

σ_U^2 = a variância devido à heterogeneidade entre sub-amostras (β_{ij});

σ_w^2 = a variância devido ao erro de medição dentro do laboratório (ε_{ijk}).

Cálculos da ANOVA com dois fatores:

$$\bar{x}_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_{ijk} \quad (14) \quad \bar{x}_i = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^q \bar{x}_{ij} \quad (15) \quad \bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{x}_i \quad (16)$$

onde:

$\bar{x}_{ij}$ = média da sub-amostra j obtida pelo laboratório i ;

$\bar{x}_i$ = média do laboratório i ;

$\bar{x}$ = média das médias dos laboratórios;

p = número de laboratórios participantes;

q = número de sub-amostras por laboratório;

n = número de determinações em replicata por sub-amostra.

A soma de quadrados SS_1 , SS_2 e SS_3 são calculadas pelas seguintes equações:

$$SS_1 = qn \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad (17)$$

$$SS_2 = n \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad (18)$$

$$SS_3 = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q \sum_{k=1}^n (x_{ijk} - \bar{x}_{ij})^2 \quad (19)$$

onde:

SS_1 = Soma de quadrados entre laboratórios;

SS_2 = Soma de quadrados entre sub-amostras;

SS_3 = Soma de quadrados devido a erro de medição.

Tabela 5 - Quadro da Análise de Variância fator duplo

<i>Fonte da variação</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>Quadrado Médio esperado</i>
Entre laboratórios	SS_1	$p-1$	$MS_1 = SS_1/p-1$	$\sigma_w^2 + n\sigma_U^2 + qn\sigma_L^2$
Entre sub-amostras	SS_2	$p(q-1)$	$MS_2 = SS_2/p(q-1)$	$\sigma_w^2 + n\sigma_U^2$
Erro de medição	SS_3	$pq(n-1)$	$MS_3 = SS_3/pq(n-1)$	σ_w^2

Os parâmetros são estimados pelas seguintes equações:

$$\mu = \bar{x} \quad (20)$$

$$\sigma_L^2 = (MS_1 - MS_2) / qn \quad (21)$$

$$\sigma_U^2 = (MS_2 - MS_3) / n \quad (22)$$

$$\sigma_w^2 = MS_3 \quad (23)$$

A variância do valor de consenso $\bar{x}$ é estimada por:

$$V(\bar{x}) = \frac{MS_1}{pqn} \quad (24)$$

Com a variância do valor de consenso calcula-se, para cada componente, a incerteza do valor certificado e os limites dos intervalos de confiança utilizando a distribuição t de Student com 95% de confiança (bilateral).

$$\text{Incerteza do valor certificado} = \pm t_{(0,025; p-1)} (V(\bar{x}))^{1/2} \quad (25)$$

Calcula-se também o desvio padrão intralaboratorial (σ_w) e interlaboratórios (σ_L) a partir das variâncias dentro do laboratório e entre laboratórios.

A confirmação da homogeneidade com os resultados do programa interlaboratorial é realizada através do teste F com os dados da análise de variância fator duplo. O valor de F é calculado pela razão entre os quadrados médios das subamostras e do erro de medição, e comparado com o valor de F crítico com $p(q-1)$ e $pq(n-1)$ graus de liberdade ($\alpha = 0,05$).

$$F_{\text{calculado}} = MS_2 / MS_3 \quad (26)$$

Se $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$:

Devemos aceitar a hipótese nula H_0 de que não há diferença entre as subamostras, neste nível de significância, e o material é considerado homogêneo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. OBTENÇÃO DO MATERIAL

O minério de ferro (pelotizado) foi fornecido pela Companhia Vale do Rio Doce – Unidade de pelotização de Vitória/ES. Foram 110 kg de material com a indicação: “Pelotas de minério de ferro britada – CVRD”. O fornecedor informou a composição química do material conforme Tabela 6.

Tabela 6 - Composição informada pelo fornecedor do minério

Componente	%
Fe _{total}	65,24
SiO ₂	2,73
Al ₂ O ₃	0,45
TiO ₂	0,059
CaO	3,15
MgO	0,038
P	0,025
MnO	0,088

5.2 ANÁLISE DA MATÉRIA-PRIMA

Foram realizadas análises do material recebido para avaliação qualitativa por fluorescência de raios X.

- Preponderante: Fe
- Pequenas proporções: Si, Ca
- Traços: Al, Mn, P, Ti, Sr, K, S

Também foi realizada análise qualitativa por difratometria de raios X (equipamento Rigaku):

- Óxido básico de ferro III – hematita (Fe₂O₃)
- Óxido de silício – quartzo-alfa

Com estes resultados podemos perceber qual o tipo de mineral de ferro está presente (hematita). Por ser material pelotizado o cálcio aparece na análise como

em pequena proporção e não como traços, devido a sua incorporação durante o processo de pelletização.

5.3. MOAGEM E PENEIRAMENTO

Foram moídos 96,1 kg de material em um moinho vibratório com partes moedoras em Aço-cromo. A quantidade de material em cada utilização do moinho foi de 60 g e o tempo de moagem em torno de 3 a 5 minutos.

O peneiramento foi realizado utilizando equipamento vibrador de peneiras. As peneiras eram de tela de latão (abertura de 0,074 mm ou 200 mesh). Obtiveram-se 75 kg de material passante na peneira, com descarte da fração acima da mesma (cerca de 21,1 kg).

5.4. HOMOGENEIZAÇÃO DO MATERIAL MOÍDO

Homogeneidade é a condição de uniformidade de estrutura ou composição com respeito a uma ou mais propriedades especificadas.

Um material de referência é dito homogêneo com respeito a uma determinada propriedade, se o valor da propriedade, determinado por ensaios em amostras de tamanho determinado, se encontra dentro dos limites de incerteza considerados satisfatórios. (FEARN, 2001; LISINGER et al., 2001)

A homogeneização do material foi feita de forma manual em filme plástico (chamado de homogeneização em membrana). Este método é aplicado em materiais de granulometria fina (no caso, abaixo de 200 mesh). É necessário um filme plástico liso, com forma quadrada e com dimensões apropriadas ao volume do material. O minério é colocado no meio do filme e um dos lados levantado e puxado em direção ao lado oposto até que o material tenha sido deslocado, promovendo um movimento giratório (evitando-se o escorregamento), como mostrado na Figura 3. Em seguida, levantando o lado oposto, o material é levado novamente para o centro do filme para que a mistura seja realizada também na direção perpendicular. Esta movimentação deve ser realizada várias vezes para se homogeneizar o material.

Figura 3 - Movimentação necessária para a homogeneização

Houve a participação de quatro pessoas, cada uma em uma ponta do plástico, utilizando máscaras e luvas, misturando o material por mais de uma hora, conforme mostra a Figura 4.

Figura 4 - Realização da homogeneização

Após a homogeneização o material foi armazenado em 7 frascos de plástico (baldes), conforme Figura 5.

Figura 5 - Armazenamento do material

Durante a transferência do material para os frascos foi realizada uma amostragem estratificada, com retirada de 3 incrementos (correspondente ao fundo, meio e superfície) de cada frasco, mostrado na Figura 6. Resultando em 21 amostras primárias com cerca de 100 g cada.

Figura 6 - Obtenção das amostras primárias

5.5 TESTE DE HOMOGENEIDADE DO LOTE DE MINÉRIO DE FERRO

Das 21 amostras primárias (100 g) foram retiradas sub-amostras (com pouco mais de 20 g cada), estas foram encaminhadas para análise por espectrometria de fluorescência de raios X.

A espectrometria de fluorescência de raios X foi escolhida para o teste de homogeneidade por não requerer a dissolução da amostra e assim evitar a perda do

analito ou risco de contaminação. Possui também uma elevada frequência para que um grande número de análises possa ser efetuado em um curto espaço de tempo.

Para a análise foram preparadas 2 pastilhas prensadas para cada sub-amostra (10g do minério para 2 g de cera Wax) e realizada a determinação de SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MnO , TiO_2 .

A curva de calibração para estas determinações utilizou os seguintes materiais de referência certificados de minérios de ferro: IPT21, IPT21A, IPT23, IPT23A, IPT27, IPT30, NIST27f e NIST29a, na forma de pastilhas prensadas (5g do minério para 1g de cera wax).

A precisão do método é o principal fator para o teste de homogeneidade, a exatidão é menos importante devido a avaliação relativa dos dados. Assim, apesar dos teores de Al_2O_3 obtidos na determinação das sub-amostras ficarem acima do esperado (0,45%), os dados obtidos foram utilizados para o teste de homogeneidade.

Os resultados obtidos utilizando a Análise por Variância para a avaliação da suficiente homogeneidade do lote produzido, estão apresentadas nas Tabelas de 7 a 21.

Tabela 7 - Resultados das determinações de Al_2O_3

Al_2O_3	SUPERFÍCIE (%)	MEIO (%)	FUNDO (%)
FRASCO 1	0,580	0,584	0,584
	0,584	0,584	0,585
FRASCO 2	0,585	0,574	0,583
	0,583	0,585	0,584
FRASCO 3	0,584	0,573	0,583
	0,583	0,576	0,585
FRASCO 4	0,583	0,585	0,584
	0,584	0,585	0,584
FRASCO 5	0,583	0,585	0,583
	0,583	0,586	0,583
FRASCO 6	0,584	0,584	0,585
	0,584	0,584	0,585
FRASCO 7	0,584	0,585	0,585
	0,585	0,582	0,587

Tabela 8 - Média dos resultados das determinações de Al_2O_3

Al_2O_3	SUPERFÍCIE média (%)	MEIO Média (%)	FUNDO média(%)
FRASCO 1	0,582	0,584	0,585
FRASCO 2	0,584	0,580	0,584
FRASCO 3	0,584	0,575	0,584
FRASCO 4	0,584	0,585	0,584
FRASCO 5	0,583	0,586	0,583
FRASCO 6	0,584	0,584	0,585
FRASCO 7	0,585	0,584	0,586

Tabela 9 - Análise de variância para Al_2O_3

<i>Fonte da variação</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F calculado</i>	<i>F crítico, 5%</i>
Entre Frascos	0,000036	6	0,0000059	1,012	2,848
Dentro dos Frascos	0,000082	14	0,0000058		
Total	0,000118	20			

Como $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$:

Devemos aceitar a hipótese nula H_0 de que não há diferença entre os frascos, neste nível de significância, e o material é considerado homogêneo.

Tabela 10 - Resultados das determinações de SiO_2

SiO_2	SUPERFÍCIE (%)	MEIO (%)	FUNDO (%)
FRASCO 1	2,595	2,718	2,652
	2,679	2,693	2,697
FRASCO 2	2,693	2,500	2,682
	2,671	2,734	2,697
FRASCO 3	2,723	2,507	2,714
	2,696	2,445	2,688
FRASCO 4	2,657	2,716	2,688
	2,685	2,695	2,714
FRASCO 5	2,633	2,704	2,669
	2,697	2,721	2,704
FRASCO 6	2,713	2,656	2,744
	2,705	2,690	2,734
FRASCO 7	2,673	2,734	2,711
	2,716	2,644	2,753

Tabela 11 - Média dos resultados das determinações de SiO₂

SiO ₂	SUPERFÍCIE média(%)	MEIO média(%)	FUNDO média(%)
FRASCO 1	2,637	2,706	2,675
FRASCO 2	2,682	2,617	2,690
FRASCO 3	2,710	2,476	2,701
FRASCO 4	2,671	2,706	2,701
FRASCO 5	2,665	2,713	2,687
FRASCO 6	2,709	2,673	2,739
FRASCO 7	2,695	2,689	2,732

Tabela 12 - Análise de variância para SiO₂

<i>Fonte da variação</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F calculado</i>	<i>F crítico, 5%</i>
Entre Frascos	0,0137	6	0,00228	0,697	2,848
Dentro dos Frascos	0,0457	14	0,00327		
Total	0,0594	20			

Como $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$:

Devemos aceitar a hipótese nula H_0 de que não há diferença entre os frascos, neste nível de significância, e o material é considerado homogêneo.

Tabela 13 - Resultados das determinações de CaO

CaO	SUPERFÍCIE (%)	MEIO (%)	FUNDO (%)
FRASCO 1	3,225	3,302	3,265
	3,279	3,283	3,305
FRASCO 2	3,276	3,085	3,251
	3,288	3,301	3,291
FRASCO 3	3,296	3,426	3,305
	3,270	3,356	3,286
FRASCO 4	3,254	3,308	3,293
	3,295	3,319	3,338
FRASCO 5	3,241	3,326	3,244
	3,251	3,292	3,310
FRASCO 6	3,295	3,257	3,314
	3,265	3,302	3,290
FRASCO 7	3,268	3,297	3,314
	3,289	3,301	3,353

Tabela 14 - Média dos resultados das determinações de CaO

CaO	SUPERFÍCIE média(%)	MEIO média(%)	FUNDO média(%)
FRASCO 1	3,252	3,293	3,285
FRASCO 2	3,282	3,193	3,271
FRASCO 3	3,283	3,391	3,296
FRASCO 4	3,275	3,314	3,316
FRASCO 5	3,246	3,309	3,277
FRASCO 6	3,280	3,280	3,302
FRASCO 7	3,279	3,299	3,334

Tabela 15 - Análise de variância para CaO

<i>Fonte da variação</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F calculado</i>	<i>F crítico, 5%</i>
Entre Frascos	0,0104	6	0,00172	1,376	2,848
Dentro dos Frascos	0,0176	14	0,00125		
Total	0,0280	20			

Como $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$:

Devemos aceitar a hipótese nula H_0 de que não há diferença entre os frascos, neste nível de significância, e o material é considerado homogêneo.

Tabela 16 - Resultados das determinações de MnO

MnO	SUPERFÍCIE (%)	MEIO (%)	FUNDO (%)
FRASCO 1	0,092	0,094	0,093
	0,093	0,094	0,094
FRASCO 2	0,094	0,090	0,092
	0,095	0,094	0,093
FRASCO 3	0,095	0,098	0,094
	0,094	0,099	0,094
FRASCO 4	0,093	0,094	0,094
	0,094	0,094	0,095
FRASCO 5	0,093	0,094	0,092
	0,092	0,094	0,095
FRASCO 6	0,094	0,094	0,095
	0,093	0,094	0,094
FRASCO 7	0,093	0,094	0,095
	0,094	0,093	0,096

Tabela 17 - Média dos resultados das determinações de MnO

MnO	SUPERFÍCIE média(%)	MEIO média(%)	FUNDO média(%)
FRASCO 1	0,093	0,094	0,094
FRASCO 2	0,095	0,092	0,093
FRASCO 3	0,095	0,099	0,094
FRASCO 4	0,094	0,094	0,095
FRASCO 5	0,093	0,094	0,094
FRASCO 6	0,094	0,094	0,095
FRASCO 7	0,094	0,094	0,096

Tabela 18 - Análise de variância para MnO

<i>Fonte da variação</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F calculado</i>	<i>F crítico, 5%</i>
Entre Frascos	0,0000140	6	0,00000233	1,505	2,848
Dentro dos Frascos	0,0000217	14	0,00000155		
Total	0,0000357	20			

Como $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$:

Devemos aceitar a hipótese nula H_0 de que não há diferença entre os frascos, neste nível de significância, e o material é considerado homogêneo.

Tabela 19 - Resultados das determinações de TiO₂

TiO ₂	SUPERFÍCIE (%)	MEIO (%)	FUNDO (%)
FRASCO 1	0,058	0,060	0,061
	0,061	0,061	0,061
FRASCO 2	0,058	0,058	0,059
	0,062	0,060	0,059
FRASCO 3	0,060	0,062	0,060
	0,060	0,062	0,061
FRASCO 4	0,058	0,060	0,059
	0,061	0,061	0,061
FRASCO 5	0,060	0,060	0,058
	0,059	0,060	0,062
FRASCO 6	0,061	0,060	0,061
	0,061	0,061	0,060
FRASCO 7	0,060	0,059	0,060
	0,059	0,061	0,062

Tabela 20 - Média dos resultados das determinações de TiO_2

TiO_2	SUPERFÍCIE média(%)	MEIO média(%)	FUNDO média(%)
FRASCO 1	0,060	0,061	0,061
FRASCO 2	0,060	0,059	0,059
FRASCO 3	0,060	0,062	0,061
FRASCO 4	0,060	0,061	0,060
FRASCO 5	0,060	0,060	0,060
FRASCO 6	0,061	0,061	0,061
FRASCO 7	0,060	0,060	0,061

Tabela 21 - Análise de variância para TiO_2

<i>Fonte da variação</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F calculado</i>	<i>F crítico, 5%</i>
Entre Frascos	0,0000047	6	0,00000078	1,815	2,848
Dentro dos Frascos	0,0000060	14	0,00000043		
Total	0,0000107	20			

Como $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$:

Devemos aceitar a hipótese nula H_0 de que não há diferença entre os frascos, neste nível de significância, e o material é considerado homogêneo.

Pelos resultados obtidos nos testes de homogeneidade o material preparado foi considerado homogêneo e encaminhado para programa intralaboratorial (PI).

Enquanto as determinações eram executadas pelos laboratórios participantes do programa interlaboratorial, foi questionado a existência de erro aleatório nos resultados obtidos no teste de homogeneidade. Assim, os teores dos óxidos, de cada frasco, foram relacionados dois a dois e calculados os respectivos coeficientes de correlação (r), conforme Figura 7.

Figura 7 - Relação entre resultados obtidos para o teste de homogeneidade

Os gráficos que apresentam as relações: Al₂O₃ x CaO e SiO₂ x CaO mostram que uma sub-amostra apresenta um erro aleatório em relação as demais (Frasco 3 – Meio – 3M), evidenciando: ou problema de homogeneidade ou problema na determinação por fluorescência de raios X.

A Figura 8 mostra como ficam as relações entre os óxidos, após exclusão desta sub-amostra, e os respectivos coeficientes de correlação.

Figura 8 - Relação entre resultados obtidos para o teste de homogeneidade, após exclusão da sub-amostra 3M

Observou-se que após a exclusão desta sub-amostra a distribuição dos pontos ficou mais uniforme e os coeficientes de correlação ficaram todos positivos. A dúvida sobre a origem do problema só foi resolvida após comparação dos dados obtidos por um dos laboratórios.

Durante o programa interlaboratorial, os componentes desta sub-amostra foram analisados em comparação com outra (7M), pelo laboratório de nº 8, também pela técnica de fluorescência de raios X (na forma de pastilha fundida) e foi constatado que não apresentaram diferenças significativas – Tabela 22.

Concluiu-se que ocorreu algum problema durante a preparação das pastilhas prensadas desta sub-amostra para a análise por fluorescência de raios X.

Tabela 22 - Resultados do laboratório nº 8, para as sub-amostras 3M e 7M do PI

Componente	3M (%)			Média	Desvio padrão	7M (%)			Média	Desvio padrão
	1	2	3			1	2	3		
Al ₂ O ₃	0,453	0,461	0,465	0,46	0,006	0,455	0,464	0,459	0,46	0,005
SiO ₂	2,76	2,77	2,79	2,77	0,015	2,76	2,77	2,77	2,77	0,004
CaO	3,29	3,32	3,31	3,30	0,01	3,28	3,31	3,30	3,30	0,01
MnO	0,091	0,090	0,091	0,090	0,0001	0,090	0,091	0,090	0,091	0,0002
TiO ₂	0,055	0,058	0,056	0,056	0,001	0,056	0,058	0,058	0,057	0,001

5.6 PROGRAMA INTERLABORATORIAL

Programa Interlaboratorial é uma série de medições de uma ou mais propriedades, realizadas independentemente, por um grupo de laboratórios, em amostras de um material, com as possíveis finalidades (ISO Guia 43-1): compatibilização entre resultados, avaliação de métodos de ensaio, avaliação de desempenho de laboratórios e como neste caso para certificação de materiais de referência. (CHUI; BISPO; IAMASHITA, 2002)

Participaram desta certificação 13 laboratórios:

- Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT – Rio de Janeiro, RJ;
- Companhia Vale do Rio Doce – Laboratório de Alegria – Mariana, MG;
- Companhia Vale do Rio Doce – Laboratório de Carajás – Parauapebas, PA;
- Companhia Vale do Rio Doce – Laboratório do Centro de Desenvolvimento Mineral – Santa Luzia, MG;
- Companhia Vale do Rio Doce – Laboratório de Gongo Soco – Barão de Cocais, MG;
- Companhia Vale do Rio Doce – Laboratório de Itabira – Itabira, MG;
- Companhia Vale do Rio Doce – Laboratório do Complexo Água Limpa – Rio Piracicaba, MG;
- Companhia Vale do Rio Doce – Departamento de Pelotização – Gerência de Laboratórios e Plantas Piloto – Vitória, ES;
- Companhia Vale do Rio Doce – Laboratório de São Luís – São Luís, MA;
- Companhia Vale do Rio Doce – Laboratório de Timbopeba – Mariana, MG;
- Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. – IPT – São Paulo, SP;
- Minas da Serra Geral S.A. – Itabirito, MG.

Foram encaminhadas 2 sub-amostras (40g cada), retiradas das 21 amostras primárias obtidas na amostragem estratificada (com granulometria menor que 0,075mm), para cada um dos laboratórios. Também foram enviadas recomendações e planilha para lançamentos dos dados. Os componentes/elementos solicitados para análise, no material seco a 110°C, foram os seguintes: Fe_{total}, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, P, S, MnO, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V. O minério de ferro (pelotizado) recebeu a designação de IPT123 para o envio aos participantes.

As sub-amostras receberam um número, que corresponde ao número do frasco de armazenagem, e uma letra que corresponde à amostragem estratificada (S-superfície, M-meio e F-fundo). As amostras encaminhadas estão na Tabela 23.

Tabela 23 - Sub-amostras enviadas aos laboratórios (40g cada)

Laboratórios	Sub-amostras	
1	3F	5S
2	1F	6S
3	2S	6M
4	1M	5F
5	3S	4M
6	1S	2F
7	4S	5M
8	3M	7M
9	3F	5S
10	1M	2S
11	4M	1F
12	2M	4F
13	1S	5M

Recomendações enviadas aos laboratórios:

- a) Na certificação de materiais de referência devem ser, preferencialmente, usados métodos analíticos internacionalmente reconhecidos como métodos de referência, os quais são os mais apropriados para a obtenção de padrões de alta qualidade metrológica.
- b) Determinar os seguintes componentes/elementos, no material seco a 110°C: Fe_{total}, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, P, S, MnO, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, em duas sub-amostras (material com granulometria menor que 0,075mm).
- c) Aplicar, simultaneamente, o seguinte procedimento:
 - Efetuar 3 (três) determinações em cada sub-amostra (frasco enviado), para cada componente/elemento;
 - Executar 2 (duas) provas em branco, as quais devem conter todos os reagentes utilizados no ensaio e considerar o valor médio obtido no cálculo do resultado final;

- Realizar 2 (duas) determinações para cada elemento com um material de referência certificado similar com o propósito de verificar a exatidão da análise (rastreadabilidade e validação do método).
- d) Avaliar os resultados obtidos na análise química da seguinte maneira:
- Calcular o valor médio ($\bar{x}$) e desvio padrão (s) para as 6 determinações (três de cada sub-amostra). O desvio padrão indica a dispersão dos resultados de cada laboratório. O valor aceitável para o desvio depende da avaliação feita pelos participantes do Programa Interlaboratorial, durante a reunião para a discussão dos resultados.
- e) Enviar ao Coordenador do programa, os resultados individuais obtidos para cada componente/elemento, na planilha enviada, indicando o método analítico empregado. Acrescentar ainda, os nomes dos colaboradores e a razão social da empresa para fins de citação no Certificado de Material de Referência.”

Para análise de minério de ferro existem vários procedimentos normalizados: são 41 normas ISO para vários elementos com diferentes técnicas (espectrofotometria de absorção atômica com chama, espectrofotometria no UV-Visível, espectrometria de fluorescência de raios X, volumetria, gravimetria e espectrometria de emissão com plasma induzido) e 18 normas ABNT entre especificações, ensaios físicos e determinações químicas.

Os laboratórios possuem também procedimentos internos, no caso do IPT foi utilizado: Técnicas & Métodos 9 - Métodos para Análise Química para Minérios de Ferro - Publicação IPT nº1173. (IPT, 1980)

5.7 ANÁLISE DOS DADOS DO PROGRAMA

Após um prazo de três meses foram recebidos e tabelados os dados enviados pelos laboratórios (ANEXO A). Nas Tabelas 24 e 25 estão apresentadas as médias dos resultados obtidos pelos laboratórios.

Como determinados componentes/elementos dependiam da capacidade analítica do laboratório, alguns elementos não foram analisados por todos os laboratórios, enquanto outros foram determinados por mais de uma técnica analítica.

Tabela 24 - Resultado das médias dos laboratórios (cada valor é média de seis resultados)

Laboratórios	Fe _{total} %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P %	S %	MnO %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %
1	65,43 65,18	2,75 2,85	0,45 0,42			0,0051	0,092	3,52 3,26	0,050		0,0108
2	65,10	2,77 2,83	0,47	0,055	0,026 0,029	0,0100	0,094	3,28	0,041		
3	65,08	2,77	0,49	0,051	0,027		0,097	3,39	0,040		
4	65,21	2,73	0,46	0,055	0,024	0,0051	0,092	3,33	0,043	0,0030	0,0125
5	65,02	2,75	0,46	0,064	0,027	0,0031	0,103	3,34	0,043		
6	65,22	2,63	0,44	0,057	0,025	0,0036	0,103	3,37	0,044	0,0053	0,0115
7	65,10	2,77	0,47	0,057	0,026		0,096	3,16	0,041		
8	65,11	2,77	0,46	0,057	0,026	0,0026	0,091	3,30	0,036	0,0060	0,0137
9	64,88	2,81	0,46	0,054	0,027		0,095	3,39	0,049	0,0047	0,0126
10	65,09	2,78	0,46	0,053	0,026		0,095	3,33	0,041		
11	65,16	2,76	0,44	0,062	0,033	0,0026	0,098	3,27	0,044	0,0220	0,0131
12	65,01	2,77	0,44	0,056 0,053	0,025	0,0049	0,094 0,095	3,28 3,27	0,038 0,042	0,0048	0,0105
13	65,12	2,89	0,51	0,050	0,025		0,091				
MÉDIA (%)	65,12	2,77	0,46	0,055	0,027	0,0046	0,095	3,32	0,042	0,0076	0,0121
DESVIO (%)	0,12	0,06	0,02	0,004	0,002	0,0024	0,004	0,08	0,004	0,0071	0,0012
CV (%)	0,2	2,1	4,9	7,1	8,6	51,9	4,0	2,5	9,0	93,3	9,9

OBS: Alguns laboratórios determinaram os componentes por mais de uma técnica analítica (ver ANEXO A)

Tabela 25 - Resultado das médias dos laboratórios (continuação)

Laboratórios	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Pb mg/kg	Ni mg/kg	V mg/kg
1	12	10		65			
2	24	7	5	57	17	16	55
3							
4	29	19	11	46	29	7	
5							
6							
7	7	12	7	54	113		
8	19	11	33	34	17	20	
9	35	11	14		22	10	
10							
11	36	12	13	64	15	16	
12	13	10 11	31	63 57	49 43	14	
13							
MÉDIA (%)	22	12	16	55	38	14	55
DESVIO (%)	11	3	11	10	33	5	
CV (%)	49,9	28,4	67,7	19,1	86,2	33,7	

OBS: Alguns laboratórios determinaram os componentes por mais de uma técnica analítica (ver ANEXO A)

Para a análise dos dados do programa e avaliação estatística, foram aplicados os testes estatísticos para encontrar os valores dispersos (outliers): teste de Cochran e teste de Grubbs (APÊNDICE A). Após exclusão, foram recalculados: a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação, com os valores aceitos. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 26 e 27.

Tabela 26 - Resultados após exclusão dos dispersos pelos testes estatísticos: Cochran (C) e de Grubbs (G), e indicação da ordem de exclusão

Laboratórios	Fe _{total} %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P %	S %	MnO %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %
1	G(3°) C(1°)	2,75 2,85	C(2°) C(1°)			C(1°)	0,092	3,52 3,26	C(1°)		0,0108
2	65,10	2,77 2,83	0,47	0,055	0,026 0,029	G(4°)	0,094	3,28	0,041		
3	65,08	2,77	C(3°)	C(3°)	0,027		C(1°)	3,39	C(3°)		
4	C(2°)	2,73	0,46	0,055	0,024	C(2°)	0,092	3,33	0,043	0,0030	0,0125
5	65,02	C(2°)	0,46	C(1°)	0,027	0,0031	0,103	3,34	0,043		
6	65,22	C(3°)	0,44	0,057	0,025	0,0036	0,103	3,37	0,044	0,0053	0,0115
7	65,10	2,77	0,47	0,057	0,026		0,096	3,16	0,041		
8	65,11	2,77	0,46	0,057	0,026	0,0026	0,091	3,30	0,036	0,0060	0,0137
9	64,88	2,81	0,46	0,054	0,027		C(3°)	C(1°)	0,049	0,0047	C(1°)
10	65,09	2,78	0,46	0,053	0,026		0,095	3,33	0,041		
11	65,16	2,76	0,44	0,062	G(2°)	0,0026	0,098	3,27	0,044	G(1°)	0,0131
12	65,01	2,77	0,44	0,056 0,053	C(1°)	C(3°)	0,094 0,095	3,28 C(2°)	C(4°) C(2°)	0,0048	0,0105
13	65,12	C(1°)	G(4°)	C(2°)	0,025		C(2°)				
MÉDIA (%)	65,08	2,78	0,46	0,056	0,026	0,0030	0,096	3,32	0,042	0,0048	0,0120
DESVIO (%)	0,09	0,03	0,01	0,003	0,001	0,0005	0,004	0,09	0,003	0,0011	0,0013
CV (%)	0,1	1,2	2,4	4,7	4,5	15,3	4,2	2,6	8,1	23,0	10,7

Tabela 27 - Resultados após exclusão dos dispersos pelos testes estatísticos: Cochran (C) e de Grubbs (G), e indicação da ordem (continuação)

Laboratórios	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Pb mg/kg	Ni mg/kg	V mg/kg
1	12	10		65			
2	C(2°)	7	5	57	17	16	55
3							
4	C(1°)	C(1°)	C(3°)	C(1°)	29	C(1°)	
5							
6							
7	7	12	7	54	C(1°)		
8	19	11	C(1°)	G(2°)	17	C(3°)	
9	35	11	C(2°)		22	10	
10							
11	36	12	13	64	15	C(2°)	
12	13	10 11	31	63 57	49 43	14	
13							
MÉDIA (%)	20	11	14	60	27	13	55
DESVIO (%)	12	2	12	5	14	3	
CV (%)	60,8	16,3	83,0	7,6	49,5	22,9	

O coeficiente de variação, conforme calculado, indica a variabilidade dos resultados obtidos por diferentes laboratórios no programa interlaboratorial. Este valor de coeficiente de variação aumenta de forma exponencial, conforme a concentração do elemento diminui. (HORWITZ, 1982) (THOMPSON, 2000).

Observando-se os coeficiente de variação (CV) apresentados nas Tabelas de 24 a 27, após a retirada dos resultados dispersos, o CV de quase todos os componentes diminui. Para o Zn e Co o valor do CV aumenta após a exclusão.

A aplicação apenas dos testes estatísticos não conclui o trabalho, mas indica a necessidade de discussão dos resultados com os participantes do programa interlaboratorial.

5.8 REUNIÃO COM OS PARTICIPANTES DO PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os laboratórios participantes enviaram representantes para uma reunião que se realizou em São Paulo - SP no IPT. Foram apresentados e discutidos: os valores excluídos pelos testes estatísticos e as técnicas analíticas empregadas, elemento por elemento. Durante a reunião foram levantadas as necessidades de repetição das análises. Ver no APÊNDICE A: a ata desta reunião e as tabelas distribuídas.

As repetições ocorrem devido a: contaminações; falta de treinamento do analista, problemas de calibração e método analítico.

Alguns laboratórios se propuseram a analisar componentes a mais e o elemento bário foi sugerido e aceito como adicional na certificação. Os laboratórios e as necessidades das repetições estão na Tabela 28.

Tabela 28 - Repetições solicitadas aos laboratórios do PI

Laboratórios	Componentes a repetir/analisar
1	Fe, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , P, S, MgO, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba.
2	S, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba.
3	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , MnO, MgO.
4	Fe, S, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba.
5	SiO ₂ , TiO ₂ , S.
6	SiO ₂ , S, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba.
7	CaO, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba.
8	S, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba.
9	MnO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba
10	Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba
11	P, S, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba
12	P, S, CaO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba
13	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , MnO

5.9 REPETIÇÕES DE ANÁLISES QUÍMICAS E REAVALIAÇÃO DOS DADOS

Após a reunião, as determinações realizadas para os elementos em concentração de traços (mg/kg) foram reavaliadas pelo laboratório do IPT.

Na fase inicial foram realizados: o ataque ácido e determinação por espectrofotometria de absorção atômica com chama e espectrometria de emissão com plasma induzido, com utilização de curvas de calibração matrizadas.

Na fase de repetição foram realizados: extração do ferro com solvente orgânico (metil-isobutil-cetona – MIBK) e determinação dos elementos traço na fase aquosa. E para controle do resultado analítico foi analisado também o SARM 11-minério de ferro.

Desenvolvimento do Método para o Trabalho:

Devido ao pequeno número de laboratórios que determinaram o elemento Pb, foi maior o cuidado com a determinação deste elemento.

A análise de Pb por espectrometria de emissão com plasma induzido foi realizada após dissolução da amostra baseada na norma ISO 13311 - Iron ores – determination of lead content flame atomic absorption spectrometric method.

O procedimento realizado com 2,0000 g (porção teste) da amostra seca a 105°C (%H₂O = 0,06 %) foi:

- a) Solubilizar com 50 mL de HCl e aquecimento (105°C),
- b) Adicionar 5 mL de HNO₃ conc. e 0,5 mL de H₂SO₄ 1:1 – aquecer por 1 hora,
- c) Adicionar 1 mL de HF e aquecer quase a secura,
- d) Esfriar e adicionar 20 mL de HCl 1:1 quente,
- e) Filtrar (médio) e lavar com HCl 5:95 e com água,
- f) Evaporar filtrado até 5 mL,
- g) Adicionar 20 mL de HCl 10:6,
- h) Extrair o Fe com metil-isobutil cetona em funil de separação (agitar por 2 minutos),
- i) Recolher a fase aquosa em béquer e lavar a fase orgânica com 10 mL de HCl 1:1,
- j) Juntar as fases aquosas, adicionar 5 mL de HNO₃ conc. e evaporar (90°C) a solução até 5 mL,
- l) Tratar o resíduo: queimar papel, calcinar a 600°C, esfriar, adicionar 10 gotas de H₂SO₄ 1:1 e 5 mL de HF. Fundir com 0,3 g de carbonato de sódio e 0,2 g de tetraborato de lítio. Dissolver com 10 mL de HCl 1:1.
- m) Juntar a solução do tratamento de resíduo com a obtida da fase aquosa.
- n) Transferir para balão de 50 mL e completar o volume com água.
- o) Preparar curva de calibração em meio HCl
- p) Determinação em ICP-OES, comprimento de onda de 220,353 nm por espectrometria de emissão atômica no IQUSP.

Os resultados obtidos estão na Figura 9 e mostram uma boa recuperação de Pb no SARM11.

Amostras	IPT 123						SARM 11	
Resultados (mg/kg)	12	9	13	11	13	11	20	21
Médias (mg/kg)	11						21	
Valor certif. (mg/kg)	15 ± 5						18 (16 a 19)	

Figura 9 - Resultados de Pb por ICP-OES nas sub-amostras do IPT 123 e SARM-11

Os resultados para os elementos Zn, Cu, Cr, Ni e V que também foram determinados após extração do ferro estão no ANEXO A, Laboratório 12 – Repetição.

Os demais laboratórios repetiram as análises e encaminharam os novos resultados (cerca de três meses após a reunião). Apenas o laboratório 10 não enviou resultados de repetição de análises. Os resultados das repetições estão no ANEXO A.

Foram refeitos os testes estatísticos para verificação de dispersos. Os resultados foram avaliados considerando também os métodos e o nível da propriedade. Os resultados considerados finais para os cálculos dos valores certificados dos componentes do minério de ferro (IPT 123), após exclusão dos dispersos (espaços preenchidos em cinza), estão nas Tabelas 29 e 30.

Tabela 29 - Resultados finais do PI, utilizados para os cálculos dos valores certificados

Laboratórios	Fe _{total} %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P %	S %	MnO %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %
1	65,07	2,75				0,0032	0,092	3,26 3,26	0,040		0,0112
2	65,10	2,77 2,79	0,47	0,055	0,026 0,029		0,094	3,28	0,043		
3	65,08	2,76	0,48	0,060	0,027		0,086	3,39	0,049		
4	64,95	2,73	0,46	0,055	0,024	0,0041	0,092	3,33	0,043		0,0153
5	65,02	2,75	0,46	0,054	0,027	0,0027	0,103	3,34	0,043	0,0105	0,0132
6	65,22	2,75	0,44	0,057	0,025	0,0024	0,103	3,37	0,044	0,0108	0,0136
7	65,10	2,77	0,47	0,057	0,026		0,096	3,31	0,041		
8	65,11	2,77	0,46	0,057	0,026	0,0036	0,091	3,30	0,036	0,0041	0,0114
9	64,88	2,81	0,46	0,054	0,027		0,091	3,24	0,049		0,0135
10	65,09	2,78	0,46	0,053	0,027		0,095	3,33	0,041		
11	65,16	2,76	0,44	0,062		0,0015	0,098	3,27	0,044	0,0210	
12	65,01	2,77	0,44	0,056 0,053	0,026	0,0044	0,094 0,095	3,28 3,35	0,041 0,042	0,0046	0,0107
13	65,12	2,73 2,76	0,47	0,054	0,025		0,092				
MÉDIA (%)	65,07	2,76	0,46	0,056	0,026	0,0031	0,094	3,31	0,043	0,010	0,013
DESVIO (%)	0,09	0,02	0,01	0,003	0,001	0,0010	0,004	0,05	0,004	0,007	0,002
CV (%)	0,1	0,7	2,6	4,8	4,3	33,1	4,7	1,4	8,2	66,7	13,0

Tabela 30 - Resultados finais do PI (continuação)

Laboratórios	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Pb mg/kg	Ni mg/kg	V mg/kg	Ba mg/kg
1	12	12		59		10		
2	14	9	4				54	
3	17			50				
4			18	43		18	45	49
5	11	9	13	56	18	9		18
6	11	8	13	56	18	9		19
7	7	12	7	54				
8	16	11	11	67	18	16	48	
9		15	18	60		23	41	40
10								
11		8		50	10		49	55
12	15	10 10	8	63 57	11	15 14	54	41
13								
MÉDIA (%)	13	10	12	56	15	14	49	37
DESVIO (%)	3	2	5	7	4	5	5	15
CV (%)	25,7	21,0	43,8	11,8	26,9	33,3	10,4	41,5

Para a obtenção destes resultados os laboratórios utilizaram uma quantidade de material – porção teste – em cada determinação. Esta porção teste foi informada pelos laboratórios e servem de parâmetro para indicar a massa a ser utilizada pelos usuários do material de referência. Na Tabela 31 temos as massas que foram utilizadas nas análises realizadas pelos laboratórios participante do PI, a massa média e a menor massa empregada na determinação.

Tabela 31 - Massas utilizadas na análise do minério de ferro (IPT 123) no PI

Componentes	Fe _t (g)	SiO ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (g)	TiO ₂ (g)	P (g)	S (g)	MnO (g)	CaO (g)	MgO (g)	Na ₂ O (g)	K ₂ O (g)	Zn (g)	Cu (g)	Co (g)	Cr (g)	Pb (g)	Ni (g)	V (g)	Ba (g)
Lab-1	0,4	1,0				0,5	1,0	2,0 0,2	0,0		2,0	2,0	2,0		2,0		2,0		
Lab-2	0,4	1,0 0,5	0,5	0,5	0,5 0,5		0,5	0,5	0,5			5,0	5,0	5,0	5,0			5,0	5,0
Lab-3	0,4	1,7	1,7	1,7	1,7		1,7	1,7	1,7			1,7			1,7		1,7		
Lab-4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3		1,0			0,1	0,1		0,1	0,1	0,1
Lab-5	0,4	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0		2,0
Lab-6	0,4	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0		2,0
Lab-7	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5		0,5	0,5	0,5			5,0	5,0	5,0	5,0				
Lab-8	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
Lab-9	0,4	0,5	0,5	1,0	0,5		0,5	1,0	1,0		1,0		1,0	1,0	1,0		1,0	1,0	1,0
Lab-10	0,4	1,0	0,5	0,5	0,5		0,5	0,1	0,5										
Lab-11	0,4	0,1	0,1	0,1		0,3	0,1	0,1	0,1	1,0			1,0		1,0	1,0		1,0	1,0
Lab-12	0,5	1,0	1,0	1,0 1,0	0,5	0,5	1,0 1,0	0,1 1,0	0,5 1,0	1,0	1,0	2,5	1,0 2,5	1,0	1,0 2,5	2,0	2,5 1,0	2,5	2,5
Lab-13	0,4	1,0		0,5	0,5		1,0												
MÉDIA (g)	0,4	0,8	0,6	0,7	0,6	0,4	0,7	0,6	0,6	0,9	1,1	2,8	2,4	2,3	2,1	1,8	1,6	1,9	1,9
Menor massa (g)	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,5	0,5	1,7	1,0	0,1	0,1	1,0	0,1	0,1	0,1

As representações dos resultados na forma de gráficos mostram melhor a frequência de distribuição e a homogeneidade dos resultados, assim como a convergência dos resultados das análises após a reunião.

Nos gráficos apresentados nas Figuras de 10 a 14 e no APÊNDICE B, que relacionam os laboratórios com os resultados dos componentes em ordem crescente, a linha central corresponde a média dos resultados, e as duas linhas paralelas (tracejadas) correspondem a dois desvios padrão acima e abaixo desta média. As barras dos resultados são equivalentes aos desvios padrão de seis determinações para cada componente/elemento.

Nestes gráficos podemos perceber os resultados considerados dispersos no teste estatístico de Cochran, pois estes apresentam uma barra maior em relação aos demais. Do mesmo modo, os dispersos pelo teste de Grubbs são os mais afastados da média.

Figura 10 - Representação gráfica dos resultados de ferro do PI

Figura 11 - Representação gráfica dos resultados de SiO_2 do PI

Figura 12 - Representação gráfica dos resultados de Al_2O_3 do PI

Figura 13 - Representação gráfica dos resultados de Cu do PI

Figura 14 - Representação gráfica dos resultados de Pb do PI

Com os resultados finais do programa interlaboratorial foram feitas as análises de variância de fator duplo e obtidos os resultados de homogeneidade mostrados na Tabela 32.

Tabela 32 - Resultados do teste de homogeneidade com os dados do PI

Componente/ Elemento	Número de Resultados	F calculado	F crítico ($\alpha = 0,05$)	Resultado
Fe _{total}	13	2,583	1,913	Há diferença estatística
SiO ₂	15	2,445	1,836	Há diferença estatística
Al ₂ O ₃	12	1,784	1,960	Homogêneo
TiO ₂	13	1,445	1,913	Homogêneo
P	12	1,804	1,960	Homogêneo
S	7	0,187	2,359	Homogêneo
MnO	14	0,297	1,873	Homogêneo
CaO	14	0,857	1,873	Homogêneo
MgO	13	0,661	1,913	Homogêneo
Na ₂ O	5	12,630	2,711	Há diferença estatística
K ₂ O	7	2,415	2,359	Há diferença estatística
Ba	6	0,458	2,508	Homogêneo
Zn	8	0,219	2,244	Homogêneo
Cu	10	1,723	2,077	Homogêneo
Co	8	0,292	2,244	Homogêneo
Cr	11	6,579	2,014	Há diferença estatística
Pb	5	1,295	2,711	Homogêneo
Ni	8	1,438	2,244	Homogêneo
V	6	1,967	2,508	Homogêneo

Nos casos em que há diferença estatisticamente significativa entre a variação entre frascos (sub-amostras) e dentro do frasco (erro de medição), mas a magnitude da variância entre frascos (σ_U^2) é menor que a incerteza, o material pode ser considerado como suficientemente homogêneo (ISO 11459, 1997).

Como a finalidade do teste de homogeneidade entre unidades é demonstrar que a diferença entre elas é aceitável quando comparada à incerteza do valor certificado, podemos perceber que os desvios padrão entre sub-amostras (σ_U) para os componentes: Fe, SiO₂, K₂O e Cr apresentam valor menor ou igual às suas incertezas obtidas na certificação (PAUWELS, 1998) (Tabela 33). Assim, podemos considerar que o material é suficientemente homogêneo também para estes componentes.

Tabela 33 - Comparação do desvio padrão entre sub-amostras com a incerteza

Componente/ Elemento	σ_U	Incerteza do valor certificado
Fe (%)	0,04	0,1
SiO ₂ (%)	0,02	0,02
K ₂ O (%)	0,0003	0,002
Cr (mg/kg)	2	5

As novas orientações internacionais para o cálculo da incerteza associada com o valor da propriedade (ISO Guide 35, 2006) levam em consideração a incerteza da variação entre frascos e a estabilidade do material.

Os resultados obtidos pelos laboratórios foram avaliados de acordo com o procedimento apresentado no fluxograma (Figura 15) da norma ISO Guide 35 (1989) e pode-se finalizar o processo de certificação.

Figura 15 - Fluxograma de avaliação estatística dos resultados obtidos por um programa interlaboratorial para certificação de material de referência

5.10 CONCLUSÃO DO PROCESSO DE CERTIFICAÇÃO DO LOTE DE MINÉRIO DE FERRO

Foram feitos os cálculos dos valores certificados, das incertezas correspondentes, dos limites do intervalo de confiança, dos desvios padrão intralaboratório e interlaboratórios, conforme ISO Guide 35 (1989), Tabelas 34 e 35.

Foi elaborado o certificado do material de referência com as seguintes informações (ABNT ISO GUIA 31, 2004; ASTM D6362, 2003):

- Nome e endereço do órgão certificador;
- Título do documento;
- Nome do material;
- Número do material;
- Data da certificação;
- Valores certificados;
- Incertezas;
- Limites dos intervalos de confiança;
- Desvios padrão intralaboratórios e interlaboratórios;
- Instruções para uso adequado;
- Informações adicionais sobre componentes não certificados;
- Métodos analíticos empregados;
- Nome dos laboratórios participantes do PI;
- Nome dos participantes na certificação;
- Granulometria do material e temperatura de secagem;
- Fornecedor da matéria prima;
- Assinaturas e nomes dos responsáveis pela certificação.

Tabela 34 - Os resultados do processo de certificação

COMPONENTE		Fe _{total}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P	S	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Ba
		(%)										
VALOR CERTIFICADO		65,1	2,76	0,46	0,056	0,026	0,003	0,094	3,31	0,043	0,013	0,004
LIMITES DO INTERVALO DE CONFIANÇA	SUPERIOR	65,2	2,78	0,47	0,058	0,027	0,004	0,097	3,34	0,045	0,015	0,006
	INFERIOR	65,0	2,74	0,45	0,054	0,025	0,002	0,091	3,28	0,041	0,011	0,002
INCERTEZA DO VALOR CERTIFICADO		0,1	0,02	0,01	0,002	0,001	0,001	0,003	0,03	0,002	0,002	0,002
DESVIO PADRÃO INTRALABORATÓRIO (σ_w)		0,05	0,02	0,01	0,001	0,001	0,0003	0,001	0,02	0,002	0,0004	0,0002
DESVIO PADRÃO INTERLABORATÓRIOS (σ_L)		0,1	0,01	0,01	0,003	0,001	0,001	0,004	0,05	0,003	0,002	0,002

Tabela 35 - Os resultados do processo de certificação (continuação)

COMPONENTE		Zn	Cu	Co	Cr	Pb	Ni	V
		(mg/kg)						
VALOR CERTIFICADO		13	10	12	56	15	14	48
LIMITES DO INTERVALO DE CONFIANÇA	SUPERIOR	16	12	17	61	20	18	54
	INFERIOR	10	8	7	51	10	10	42
INCERTEZA DO VALOR CERTIFICADO		3	2	5	5	5	4	6
DESVIO PADRÃO INTRALABORATÓRIO (σ_w)		1	1	1	1	1	1	1
DESVIO PADRÃO INTERLABORATÓRIOS (σ_L)		3	2	5	6	4	5	5

O teor de óxido de sódio (Na₂O) com valor médio de 0,01 % foi como informação adicional, pois os resultados obtidos foram insuficientes para o estabelecimento do valor certificado definitivo.

Modelo do Certificado de Material de Referência:

CERTIFICADO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA Nº XXXX

MINÉRIO DE FERRO PELOTIZADO

IPT 123

Este material é utilizado na avaliação e na garantia da rastreabilidade em métodos de análise química por via úmida e instrumental.

O material foi passado em peneira de abertura de 75 µm (200 mesh).

Os resultados referem-se ao material seco a 110°C.

COMPONENTE		Fe _{total}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P	S	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Ba	Zn	Cu	Co	Cr	Pb	Ni	V
VALOR CERTIFICADO ¹		(%)											(mg/kg)						
VALOR CERTIFICADO ¹		65,1	2,76	0,46	0,056	0,026	0,003	0,094	3,31	0,043	0,013	0,004	13	10	12	56	15	14	48
LIMITES DO INTERVALO DE CONFIANÇA ²	SUPERIOR	65,2	2,78	0,47	0,058	0,027	0,004	0,097	3,34	0,045	0,015	0,006	16	12	17	61	20	18	54
	INFERIOR	65,0	2,74	0,45	0,054	0,025	0,002	0,091	3,28	0,041	0,011	0,002	10	8	7	51	10	10	42
INCERTEZA DO VALOR CERTIFICADO ²		0,1	0,02	0,01	0,002	0,001	0,001	0,003	0,03	0,002	0,002	0,002	3	2	5	5	5	4	6
DESVIO PADRÃO INTRALABORATÓRIO ³ (σ _w)		0,05	0,02	0,01	0,001	0,001	0,0003	0,001	0,02	0,002	0,0004	0,0002	1	1	1	1	1	1	1
DESVIO PADRÃO INTERLABORATÓRIOS ³ (σ _L)		0,1	0,01	0,01	0,003	0,001	0,001	0,004	0,05	0,003	0,002	0,002	3	2	5	6	4	5	5
MÉTODO ANALÍTICO		VOLUMETRIA (clorato de Ti III – dicromato)	GRAVIMETRIA (HCl, Desidratação 110°C, HF)	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (ICP-OES)	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (ICP-OES)	ESPECTROFOTOMETRIA UV-VISÍVEL (Azul de Molibdênio)	COMBUSTÃO DIRETA	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (ICP-OES)	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (ICP-OES)	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (ICP-OES)	ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO (ICP-OES)	E. ABSORÇÃO ATÔMICA	E. ABSORÇÃO ATÔMICA	E. EMISSÃO (ICP-OES)	E. EMISSÃO (ICP-OES)	-	E. ABSORÇÃO ATÔMICA	E. EMISSÃO (ICP-OES)
RESULTADOS		65,1 ^a	2,74 ^b	-	-	-	0,003	0,092 ^a	3,26 ^d 3,26 ^e	0,040 ^e	0,011	-	12	12	-	59 ^e	-	10	-
		65,1	2,77 2,78 ^c	0,47	0,055	0,026 0,029 ^c	-	0,094	3,28	0,043	-	-	14 ⁱ	9 ^j	4 ⁱ	-	-	-	54 ⁱ
		65,1	2,76 ^d	0,48 ^d	0,060 ^d	0,027 ^d	-	0,086 ^d	3,39 ^d	0,049 ^d	-	-	17 ^d	-	-	50 ^d	-	-	-
		64,9 ^a	2,73 ^c	0,46	0,055	0,024 ^c	0,004	0,092	3,33	0,043	0,015 ^c	0,005	-	-	18	43	-	18 ^c	45
		65,0	2,75	0,46 ^e	0,054 ^f	0,027	0,003	0,103 ^e	3,34 ^e	0,042 ^e	0,013	0,002 ⁱ	11 ⁱ	9 ^j	13 ^j	56 ^j	18 ^j	9 ^j	-
		65,2	2,75	0,44 ^e	0,057 ^f	0,025	0,002	0,102 ^a	3,37 ^e	0,044 ^e	0,014	0,002 ^j	11 ^j	8 ^j	13 ^j	56 ^j	18 ^j	9 ^j	-
		65,1	2,77 ^c	0,47	0,057	0,026 ^c	-	0,096	3,31	0,041	-	-	7 ⁱ	12 ^j	7 ⁱ	54 ⁱ	-	-	-
		65,1 ^a	2,77 ^d	0,46 ^d	0,057 ^d	0,026 ^d	0,004	0,090 ^d	3,30 ^d	0,036 ^d	0,011	-	16 ^j	11 ^j	11 ^j	67 ^j	18 ^j	16 ^j	48 ^j
		64,9	2,80 ^c	0,46	0,054	0,027 ^c	-	0,091	3,24	0,049	0,013 ^c	0,004	-	15 ^c	18	60	-	22 ^c	41
		65,1	2,78	0,46 ^e	0,053 ^f	0,027	-	0,095 ^a	3,33 ^e	0,041 ^e	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		65,2	2,76 ^c	0,44	0,062	-	0,001	0,098	3,27	0,044	-	0,006	-	8 ^c	-	50	10 ^c	-	49
		65,0 ^a	2,77	0,44	0,056 0,053 ^g	0,026	0,004	0,094 0,095 ^a	3,28 3,35 ^e	0,041 0,042 ^e	0,011	0,004 ⁱ	14 ^j	10 10 ^j	8 ^m	62 ^b 57 ^j	11 ⁱ	14 15 ⁱ	54 ⁱ
		65,1	2,72 2,76 ^d	0,47 ^d	0,054 ^f	0,025	-	0,092 ^h	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ O valor certificado do elemento é a melhor estimativa do valor verdadeiro, baseado na média das médias de 6 resultados de cada laboratório participante do Programa Interlaboratorial para Certificação.

² A incerteza dos resultados e os limites dos intervalos de confiança foram calculados utilizando a distribuição t de Student com 95% de confiança (conforme ISO Guide 35–1989 – Certification of Reference Materials – General and Statistical Principles – International Organization for Standardization).

³ Os desvios padrão σ_w e σ_L foram calculados conforme a ISO Guide 35–1989 – Certification of Reference Materials.

Informação Adicional: Alguns dos laboratórios determinaram, também, o teor de óxido de sódio (Na₂O) por espectrofotometria de absorção atômica e fotometria de chama, obtendo o valor médio de 0,01 %. A informação obtida foi insuficiente para o estabelecimento do valor certificado definitivo.

MÉTODOS UTILIZADOS

a. Volumetria (cloreto de estanho II – dicromato de potássio)	h. Espectrofotometria UV-Visível (periodato de potássio)
b. Gravimetria (ácido perclórico – ácido fluorídrico)	i. Espectrometria de emissão (após extração do ferro com etóxi etano)
c. Espectrometria de emissão (plasma acoplado indutivamente)	j. Espectrofotometria de absorção atômica (após extração do ferro com 4-metil-2-pentanona)
d. Espectrometria de fluorescência de raios X	l. Espectrometria de emissão (após extração do ferro com 4-metil-2-pentanona)
e. Espectrofotometria de absorção atômica	m. Espectrofotometria UV-Visível (1-nitroso 2-naftol)
f. Espectrofotometria UV-Visível (diantipirilmetano)	
g. Espectrofotometria UV-Visível (ácido cromotrópico)	

LABORATÓRIOS PARTICIPANTES

- **CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM/MCT** – Rio de Janeiro, RJ – Nilza Maria Miranda de Oliveira, Gabriel Oliver Gonçalves, Sandra Helena Ribeiro, Alex de Aguir Novo, Cleonice Martins, Marcos Paulo Lavatori, Maria Alice Cabral de Goes.
- **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE – LABORATÓRIO DE ALEGRIA** – Mariana, MG – Belmiro Pontífice Pereira, Marco Antônio Veisac, Renata Gonçalves Penna.
- **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE – LABORATÓRIO DE CARAJÁS** – Parauapebas, PA – Sandra Maria Penha Dutra, José Carlos Ferreira, Eliane Cristina Rodrigues Silva.
- **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE – LABORATÓRIO DO CENTRO DE DESENVOLVIMENTO MINERAL** – Santa Luzia, MG – Fábria Beraldi de Melo, Ruy Campos Oliveira, Gislayne Andrade Mathias da Luz, Luciano de Souza Braga, Márcio Veloso de Castilho.
- **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE – LABORATÓRIO DE GONGO SOCO** – Barão de Cocais, MG – Maria Aparecida da Silva, Francisco Carlos de Araújo Simões, Márcio Rafael D'Ângelo.
- **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE – LABORATÓRIO DE ITABIRA** – Itabira, MG – Maria Aparecida da Silva, Márcio Rafael D'Ângelo.
- **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE – LABORATÓRIO DO COMPLEXO ÁGUA LIMPA** – Rio Piracicaba, MG – Carlos Roberto Lino, Selmir Sebastião Magalhães Silva, Edimirson Marcos Cota.
- **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE – DEPARTAMENTO DE PELOTIZAÇÃO – GERÊNCIA DE LABORATÓRIOS E PLANTAS PILOTO** – Vitória, ES – Geraldo Gonçalves Freitas, Elois Pedroni Carpanedo, Edmar Augusto Campanha Filho, José Domingos de Castro, Erotildes Nascimento Filho, Simonny Faria Guachalla.
- **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE – LABORATÓRIO DE SÃO LUÍS** – São Luís, MA – Inocêncio Alves, Ana Emilia de Mendonça Dantas.
- **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE – LABORATÓRIO DE TIMBOPEBA** – Mariana, MG – Rosilene Geralda Santos Braga, Rui Alves Barbosa, Flávio Tadeu Rodrigues Vieira.
- **COMPANHIA VALE DO RIO DOCE – LABORATÓRIO DE FÁBRICA** – Congonhas, MG – Fernando Davi de Castro, Solange Ceretta Nunes.
- **INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S.A. – IPT** – São Paulo, SP – Maria Salete de Lima Franco Soares, Marcos Antonio Parise, Alcides Carrafa.
- **MINAS DA SERRA GERAL S.A.** – Itabirito, MG – Antônio Zacarias Muniz, Virgílio José Araújo Neto, Ilma Pontes Domingues Martins Coura.

A matéria-prima para a preparação deste material de referência foi doada pela Companhia Vale do Rio Doce – Vitória, ES.

A certificação deste material de referência foi coordenada pelo Químico João Marcos de Almeida Bispo.

Material de referência certificado em Outubro de 2003

A certificação deste material de referência é válida até:

31/OUTUBRO/2013

Assinaturas

6 CONCLUSÃO

O acompanhamento da produção do material desde a obtenção, moagem, homogeneização e caracterização de suas propriedades é fundamental para o andamento do programa interlaboratorial, pois o material deve estar suficientemente homogêneo.

A efetiva participação dos laboratórios com relação a seguir todos os cuidados com as análises, discutirem os resultados abertamente, reverem seus métodos e repetirem as análises é extremamente importante para a realização da certificação.

A utilização do recurso de extração do ferro com solvente orgânico reduziu a interferência da matriz na determinação dos elementos em baixo teor, principalmente para o chumbo, por espectrometria de emissão com plasma.

O conhecimento de ferramentas estatísticas de avaliação dos dados é importante para a condução da certificação e para verificação da homogeneidade do material.

A certificação de dezoito componentes do minério foi conseguida e o ferro, que é o elemento de maior importância (econômica), foi certificado com uma incerteza de 0,1%.

Portanto, o desenvolvimento de um material de referência com matriz complexa como do minério de ferro depende do estudo e compreensão de cada passo do processo de certificação e aprimoramento do conhecimento químico e estatístico. O processo de certificação por programa interlaboratorial exige empenho e dedicação de diversas pessoas, instituições e empresas, mas principalmente do coordenador da certificação. Além disto, as atuais necessidades devido à evolução da metrologia em química no país exigem um rigor maior na produção de materiais de referência certificados.

Podemos recomendar os seguintes passos a serem seguidos para a elaboração de um material de referência certificado:

- a) Planejamento: Nesta fase devem ser estabelecidos os objetivos, a justificativa técnica, a descrição do produto, as responsabilidades, as necessidades e as possíveis limitações;
- b) Obtenção da matéria prima e inspeção para verificar se o material está de acordo com o solicitado;

- c) Seleção da embalagem;
- c) Preparação do material até forma final (exemplo: moagem e peneiramento);
- e) Validação do método analítico, quando necessário;
- f) Homogeneização;
- g) Envase;
- h) Teste da homogeneidade e de estabilidade;
- i) Determinação da massa mínima para análise do material;
- j) Seleção dos laboratórios participantes do programa interlaboratorial;
- k) Distribuição das amostras, orientações e planilhas para laboratórios participantes;
- l) Recebimento dos resultados e avaliação estatística;
- m) Reunião com os participantes e discussão dos resultados;
- n) Repetição das análises e reavaliação estatística;
- o) Cálculo do valor certificado, da incerteza, dos desvios inter e intralaboratoriais;
- p) Elaboração do certificado.

7 TRABALHOS FUTUROS

Com o desenvolvimento de técnicas analíticas que necessitam de pequenas massas de amostra e as novas exigências quanto à certificação de materiais de referência, serão necessários em trabalhos futuros:

- a) A determinação da massa mínima para utilização do material de referência.
- b) Teste de estabilidade do material produzido.
- c) Seguir os novos princípios gerais e estatísticos para a certificação de materiais de referência, conforme descritos na ISO Guide 35 (2006).
- d) O conhecimento da distribuição granulométrica do material.

REFERÊNCIAS

ALVES, N.P.; MORAES, N.D. Metrologia química e a utilização de materiais de referência em medições químicas. **Analytica**, v.3, p.54, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **E1724-95**: Standard guide for testing and certification of metal and metal-related reference materials. New York, 2001. 6p.

_____. **D6362-98**: Standard practice for certificates of reference materials for water analysis. New York, 2003. 6p.

ARIZA, M.I. **Estudo de ligas de alumínio por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-AES)**. São Paulo, 1994. 80f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT ISO GUIA 30**: Termos e definições relacionados com materiais de referência. Rio de Janeiro, 2000. 10p.

_____. **ABNT ISO GUIA 31**: Materiais de referência; conteúdo de certificados e rótulos. Rio de Janeiro, 2004. 11p.

_____. **ABNT ISO GUIA 32**: Calibração em química analítica e uso de materiais de referência certificados. Rio de Janeiro, 2000. 10p.

_____. **ABNT ISO GUIA 33**: Utilização de materiais de referência certificados. Rio de Janeiro, 2002. 31p.

_____. **ABNT ISO GUIA 34**: Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência. Rio de Janeiro, 2004. 25p.

_____. **ABNT ISO GUIA 43-1**: Ensaio de proficiência por comparações interlaboratoriais: parte 1. Rio de Janeiro, 1999. 17p.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E., **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2.ed. Campinas: Ed.Unicamp, 2002. 405p.

BREHM, F.A. **Produção de padrões para análise espectrométrica por emissão óptica de uma liga de aço AISI/SAE 1020**. Porto Alegre, 1999. 48f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

CHUI, Q.S.H.; BISPO, J.M.A.; IAMASHITA, C.O. Utilização de programa interlaboratorial no desenvolvimento de material de referência silício metálico grau químico. In: ENCONTRO PARA A QUALIDADE DE LABORATÓRIOS-ENQUALAB 2002, São Paulo, 2002. **Anais...** São Paulo: REMESP, 2002. p.74-85.

DE BIÈVRE, P. et al. Meeting the need for reference measurements. **Fresenius Z. Analytical Chemistry**, n.332, p.718-721. 1988.

DE BIÈVRE, P.; TAYLOR, P.D.P. Traceability to the SI of amount-of-substance measurements: from ignoring to realizing, a chemist's view. **Metrologia**, n. 34, p. 67-75, 1997.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. Sumário Mineral Brasileiro 2006. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br> . Acesso em 22 de outubro de 2006.

EUROPEAN COMMISSION **Guidelines for the production and certification of BCR reference materials**. Brussels, 1997. 76p. (European Commission Document BCR/01/97)

FARRANT, J.T. **Practical statistics for the analytical scientist: a bench guide**. Cambridge: LGC - Royal Society of Chemistry, 1997. 98p.

FEARN, T., THOMPSON, M.; A new test for sufficient homogeneity. **Analyst**, v.126, p.1414-1417, 2001.

HATJE, V., SANTOS, D.S.S., KORN, M.G.A.; Preparation of an sediment quality control material for the determination of trace metals. **J.Braz.Chem.Soc.**, v.17, n.2, p.357-363, mar/abr., 2006.

HORWITZ, W.; Evaluation of analytical methods used for regulation of food and drugs. **Analytical Chemistry**, v.54, n.1, p.67A-76A, Jan., 1982.

IAMASHITA, C.O.; CRAVEIRO, M.I.L.; LEE, T.S.M. Programas Interlaboratoriais, In: SEMINÁRIO DE LABORATÓRIO, 12., 1995, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: IBP, 1995. p.13-22.

IAMASHITA, C.O.; ZUCCHINI, R.R. Metodologias para avaliação da homogeneidade de ferro fundido cinzento visando a preparação de um material de referência, In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 54., 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 1999. CD-ROM.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO. **Orientações para a seleção e uso de materiais de referência** – DOQ-CGCRE-016 – Dezembro/05. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br>. Acesso em 15 de março de 2006.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO. **Vocabulário internacional de termos fundamentais e gerais de metrologia**. 3.ed. Rio de Janeiro: INMETRO, 2003. 75p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO Guide 30: Terms and definitions used in connection with reference materials**. Geneva, 1992. 8p.

_____. **ISO Guide 31: Reference materials; contents of certificates and labels**. Geneva, 2000. 7p.

_____. **ISO Guide 32: Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials**. Geneva, 1997. 8p.

_____. **ISO Guide 33: Uses of certified reference materials**. Geneva, 2000. 23p.

_____. **ISO Guide 34:** General requirements for the competence of reference material producers. Geneva, 2000. 22p.

_____. **ISO Guide 35:** Reference materials - General and statistical principles. Geneva, 1989. 32p.

_____. **ISO Guide 35:** Reference materials - General and statistical principles for certification. Geneva, 2006. 64p.

_____. **ISO 5725: Pt 2** - Basic Methods for the Determination of Repeatability and Reproducibility of a Standard Measurement Method. Geneva, 1994. 42p.

_____. **ISO 11459:** Iron ores – Certified reference materials – preparations and certifications for use in chemical analysis. Geneva, 1997. 15p.

_____. **ISO 13311:** Iron ores – determination of lead content flame atomic absorption spectrometric method. Geneva, 1997. 12p.

LAMOSO, L.P. **A exploração de minério de ferro no Brasil e no Mato Grosso do Sul.** 2001. 304f. Tese (Doutorado em Geografia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

LISINGER, T.P.J. et al. Homogeneity and stability of reference materials. **Accred.Qual.Assur.**, Berlin, n.6, p.20-25, 2001.

MORAES, S.L. **Comparação do desempenho de aglomerante orgânico em relação à bentonita na operação de pelotização de concentrados de minério de ferro brasileiros de diversas procedências.** 2004. 80f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

MOREIRA, G.M. **Aplicação da análise por ativação com nêutrons ao estudo da composição química de materiais metálicos.** 2002. 123f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2002.

PARKANY, M.; KLICK, H.; RASBERRY, S. A salute to the ISO Committee on Reference Materials. **ISO Bulletin**, june, p.9-14, 2001. Disponível em: <http://www.iso.org/iso/en/commcentre/isobulletin/articles/2001/Articlesindex.html>
Acesso em 24 setembro 2005.

PAUWELS, J.; LAMBERTY, A.; SCHIMMEL, H. Homogeneity testing of reference materials. **Accred.Qual.Assur.**, Berlin, n.3, p.51-55, 1998.

PEREIRA, N.D.S.; MORO, S.L.; LEE, T.S.M. **Métodos de Análise Química para Minério de Ferro.** São Paulo: IPT, 1980. 35p. (IPT Publicação 1173; IPT Técnicas e Métodos 9)

PONÇANO, V. M. L.; Carvalho, T. E. M.; A chave para a credibilidade em medições químicas **Metrologia & Instrumentação**, São Paulo, n 41, p.20-24, abril/maio. 2006.

REMCO – COMITÊ DA ISO PARA MATERIAIS DE REFERÊNCIA. Disponível em: <http://www.iso.org/remco>. Acesso em 21 de setembro de 2005.

SANTOS, A.M.P. **Material de referência botânico: preparação e certificação**. Salvador-Bahia, 2006. 90f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.

SOUSA, W.T.; MERSCHMANN, L.H.C.; SILVA, J.T.G. Iron ore review 1990-1998. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v.55, n.1, p. 43-48, jan/mar. 2002.

STOEPPLE, M.; WOLF, W.R.; JENKS, P.J. **Reference Materials for Chemical Analysis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 297p.

THOMPSON, M.; Recent trends in Inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing. **Analyst.**, n.125, p.385-386, Jan., 2000.

ZSCHUNKE, A. **Reference Materials in Chemical Analysis – a guide for selection and use**. Berlin: Springer, 2000. 222p.

ZUCCHINI, R.R.; SAKAI, N.S.; ANTONOFF, H.B. Avaliação da homogeneidade de padrões de teor de enxofre em óleo diesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2. , 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: IBP, 2003. CD-ROM.

ZUCCHINI, R.R.; IAMASHITA, C.O. IPT referências para a indústria. **Revista Analytica**, São Paulo, v.2, n.6, p.10-13, ago/set. 2003.

GLOSSÁRIO

Caracterização: para um material de referência, a determinação de um ou mais valores de propriedades químicas, físicas, biológicas ou tecnológicas relevantes ao uso pretendido. [ABNT ISO GUIA 30:2000]

Certificação de um material de referência: Procedimento que estabelece o(s) valor(es) de uma ou mais propriedades de um material ou substância por um processo que assegura a rastreabilidade à compreensão exata das unidades nas quais os valores das propriedades são expressos, e que levam à emissão de um certificado. [ABNT ISO GUIA 30:2000]

Certificado de material de referência: Documento que acompanha um material de referência certificado declarando um ou mais valores de propriedades e suas incertezas e confirmando que os procedimentos necessários foram realizados para assegurar sua validade e rastreabilidade. [ABNT ISO GUIA 30:2000]

Colaborador (Participante): órgão tecnicamente competente, que é responsável pelos aspectos da fabricação ou caracterização do material de referência (certificado), em nome do produtor de material de referência, seja de forma contratual (como subcontratado) ou de forma voluntária. [ABNT ISO GUIA 34:2002]

Erro aleatório: Resultado de uma medição menos a média que resultaria de um infinito número de medições do mesmo mensurando efetuadas sob condições de repetitividade. [VIM]

Erro sistemático: Média que resultaria de um infinito número de medições do mesmo mensurando, efetuadas sob condições de repetitividade, menos o valor verdadeiro do mensurando. [VIM]

Homogeneidade: condição de uniformidade de estrutura ou composição com respeito a uma ou mais propriedades especificadas. Um material de referência é dito homogêneo com respeito a uma determinada propriedade, se o valor da propriedade, determinado por ensaios em amostras de tamanho determinado, se encontra dentro dos limites de incerteza especificados. [ABNT ISO GUIA 30:2000]

Incerteza de um valor certificado: Estimativa associada a um valor certificado de uma grandeza, a qual caracteriza o intervalo dentro do qual o " valor verdadeiro " está contido em um determinado nível de confiança. [ABNT ISO GUIA 30:2000]

Lote (de produção): Uma quantidade definida de algum material produzido de uma vez por um fornecedor, sob condições que são presumidamente uniformes. [ABNT ISO GUIA 30:2000]

Material de referência (MR): Material ou substância que tem um ou mais valores de propriedades que são suficientemente homogêneos e bem estabelecidos para ser usado na calibração de um aparelho, na avaliação de um método de medição ou atribuição de valores a materiais. NOTA - Um material de referência pode ser uma substância pura ou uma mistura, na forma de gás, líquido ou sólido. Exemplos são a água utilizada na calibração de viscosímetros, safira para a calibração da

capacidade calorífica em calorimetria, e soluções utilizadas para calibração em análises químicas. [ABNT ISO GUIA 30:2000]

Material de Referência Certificado: material de referência, acompanhado por um certificado, com um ou mais valores de propriedades, certificado por um procedimento que estabelece sua rastreabilidade à obtenção exata da unidade na qual os valores da propriedade são expressos, com cada valor certificado acompanhado por uma incerteza para um nível de confiança estabelecido. [ABNT ISO GUIA 30:2000]

Nível de confiança: O valor $1 - \alpha$ da probabilidade associada a um intervalo de confiança (ou faixa de incerteza : ver nota 1) ou um intervalo de tolerância estatística(ver ISO 3534-1). NOTAS 1. Em estatística, a faixa de incerteza é conhecida como o intervalo de confiança e os limites de incerteza são conhecidos como limites de confiança. 2. Em termos simples não matemáticos, o nível de confiança pode ser definido como a porcentagem de ocorrências onde em média, o “valor verdadeiro” de uma propriedade cai dentro dos limites de incerteza indicados. [ABNT ISO GUIA 30:2000]

Produtor de Material de Referência Certificado: Organismo tecnicamente competente (organização ou empresa, pública ou privada) que produz materiais de referência certificados de acordo com os princípios gerais e estatísticos detalhados nos ISO Guide 31 e 35. [ABNT ISO GUIA 30:2000]

Programa Interlaboratorial: série de medições de uma ou mais grandezas, efetuadas independentemente por vários laboratórios, em amostras de um determinado material. [ABNT ISO GUIA 30:2000]

Repetitividade (de resultados de medições): Grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando, efetuadas sob as seguintes condições: 1. O mesmo procedimento de medição; 2. O mesmo analista; 3. O mesmo equipamento, usado sob as mesmas condições; 4. O mesmo local; 5. repetições em curto período de tempo. [VIM]

Reprodutibilidade (de resultados de medições): Grau de concordância entre os resultados de medições de um mesmo mensurando, efetuadas sob condições variadas tais como: 1. Princípio de medição; 2. Analista; 3. Instrumento de medição; 4. Local; 5. Condições de utilização; 6. Tempo. [VIM]

Valor certificado: Para um MRC, o valor que aparece no certificado que acompanha o material. [ABNT ISO GUIA 30:2000]

Valor de consenso (de uma determinada grandeza) : Para um material de referência o valor da grandeza obtido por teste interlaboratorial ou por acordo entre organismos ou especialistas. [ABNT ISO GUIA 30:2000]

Valor não certificado: Valor de uma grandeza, incluído no certificado de um MRC, apenas como informação, mas que não foi certificado pelo produtor ou pelo organismo certificador. [ABNT ISO GUIA 30:2000]

APÊNDICE A

ATA DE REUNIÃO

Data: 15/08/01

Local: IPT/ Prédio 36

Início: 9:40h

Término: 13:15h

Objetivo: Reunião para discussão dos resultados das análises químicas realizadas para a CERTIFICAÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO IPT 123.

1) PRESENTES

Participaram desta reunião três representantes do IPT, dois da Companhia Vale do Rio Doce – CVRD, um do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM e um representante do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (Aramar)

2) INFORMES

- Foram distribuídas 15 tabelas contendo os resultados enviados pelos laboratórios participantes. Também foram distribuídas os resultados da avaliação estatística dos resultados nos testes de Cochran e Grubbs - ISO 5725-2/94 (folhas 1/10 a 10/10).
- Foram apresentados os passos do processo de certificação do minério de ferro:
 1. Aquisição de matéria prima:

O material foi fornecido pela CVRD - Diretoria de Pelotização e Metálicos – Vitória, com a designação: Pelotas de Minério de Ferro Britada.
 2. Análise prévia da matéria prima:

Foram executadas as seguintes análises:

 - a. Análise qualitativa por fluorescência de raios X (marca Philips – PW 2404)

Preponderante: Fe
Pequenas proporções: Si, Ca
Traços: Al, Mn, P, Ti, Sr, K, S
 - b. Análise qualitativa por difratometria de raios X (Rigaku)

Óxido básico de ferro III – hematita
Óxido de silício – quartzo-alfa
 3. Moagem.
 4. Peneiramento.

Material abaixo de 0,075 mm (200 mesh).
 5. Homogeneização.
 6. Teste de homogeneidade.
 7. Encaminhamento de amostras para Programa Interlaboratorial.
 8. Análise química pelos laboratórios (2 frascos com 40g).

9. Recebimento e tabelamento dos dados enviados pelos laboratórios.
 10. Reunião para discussão dos resultados com os participantes do PI.
 11. Repetições das análises químicas.
 12. Recebimento dos resultados das repetições.
 13. Análise estatística e cálculo das incertezas.
 14. Preparação do Certificado de material de referência.
 15. Encaminhamento de 2 frascos do material de referência certificado (MRC) para cada participante.
 16. Divulgação e venda do MRC.
- As vendas no mercado nacional e internacional são realizadas pelo IPT e por empresas revendedoras.

- Foram apresentados os procedimentos realizados para o teste de homogeneidade, onde as determinações foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios X (pastilha prensada) e mostrou que os resultados da análise de variância para SiO_2 , Al_2O_3 e CaO indicaram a homogeneidade do lote, antes do envio para o interlaboratorial.
- Foi comentado sobre as recomendações do programa interlaboratorial, da necessidade de se colocar a massa da amostra na planilha de resultados e do preenchimento da ficha de laboratório participante.
- Foi comentado a respeito da constante de Ingamells.

3) DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

- Sistematizou-se que antes do início da discussão de cada elemento, eram verificados: a metodologia empregada, os valores médios obtidos por cada laboratório e qual o resultado da avaliação estatística para aquele elemento.
- Durante a discussão, foram determinados quais laboratórios deveriam repetir as análises, baseando-se principalmente nos resultados da avaliação estatística (ISO5725-2).

Ferro

- Um dos presentes comentou que deveria ter sido solicitado um número maior de algarismos nos resultados de ferro (4 casas decimais) e de outros elementos analisados.
- Outro representante falou das vantagens do novo método que utiliza o cloreto de titânio III na determinação volumétrica (ISO9507).
- Os laboratórios que determinaram ferro usando o cloreto de mercúrio II estão com a seguinte designação na planilha de resultado: Volumetria (cloreto de estanho II – dicromato de potássio).
- Os laboratórios que devem repetir a análise: laboratório 1 (volumetria) e lab. 4
- Um dos representantes solicitou mais amostra para executar a repetição.
- Foram feitos comentários sobre a utilização dos testes estatísticos descritos na ISO5725.

SiO₂

- Um representante comentou que os laboratórios da CVRD, que determinam este componente pelo método gravimétrico, utilizaram HF e que isto deve ser colocado na descrição do método.
- O IPT ficou de verificar com os demais laboratórios para confirmar o uso do HF nesta determinação.
- Foi sugerido que num próximo programa interlaboratorial, o IPT deve pedir SiO₂ com uma casa decimal a mais.
- Os laboratórios que devem repetir a análise: lab. 1, lab. 3 e lab. 13.

Al₂O₃

- Um representante disse que o método com EDTA não está mais sendo usado, pois as técnicas de: Absorção Atômica, ICP e Fluorescência de Raios X são mais rápidas e confiáveis.
- O lab. 1 utilizou um método volumétrico baseado numa titulação ácido-base e ficou de enviar uma cópia do método para o IPT.
- Os laboratórios que devem repetir a análise: lab. 1, lab. 3 e lab. 13.

TiO₂

- Um dos presentes disse que o método UV-Visível com diantipirilmetano é bom e está normalizado (ISO4691).
- Devem repetir os laboratórios: 3, 5 e 13.
- Laboratórios que não fizeram a análise até a data da reunião devem tentar mais uma vez.

Fósforo

- Devem repetir: laboratório 11 e 12
- O laboratório 1 tentará analisar este elemento conforme o método UV-Visível - azul de molibdênio (ISO4687)

Enxofre

- Vários laboratórios determinaram este elemento por combustão direta com detector de infravermelho sendo que um determinou por ICP.
- Foi comentado que este elemento poderia ser analisado por fluorescência de raios X com pastilha prensada, o uso da pastilha fundida necessita de cuidados com a preparação (aquecimento).
- Como os resultados variaram muito e o teste estatístico rejeitou muitos valores ficou acertado que TODOS devem repetir esta determinação.

MnO

- Devem repetir os laboratórios: 3, 9 e 13.

CaO

- Foi solicitado que além dos laboratórios que foram excluídos no teste estatístico, os laboratórios que apresentaram os dois valores extremos (o maior e o menor) deveriam repetir, pois o IPT tem interesse em certificar o material com duas casas decimais
- Devem repetir: Laboratório 9, 12 (Absorção Atômica), 1 (Absorção Atômica) e laboratório 7.

MgO

- Devem repetir: 1, 3 e 12.

Na₂O e K₂O

- Como os resultados variaram muito, TODOS os laboratórios devem repetir estas determinações.

Zn,Cu,Co,Cr,Pb e Ni

- Como os resultados variaram muito, TODOS os laboratórios devem repetir estas determinações.
- Um dos presentes repassará informações sobre métodos de análise em traços pois ele participa do grupo de trabalho que está estudando estas determinações com ICP.

Outros elementos

- Foi questionado aos participantes do programa se havia interesse em determinar o teor de outros elementos e foram sugeridos: vanádio e bário.

4) CRONOGRAMA PARA AS REPETIÇÕES

Os resultados das repetições deverão ser encaminhados à coordenação até o dia **01/10/2001**.

Abaixo, está apresentado uma tabela com os elementos que cada laboratório deverá repetir.

Laboratórios	Componentes a repetir/analisar
1	Fe, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , P, S, MgO, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba.
2	S, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba.
3	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , MnO, MgO.
4	Fe, S, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba.
5	SiO ₂ , TiO ₂ , S.
6	SiO ₂ , S, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba.
7	CaO, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba.
8	S, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba.
9	MnO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba
10	Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba
11	P, S, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba
12	P, S, CaO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, Zn, Cu, Co, Cr, Pb, Ni, V, Ba
13	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , MnO

5) RAZÃO SOCIAL DA EMPRESA E PARTICIPANTES

Todos os participantes deverão verificar as razões sociais da empresa, bem como os nomes completos dos colaboradores que constarão no Certificado de Material de Referência final.

6) ANEXO

Para as empresas ausentes serão encaminhadas todas tabelas distribuídas em reunião.

Tabelas distribuídas em reunião:

RESULTADOS E EXCLUSÃO DE DISPERSOS

Exemplo da ordem de exclusão para ferro:

ISO 5725 **MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123**
ANÁLISE: **Fe - 1 (%)**

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
1		65,45	65,54	65,54	65,31	65,36	65,36	65,43	0,10
1A		65,12	64,97	65,41	65,16	65,18	65,25	65,18	0,15
2		65,06	65,06	65,20	65,14	65,16	65,01	65,10	0,07
3		65,10	65,12	65,08	65,07	65,00	65,10	65,08	0,04
4		65,44	65,16	65,13	65,31	65,12	65,13	65,21	0,13
5		65,05	65,07	65,10	64,97	64,95	64,99	65,02	0,06
6		65,24	65,23	65,24	65,19	65,19	65,23	65,22	0,02
7		64,98	64,98	65,07	65,21	65,15	65,21	65,10	0,11
8		65,04	65,11	65,09	65,11	65,19	65,13	65,11	0,05
9		64,89	64,83	64,90	64,94	64,94	64,80	64,88	0,06
10		65,12	65,08	65,05	65,06	65,09	65,13	65,09	0,03
11		65,15	65,16	65,17	65,16	65,14	65,16	65,16	0,01
12		65,00	65,02	65,07	65,08	64,98	64,88	65,01	0,07
13		65,19	64,99	65,03	65,18	65,21	65,10	65,12	0,09

Resultados:

Cochran Calculado	0,233	REJEITA
Cochran Tabelado	0,232	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,923	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	2,507	
Grubbs1 Calculado - Máximo	2,453	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	2,507	

ANÁLISE: **Fe - 2 (%)**

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
1		65,45	65,54	65,54	65,31	65,36	65,36	65,43	0,10
1A	Cochran (1°)	-	-	-	-	-	-	-	-
2		65,06	65,06	65,20	65,14	65,16	65,01	65,10	0,07
3		65,10	65,12	65,08	65,07	65,00	65,10	65,08	0,04
4		65,44	65,16	65,13	65,31	65,12	65,13	65,21	0,13
5		65,05	65,07	65,10	64,97	64,95	64,99	65,02	0,06
6		65,24	65,23	65,24	65,19	65,19	65,23	65,22	0,02
7		64,98	64,98	65,07	65,21	65,15	65,21	65,10	0,11
8		65,04	65,11	65,09	65,11	65,19	65,13	65,11	0,05
9		64,89	64,83	64,90	64,94	64,94	64,80	64,88	0,06
10		65,12	65,08	65,05	65,06	65,09	65,13	65,09	0,03
11		65,15	65,16	65,17	65,16	65,14	65,16	65,16	0,01
12		65,00	65,02	65,07	65,08	64,98	64,88	65,01	0,07
13		65,19	64,99	65,03	65,18	65,21	65,10	65,12	0,09

Resultados:

Cochran Calculado	0,247	REJEITA
Cochran Tabelado	0,243	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,830	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	2,462	
Grubbs1 Calculado - Máximo	2,416	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	2,462	

ANÁLISE: Fe - 3 (%)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
1		65,45	65,54	65,54	65,31	65,36	65,36	65,43	0,10
1A	Cochran (1°)	-	-	-	-	-	-	-	-
2		65,06	65,06	65,20	65,14	65,16	65,01	65,10	0,07
3		65,10	65,12	65,08	65,07	65,00	65,10	65,08	0,04
4	Cochran (2°)	-	-	-	-	-	-	-	-
5		65,05	65,07	65,10	64,97	64,95	64,99	65,02	0,06
6		65,24	65,23	65,24	65,19	65,19	65,23	65,22	0,02
7		64,98	64,98	65,07	65,21	65,15	65,21	65,10	0,11
8		65,04	65,11	65,09	65,11	65,19	65,13	65,11	0,05
9		64,89	64,83	64,90	64,94	64,94	64,80	64,88	0,06
10		65,12	65,08	65,05	65,06	65,09	65,13	65,09	0,03
11		65,15	65,16	65,17	65,16	65,14	65,16	65,16	0,01
12		65,00	65,02	65,07	65,08	64,98	64,88	65,01	0,07
13		65,19	64,99	65,03	65,18	65,21	65,10	65,12	0,09

Resultados:

Cochran Calculado	0,215	ACEITA
Cochran Tabelado	0,262	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,736	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	2,412	
Grubbs1 Calculado - Máximo	2,434	REJEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	2,412	

ANÁLISE: Fe - 4 (%)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
1	Grubbs (3°)	-	-	-	-	-	-	-	-
1A	Cochran (1°)	-	-	-	-	-	-	-	-
2		65,06	65,06	65,20	65,14	65,16	65,01	65,10	0,07
3		65,10	65,12	65,08	65,07	65,00	65,10	65,08	0,04
4	Cochran (2°)	-	-	-	-	-	-	-	-
5		65,05	65,07	65,10	64,97	64,95	64,99	65,02	0,06
6		65,24	65,23	65,24	65,19	65,19	65,23	65,22	0,02
7		64,98	64,98	65,07	65,21	65,15	65,21	65,10	0,11
8		65,04	65,11	65,09	65,11	65,19	65,13	65,11	0,05
9		64,89	64,83	64,90	64,94	64,94	64,80	64,88	0,06
10		65,12	65,08	65,05	65,06	65,09	65,13	65,09	0,03
11		65,15	65,16	65,17	65,16	65,14	65,16	65,16	0,01
12		65,00	65,02	65,07	65,08	64,98	64,88	65,01	0,07
13		65,19	64,99	65,03	65,18	65,21	65,10	65,12	0,09

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,264	ACEITA
Cochran Tabelado	0,281	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	2,250	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	2,355	
Grubbs1 Calculado - Máximo	1,588	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	2,355	
Grubbs2 Calculado - Mínimo	0,312	ACEITA
Grubbs2 Tabelado - Mínimo	0,221	
Grubbs2 Calculado - Máximo	0,599	ACEITA
Grubbs2 Tabelado - Máximo	0,211	

Resultado final para os demais componentes (não houve exclusão pelo teste de grubbs para dois dispersos – Grubbs2)

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
SiO₂ (%)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
1		2,75	2,75	2,74	2,74	2,75	2,74	2,75	0,01
1A		2,82	2,82	2,86	2,87	2,83	2,91	2,85	0,04
2		2,76	2,77	2,74	2,79	2,77	2,77	2,77	0,02
2A		2,83	2,84	2,83	2,84	2,83	2,83	2,83	0,01
3		2,77	2,76	2,75	2,77	2,75	2,79	2,77	0,02
4		2,71	2,74	2,74	2,72	2,74	2,74	2,73	0,01
5	Cochran (2°)	2,72	2,78	2,83	2,72	2,70	2,75	2,75	0,05
6	Cochran (3°)	2,57	2,60	2,59	2,66	2,67	2,67	2,63	0,05
7		2,79	2,74	2,76	2,76	2,81	2,77	2,77	0,02
8		2,76	2,77	2,79	2,76	2,77	2,77	2,77	0,01
9		2,84	2,79	2,78	2,80	2,81	2,81	2,81	0,02
10		2,76	2,79	2,76	2,79	2,76	2,81	2,78	0,02
11		2,79	2,79	2,76	2,75	2,74	2,73	2,76	0,03
12		2,74	2,76	2,77	2,75	2,80	2,79	2,77	0,02
13	Cochran (1°)	2,88	2,82	2,80	2,92	2,95	2,97	2,89	0,07

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,259	ACEITA
Cochran Tabelado	0,262	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,387	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	2,412	
Grubbs1 Calculado - Máximo	2,089	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	2,412	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
Al₂O₃ (%)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
1	Cochran (2°)	0,44	0,46	0,46	0,46	0,43	0,44	0,45	0,01
1A	Cochran (1°)	0,35	0,39	0,45	0,41	0,42	0,46	0,41	0,04
2		0,47	0,47	0,47	0,47	0,46	0,47	0,47	0,00
3	Cochran (3°)	0,48	0,49	0,48	0,50	0,48	0,49	0,49	0,01
4		0,45	0,45	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,00
5		0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,00
6		0,43	0,43	0,43	0,44	0,44	0,44	0,44	0,00
7		0,47	0,47	0,46	0,47	0,47	0,47	0,47	0,00
8		0,45	0,46	0,47	0,46	0,46	0,46	0,46	0,00
9		0,47	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,00
10		0,46	0,45	0,46	0,45	0,45	0,46	0,46	0,01
11		0,45	0,44	0,45	0,45	0,44	0,44	0,44	0,00
12		0,44	0,44	0,44	0,45	0,45	0,44	0,44	0,00
13	Grubbs (4°)	0,52	0,52	0,52	0,51	0,51	0,50	0,51	0,01

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,200	ACEITA
Cochran Tabelado	0,303	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,831	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	2,290	
Grubbs1 Calculado - Máximo	1,237	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	2,290	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
TiO₂ (%)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
2		0,055	0,055	0,055	0,055	0,054	0,054	0,055	0,001
3	Cochran (3°)	0,054	0,049	0,052	0,050	0,051	0,048	0,051	0,002
4		0,054	0,055	0,055	0,054	0,055	0,055	0,055	0,000
5	Cochran (1°)	0,060	0,060	0,060	0,070	0,070	0,061	0,064	0,005
6		0,057	0,057	0,057	0,057	0,057	0,057	0,057	0,000
7		0,058	0,057	0,057	0,057	0,057	0,057	0,057	0,000
8		0,055	0,058	0,056	0,056	0,058	0,058	0,057	0,001
9		0,054	0,054	0,054	0,053	0,054	0,054	0,054	0,000
10		0,053	0,053	0,052	0,053	0,054	0,054	0,053	0,001
11		0,062	0,062	0,063	0,062	0,060	0,061	0,062	0,001
12		0,057	0,057	0,057	0,056	0,055	0,055	0,056	0,001
12A		0,052	0,053	0,053	0,053	0,053	0,052	0,053	0,001
13	Cochran (2°)	0,050	0,046	0,046	0,052	0,052	0,051	0,050	0,003

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,303	ACEITA
Cochran Tabelado	0,303	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,196	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	2,290	
Grubbs1 Calculado - Máximo	2,207	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	2,290	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
P (%)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
2		0,026	0,026	0,026	0,026	0,026	0,026	0,026	0,000
2A		0,028	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029	0,000
3		0,027	0,026	0,026	0,028	0,027	0,026	0,027	0,001
4		0,023	0,025	0,025	0,024	0,024	0,025	0,024	0,001
5		0,027	0,026	0,027	0,027	0,027	0,026	0,027	0,001
6		0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,000
7		0,026	0,026	0,026	0,026	0,028	0,026	0,026	0,001
8		0,026	0,026	0,026	0,026	0,026	0,026	0,026	0,000
9		0,027	0,027	0,027	0,026	0,026	0,027	0,027	0,001
10		0,027	0,028	0,028	0,026	0,025	0,026	0,027	0,001
11	Grubbs (2°)	0,035	0,035	0,032	0,032	0,032	0,033	0,033	0,001
12	Cochran (1°)	0,024	0,026	0,023	0,026	0,026	0,023	0,025	0,002
13		0,027	0,024	0,024	0,024	0,025	0,025	0,025	0,001

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,273	ACEITA
Cochran Tabelado	0,281	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,531	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	2,355	
Grubbs1 Calculado - Máximo	2,186	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	2,355	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
S (%)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
1	Cochran (1°)	0,0046	0,0041	0,0052	0,0039	0,0049	0,0077	0,0051	0,0014
2	Grubbs (4°)	0,0100	0,0100	0,0100	0,0097	0,0100	0,0100	0,0100	0,0001
4	Cochran (2°)	0,0045	0,0047	0,0055	0,0057	0,0055	0,0048	0,0051	0,0005
5		0,0030	0,0032	0,0030	0,0031	0,0033	0,0030	0,0031	0,0001
6		0,0033	0,0035	0,0034	0,0038	0,0038	0,0037	0,0036	0,0002
8		0,0026	0,0025	0,0025	0,0031	0,0025	0,0025	0,0026	0,0002
11		0,0027	0,0027	0,0027	0,0025	0,0026	0,0027	0,0026	0,0001
12	Cochran (3°)	0,0043	0,0048	0,0053	0,0045	0,0055	0,0047	0,0049	0,0005

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,461	ACEITA
Cochran Tabelado	0,590	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	0,805	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	1,481	
Grubbs1 Calculado - Máximo	1,310	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	1,481	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
MnO (%)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
1		0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,000
2		0,094	0,094	0,094	0,094	0,094	0,094	0,094	0,000
3	Cochran (1°)	0,094	0,092	0,093	0,096	0,102	0,103	0,097	0,005
4		0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,000
5		0,102	0,102	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,001
6		0,102	0,102	0,103	0,102	0,103	0,103	0,103	0,001
7		0,096	0,095	0,095	0,095	0,096	0,096	0,096	0,001
8		0,091	0,090	0,091	0,090	0,091	0,090	0,091	0,000
9	Cochran (3°)	0,094	0,094	0,097	0,096	0,094	0,094	0,095	0,001
10		0,095	0,095	0,095	0,094	0,095	0,095	0,095	0,000
11		0,099	0,099	0,099	0,099	0,098	0,097	0,098	0,001
12		0,094	0,094	0,093	0,094	0,094	0,095	0,094	0,001
12A		0,094	0,096	0,095	0,095	0,095	0,095	0,095	0,001
13	Cochran (2°)	0,091	0,094	0,090	0,090	0,091	0,090	0,091	0,002

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,169	ACEITA
Cochran Tabelado	0,281	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,263	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	2,355	
Grubbs1 Calculado - Máximo	1,746	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	2,355	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
CaO (%)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
1		3,24	3,24	3,26	3,27	3,27	3,25	3,26	0,01
1A		3,54	3,54	3,51	3,51	3,48	3,51	3,52	0,02
2		3,29	3,29	3,30	3,28	3,28	3,25	3,28	0,02
3		3,37	3,38	3,38	3,42	3,39	3,40	3,39	0,02
4		3,32	3,31	3,33	3,33	3,35	3,34	3,33	0,01
5		3,37	3,33	3,32	3,34	3,33	3,35	3,34	0,02
6		3,35	3,33	3,41	3,39	3,36	3,40	3,37	0,03
7		3,19	3,15	3,15	3,15	3,15	3,15	3,16	0,02
8		3,29	3,32	3,31	3,28	3,31	3,30	3,30	0,01
9	Cochran (1°)	3,46	3,34	3,35	3,38	3,37	3,45	3,39	0,05
10		3,31	3,33	3,31	3,36	3,32	3,33	3,33	0,02
11		3,27	3,27	3,29	3,25	3,28	3,26	3,27	0,01
12		3,30	3,25	3,30	3,26	3,30	3,25	3,28	0,03
12A	Cochran (2°)	3,30	3,30	3,32	3,27	3,18	3,27	3,27	0,05

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,227	ACEITA
Cochran Tabelado	0,262	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,850	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	2,412	
Grubbs1 Calculado - Máximo	2,263	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	2,412	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
MgO (%)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
1	Cochran (1°)	0,043	0,049	0,055	0,050	0,050	0,051	0,050	0,004
2		0,042	0,042	0,041	0,041	0,041	0,041	0,041	0,000
3	Cochran (3°)	0,039	0,038	0,040	0,044	0,039	0,039	0,040	0,002
4		0,042	0,042	0,042	0,044	0,044	0,042	0,043	0,001
5		0,042	0,042	0,042	0,043	0,043	0,043	0,043	0,001
6		0,043	0,043	0,043	0,044	0,045	0,045	0,044	0,001
7		0,041	0,041	0,041	0,041	0,042	0,041	0,041	0,000
8		0,038	0,036	0,035	0,036	0,034	0,036	0,036	0,001
9		0,048	0,049	0,049	0,049	0,049	0,049	0,049	0,000
10		0,041	0,041	0,041	0,041	0,040	0,041	0,041	0,000
11		0,045	0,044	0,044	0,043	0,043	0,042	0,044	0,001
12	Cochran (4°)	0,040	0,037	0,036	0,039	0,040	0,040	0,038	0,002
12A	Cochran (2°)	0,041	0,040	0,038	0,043	0,044	0,045	0,042	0,003

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,323	ACEITA
Cochran Tabelado	0,329	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,886	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	2,215	
Grubbs1 Calculado - Máximo	1,913	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	2,215	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
Na₂O (%)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
4		0,0030	0,0030	0,0031	0,0031	0,0030	0,0031	0,0030	0,0001
6		0,0060	0,0050	0,0060	0,0050	0,0050	0,0050	0,0053	0,0005
8		0,0058	0,0060	0,0058	0,0060	0,0061	0,0061	0,0060	0,0001
9		0,0056	0,0051	0,0041	0,0041	0,0042	0,0049	0,0047	0,0006
11	Grubbs (1°)	0,0222	0,0217	0,0217	0,0217	0,0232	0,0217	0,0220	0,0006
12		0,0051	0,0052	0,0048	0,0044	0,0045	0,0045	0,0048	0,0003

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,493	ACEITA
Cochran Tabelado	0,506	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,571	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	1,715	
Grubbs1 Calculado - Máximo	1,114	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	1,715	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
K₂O (%)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
1		0,0099	0,0107	0,0107	0,0113	0,0107	0,0113	0,0108	0,0005
4		0,0126	0,0126	0,0125	0,0126	0,0124	0,0124	0,0125	0,0001
6		0,0110	0,0110	0,0120	0,0120	0,0120	0,0110	0,0115	0,0005
8		0,0140	0,0135	0,0136	0,0138	0,0135	0,0136	0,0137	0,0002
9	Cochran (1°)	0,0117	0,0131	0,0136	0,0112	0,0139	0,0123	0,0126	0,0011
11		0,0130	0,0130	0,0130	0,0126	0,0142	0,0130	0,0131	0,0005
12		0,0108	0,0103	0,0104	0,0104	0,0112	0,0100	0,0105	0,0004

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,274	ACEITA
Cochran Tabelado	0,445	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,166	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	1,887	
Grubbs1 Calculado - Máximo	1,274	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	1,887	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
Zn (mg/kg)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
1		13	12	11	11	11	12	12	1
2	Cochran (2°)	23	30	24	22	22	20	24	3
4	Cochran (1°)	30	18	15	38	30	41	29	10
7		7	7	7	7	7	8	7	0
8		18	20	18	19	20	18	19	1
9		35	35	34	36	35	33	35	1
11		36	37	36	35	35	36	36	1
12		12	13	12	12	14	12	13	1

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,258	ACEITA
Cochran Tabelado	0,445	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,052	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	1,887	
Grubbs1 Calculado - Máximo	1,277	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	1,887	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
Cu (mg/kg)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
1		10	10	10	10	10	10	10	0
2		7	7	7	7	7	7	7	0
4	Cochran (1°)	17	19	17	22	21	19	19	2
7		12	12	12	12	13	13	12	1
8		12	12	11	10	10	11	11	1
9		11	11	12	12	11	11	11	1
11		12	12	12	11	14	12	12	1
12		9	10	10	9	9	11	10	1
12A		12	11	12	11	11	11	11	1

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,299	ACEITA
Cochran Tabelado	0,360	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	2,087	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	2,126	
Grubbs1 Calculado - Máximo	1,001	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	2,126	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
Co (mg/kg)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
2		5	5	5	5	5	5	5	0
4	Cochran (3°)	13	11	11	11	11	11	11	1
7		7	8	7	8	7	7	7	1
8	Cochran (1°)	33	30	31	35	33	35	33	2
9	Cochran (2°)	15	16	13	13	13	13	14	1
11		13	14	13	13	14	13	13	1
12		31	31	31	31	31	31	31	0

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,500	ACEITA
Cochran Tabelado	0,590	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	0,780	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	1,481	
Grubbs1 Calculado - Máximo	1,432	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	1,481	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
Cr (mg/kg)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
1		66	63	66	63	66	66	65	2
2		56	57	57	57	57	57	57	0
4	Cochran (1°)	42	43	40	51	52	49	46	5
7		54	53	55	54	52	54	54	1
8	Grubbs (2°)	34	35	34	35	32	32	34	1
11		63	63	65	61	63	66	64	2
12		65	62	64	61	61	62	63	2
12A		56	55	56	58	58	59	57	2

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,262	ACEITA
Cochran Tabelado	0,445	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,345	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	1,887	
Grubbs1 Calculado - Máximo	1,161	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	1,887	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
Pb (mg/kg)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
2		16	17	17	18	20	15	17	2
4		29	29	30	31	24	32	29	3
7	Cochran (1°)	106	107	105	120	116	125	113	8
8		16	16	18	18	17	18	17	1
9		20	21	24	20	22	22	22	2
11		15	15	15	15	15	14	15	0
12		51	47	48	50	48	47	49	2
12A		40	43	46	44	42	44	43	2

Resultados finais:

Cochran Calculado	0,369	ACEITA
Cochran Tabelado	0,397	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	0,925	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	2,020	
Grubbs1 Calculado - Máximo	1,562	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	2,020	

ISO 5725
ANÁLISE:

MATERIAL: MINÉRIO DE FERRO IPT123
Ni (mg/kg)

Lab	Disperso pelo teste de:	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Rep 4	Rep 5	Rep 6	média	s
2		16	16	16	16	16	16	16	0
4	Cochran (1°)	6	6	7	6	10	7	7	2
8	Cochran (3°)	20	21	20	19	20	19	20	1
9		10	10	10	10	10	10	10	0
11	Cochran (2°)	16	17	18	15	16	15	16	1
12		13	14	13	13	14	14	14	1

Resultados finais:

Cochran Calculado	1,000	REJEITA
Cochran Tabelado	0,707	
Grubbs1 Calculado - Mínimo	1,051	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Mínimo	1,155	
Grubbs1 Calculado - Máximo	0,940	ACEITA
Grubbs1 Tabelado - Máximo	1,155	

APÊNDICE B

Representação gráfica dos resultados

Figura 1 - Representação gráfica dos resultados de TiO_2 do PI

Figura 2 - Representação gráfica dos resultados de P do PI

Figura 3 - Representação gráfica dos resultados de S do PI

Figura 4 - Representação gráfica dos resultados de MnO do PI

Figura 5 - Representação gráfica dos resultados de CaO do PI

Figura 6 - Representação gráfica dos resultados de MgO do PI

Figura 7 - Representação gráfica dos resultados de MgO do PI

Figura 8 - Representação gráfica dos resultados de K₂O do PI

Figura 9 - Representação gráfica dos resultados de Ba do PI

Figura 10 - Representação gráfica dos resultados de Zn do PI

Figura 11 - Representação gráfica dos resultados de Co do PI

Figura 12 - Representação gráfica dos resultados de Cr do PI

Figura 13 - Representação gráfica dos resultados de Ni do PI

Figura 14 - Representação gráfica dos resultados de V do PI

ANEXO A

Resultados dos laboratórios

PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA - MINÉRIO DE FERRO - IPT 123

			Fe total %	Fe total %	SiO ₂ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	S %	MnO %	CaO %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Cr mg/kg
METODO			Volumetria (cloreto de estanho II - dicromato de potássio)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Gravimetria (desidratação com HClO ₄ , eliminação com HF)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Volumetria (titulação ácido-base)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Combustão Direta (detector de infravermelho)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica
Expressão dos resultados			XX,XX	XX,XX	X,XX	X,XX	X,XX	X,XX	X,XXXX	X,XXX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXXX	XX	XX	XX
Massa utilizada por amostra(g)			0,3000g	0,2000 g	1,000 g	0,2000 g	0,5000 g	0,2000 g	1,000 g	1,000 g	1,000 g	0,2000 g	1,000 g	1,000 g	1,000 g	1,000 g	0,5000 g
RESULTADOS	Frasco 3F	1	65,45	65,12	2,75	2,82	0,44	0,35	0,0046	0,092	3,54	3,24	0,043	0,0099	13	10	66
		2	65,54	64,97	2,75	2,82	0,46	0,39	0,0041	0,092	3,54	3,24	0,049	0,0107	12	10	63
		3	65,54	65,41	2,74	2,86	0,46	0,45	0,0052	0,092	3,51	3,26	0,055	0,0107	11	10	66
	Frasco 5S	1	65,31	65,16	2,74	2,87	0,46	0,41	0,0039	0,092	3,51	3,27	0,050	0,0113	11	10	63
		2	65,36	65,18	2,75	2,83	0,43	0,42	0,0049	0,092	3,48	3,27	0,050	0,0107	11	10	66
		3	65,36	65,25	2,74	2,91	0,44	0,46	0,0077	0,092	3,51	3,25	0,051	0,0113	12	10	66
	Média			65,43	65,18	2,75	2,85	0,45	0,42	0,0051	0,092	3,52	3,26	0,050	0,0108	12	10
Desvio Padrão			0,10	0,15	0,005	0,04	0,01	0,03	0,0014	0,000	0,02	0,01	0,004	0,0005	1	0	2
Controle (Material Certificado)			IPT30	IPT30	IPT30	IPT30	IPT30	IPT30	IPT23A	IPT23A	IPT30	IPT30	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A
Valor Certificado			65,11(8)	65,11(8)	2,72(4)	2,72(4)	0,85(4)	0,85(4)	0,005(1)	0,116(3)	2,61(5)	2,61(5)	0,066(3)	0,010(1)	16(3)	10(2)	100(5)
Valor Encontrado 1			65,17		2,72		0,84		0,0055	0,115	2,58		0,068	0,0090	14	8	98
Valor Encontrado 2			65,08		2,67		0,82		0,0053	0,115	2,64		0,069	0,0091	14	8	98
Média			65,13		2,70		0,83		0,0054	0,115	2,61		0,069	0,0091	14	8	98

PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA - MINÉRIO DE FERRO - IPT 123

			Fe total %	SiO ₂ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P %	P %	S %	MnO %	CaO %	MgO %	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Pb mg/kg	Ni mg/kg	V mg/kg
METODO			Volumetria (cloreto de Titânio III - dicromato de potássio)	Gravimetria (insolubilização com HCl - eliminação com HF)	Espectrometria de Emissão (ICP) 288,158nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 308,215nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 334,940nm	Espectrofotometria UV-Visível (azul de molibdênio)	Espectrometria de Emissão (ICP) 178,287nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 182,037nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 257,610nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 393,367nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 279,553nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 213,856nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 324,754nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 228,616nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 283,563nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 283,306nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 221,647nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 310,230nm
Expressão dos resultados			XX,XX	X,XX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXX	X,XXXX	X,XXX	X,XX	X,XXX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
Massa utilizada por amostra(g)			0,4	1,0				0,5												
RESULTADOS	Frasco 1F	1	65,06	2,76	2,83	0,47	0,055	0,026	0,028	0,0100	0,094	3,29	0,042	23	7	5	56	16	16	52
		2	65,06	2,77	2,84	0,47	0,055	0,026	0,029	0,0100	0,094	3,29	0,042	30	7	5	57	17	16	54
		3	65,20	2,74	2,83	0,47	0,055	0,026	0,029	0,0100	0,094	3,30	0,041	24	7	5	57	17	16	55
	Frasco 6S	1	65,14	2,79	2,84	0,47	0,055	0,026	0,029	0,0097	0,094	3,28	0,041	22	7	5	57	18	16	55
		2	65,16	2,77	2,83	0,46	0,054	0,026	0,029	0,0100	0,094	3,28	0,041	22	7	5	57	20	16	56
		3	65,01	2,77	2,83	0,47	0,054	0,026	0,029	0,0100	0,094	3,25	0,041	20	7	5	57	15	16	55
Média			65,10	2,77	2,83	0,47	0,055	0,026	0,029	0,0100	0,094	3,28	0,041	24	7	5	57	17	16	55
Desvio Padrão			0,07	0,01	0,005	0,002	0,0005	0,000	0,0003	0,0001	0,000	0,02	0,0004	3	0	0	0,4	2	0	1
Controle (Material Certificado)			IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A		
Valor Certificado			65,81(6)	3,45(4)	3,45(4)	1,21(3)	0,100(4)	0,042(2)	0,042(2)	0,005(1)	0,116(3)	0,022(3)	0,066(3)	16(3)	10(2)	40(10)	100(5)	40(6)		
Valor Encontrado 1			65,65	3,50	3,48	1,21	0,097	0,042	0,041	0,0047	0,116	0,022	0,072	14	6	4	100	13		
Valor Encontrado 2			65,76	3,53	3,50	1,21	0,097	0,042	0,041	0,0048	0,116	0,021	0,072	13	5	4	97	12		
Valor Encontrado 3			65,84		3,49	1,21	0,096	0,042	0,041	0,0048	0,115	0,022	0,071	13	5	4	98	13		
Média			65,75	3,52	3,49	1,21	0,097	0,042	0,041	0,0048	0,116	0,022	0,072	13	5	4	98	13		

PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA - MINÉRIO DE FERRO - IPT 123

			Fe total %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P %	MnO %	CaO %	MgO %
METODO			Volumetria (cloreto de Titânio III - dicromato de potássio)	Espectrometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectrometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectrometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectrometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectrometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectrometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectrometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)
Expressão dos resultados			XX,XX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXX	X,XX	X,XXX
Massa utilizada por amostra(g)			0,4	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68
RESULTADOS	Frasco 2S	1	65,10	2,77	0,48	0,054	0,027	0,094	3,37	0,039
		2	65,12	2,76	0,49	0,049	0,026	0,092	3,38	0,038
		3	65,08	2,75	0,48	0,052	0,026	0,093	3,38	0,040
	Frasco 6M	1	65,07	2,77	0,50	0,050	0,028	0,096	3,42	0,044
		2	65,00	2,75	0,48	0,051	0,027	0,102	3,39	0,039
		3	65,10	2,79	0,49	0,048	0,026	0,103	3,40	0,039
	Média			65,08	2,77	0,49	0,051	0,027	0,097	3,39
Desvio Padrão			0,04	0,02	0,01	0,002	0,001	0,005	0,02	0,002
Controle (Material Certificado)			IPT23A	IPT30	IPT21A	IPT30	IPT30	IPT21A	IPT30	IPT30
Valor Certificado			65,81(6)	2,72(4)	0,75(1)	0,052(6)	0,026(3)	0,017(2)	2,61(5)	0,28(3)
Valor Encontrado 1			65,78	2,71	0,78	0,047	0,026	0,016	2,69	0,286
Valor Encontrado 2			65,80	2,71	0,78	0,050	0,026	0,018	2,70	0,295
Média			65,79	2,71	0,78	0,049	0,026	0,017	2,70	0,291

PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA - MINÉRIO DE FERRO - IPT 123

			Fe total %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P %	S %	MnO %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Pb mg/kg	Ni mg/kg
MÉTODO			Volumetria (dicreto de estanho II - dicromato de potássio)	Fusão com Na ₂ CO ₃ e Na ₂ B ₄ O ₇ e leitura em plasma (ICP) 251,611nm	Fusão com Na ₂ CO ₃ e Na ₂ B ₄ O ₇ e leitura em plasma (ICP) 396,152nm	Fusão com Na ₂ CO ₃ e Na ₂ B ₄ O ₇ e leitura em plasma (ICP) 334,941nm	Fusão com Na ₂ CO ₃ e Na ₂ B ₄ O ₇ e leitura em plasma (ICP) 178,290nm	Combustão direta (Fusão com W ou Fe metálico no analisador simultâneo de carbono e enxofre)	Fusão com Na ₂ CO ₃ e Na ₂ B ₄ O ₇ e leitura em plasma (ICP) 293,306nm	Fusão com Na ₂ CO ₃ e Na ₂ B ₄ O ₇ e leitura em plasma (ICP) 422,673nm	Fusão com Na ₂ CO ₃ e Na ₂ B ₄ O ₇ e leitura em plasma (ICP) 383,826nm	Solubilização com HCl e HF em forno de micro-ondas e leitura em plasma (ICP) 589,592nm	Solubilização com HCl e HF em forno de micro-ondas e leitura em plasma (ICP) 766,491nm	Solubilização com HCl, HNO ₃ , HF e HClO ₄ e leitura em absorção atômica 213,9nm	Solubilização com HCl e HF em forno de micro-ondas e leitura em plasma (ICP) 324,754nm	Solubilização com HCl e HF em forno de micro-ondas e leitura em plasma (ICP) 228,616nm	Solubilização com HCl e HF em forno de micro-ondas e leitura em plasma (ICP) 284,984nm	Solubilização com HCl, HNO ₃ , HF e HClO ₄ e leitura em absorção atômica 283,3nm	Solubilização com HCl, HNO ₃ , HF e HClO ₄ e leitura em plasma (ICP) 341,476nm
Expressão dos resultados			XX,XX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXXX	X,XXX	X,XX	X,XXX	X,XXXX	X,XXXX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
Massa utilizada por análise (g)			0,3000	0,3000	0,3000	0,3000	0,3000	0,2000	0,3000	0,3000	0,3000	1,0000	1,0000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000
RESULTADOS	Frasco 1 M	1	65,44	2,71	0,45	0,054	0,023	0,0045	0,092	3,32	0,042	0,0030	0,0126	30	17	13	42	29	6
		2	65,16	2,74	0,45	0,055	0,025	0,0047	0,092	3,31	0,042	0,0030	0,0126	18	19	11	43	29	6
		3	65,13	2,74	0,46	0,055	0,025	0,0055	0,092	3,33	0,042	0,0031	0,0125	15	17	11	40	30	7
	Frasco 5 F	1	65,31	2,72	0,46	0,054	0,024	0,0057	0,092	3,33	0,044	0,0031	0,0126	38	22	11	51	31	6
		2	65,12	2,74	0,46	0,055	0,024	0,0055	0,092	3,35	0,044	0,0030	0,0124	30	21	11	52	24	10
		3	65,13	2,74	0,46	0,055	0,025	0,0048	0,092	3,34	0,042	0,0031	0,0124	41	19	11	49	32	7
Média			65,21	2,73	0,46	0,055	0,024	0,0051	0,092	3,33	0,043	0,0030	0,0125	29	19	11	46	29	7
Desvio Padrão			0,13	0,01	0,004	0,0002	0,001	0,0005	0,0003	0,01	0,001	0,0001	0,0001	10	2	1	5	3	2
Controle (Material Certificado)			IPT 21A	IPT 21A	IPT 21A	IPT 21A	IPT 21A	Leco 501-506	IPT 21A	IPT 21A	IPT 21A								
Valor Certificado			68,48(3)	0,96(2)	0,75(1)	0,038(4)	0,015(2)	0,0072(9)	0,017(2)	0,013(3)	0,022(2)								
Valor Encontrado 1			68,52	0,94	0,75	0,035	0,012	0,0072	0,016	0,010	0,022								
Valor Encontrado 2			68,53																
Média			68,53	0,94	0,75	0,035	0,012	0,0072	0,016	0,010	0,022								

PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA - MINÉRIO DE FERRO - IPT 123

			Fe total %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P %	S %	MnO %	CaO %	MgO %
METODO			Volumetria (cloreto de Titânio III - dicromato de potássio)	Gravimetria (insolubilização com HCl - eliminação com HF)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria UV-Visível (diantipirimetano)	Espectrofotometria UV-Visível (azul de molibdênio)	Combustão Direta (detector de infravermelho)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica
Expressão dos resultados			XX,XX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXXX	X,XXX	X,XX	X,XXX
Massa utilizada por amostra(g)			0,4000	1,0000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000
RESULTADOS	Frasco 3S	1	65,05	2,72	0,46	0,060	0,027	0,0030	0,102	3,37	0,042
		2	65,07	2,78	0,46	0,060	0,026	0,0032	0,102	3,33	0,042
		3	65,10	2,83	0,46	0,060	0,027	0,0030	0,103	3,32	0,042
	Frasco 4M	1	64,97	2,72	0,46	0,070	0,027	0,0031	0,103	3,34	0,043
		2	64,95	2,70	0,46	0,070	0,027	0,0033	0,103	3,33	0,043
		3	64,99	2,75	0,46	0,061	0,026	0,0030	0,103	3,35	0,043
	Média			65,02	2,75	0,46	0,064	0,027	0,0031	0,103	3,34
Desvio Padrão			0,06	0,05	0,00	0,005	0,0005	0,0001	0,0005	0,02	0,0005
Controle (Material Certificado)			IPT23A	IPT23A	ASCRM007	IPT30	IPT30	JSS852-2	IPT23A	IPT30	ASCRM007
Valor Certificado			65,81(6)	3,45(4)	0,33	0,052(6)	0,026(3)	0,0020	0,116(3)	2,61(5)	0,025
Valor Encontrado 1			65,81	3,42	0,32	0,051	0,027	0,0021	0,114	2,62	0,024
Valor Encontrado 2			65,82	3,41	0,33	0,052	0,027	0,0022	0,115	2,60	0,025
Média			65,82	3,42	0,33	0,051	0,027	0,0022	0,115	2,61	0,025

PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA - MINÉRIO DE FERRO - IPT 123

			Fe total %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P %	S %	MnO %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %
METODO			Volumetria (cloreto de Titânio III - dicromato de potássio)	Gravimetria (insolubilização com HCl - eliminação com HF)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria UV-Visível (dianipirimetano)	Espectrofotometria UV-Visível (azul de molibdênio)	Combustão Direta (detector de infravermelho)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica
Expressão dos resultados			XX,XX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXXX	X,XXX	X,XX	X,XXX	X,XXXX	X,XXXX
Massa utilizada por amostra(g)			0,4000	1,0000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000
RESULTADOS	Frasco 1S	1	65,24	2,57	0,43	0,057	0,025	0,0033	0,102	3,35	0,043	0,0060	0,0110
		2	65,23	2,60	0,43	0,057	0,025	0,0035	0,102	3,33	0,043	0,0050	0,0110
		3	65,24	2,59	0,43	0,057	0,025	0,0034	0,103	3,41	0,043	0,0060	0,0120
	Frasco 2F	1	65,19	2,66	0,44	0,057	0,025	0,0038	0,102	3,39	0,044	0,0050	0,0120
		2	65,19	2,67	0,44	0,057	0,025	0,0038	0,103	3,36	0,045	0,0050	0,0120
		3	65,23	2,67	0,44	0,057	0,025	0,0037	0,103	3,40	0,045	0,0050	0,0110
	Média			65,22	2,63	0,44	0,057	0,025	0,0036	0,103	3,37	0,044	0,0053
Desvio Padrão			0,02	0,05	0,004	0,0001	0,0001	0,0002	0,0005	0,03	0,001	0,0005	0,0005
Controle (Material Certificado)			IPT23A	IPT23A	ASCRM007	IPT30	IPT30	JSS852-2	IPT23A	IPT30	ASCRM007	SARM 11	ASCRM004
Valor Certificado			65,81(6)	3,45(4)	0,33	0,052(6)	0,026(3)	0,0020	0,116(3)	2,61(5)	0,025	0,0150	0,0250
Valor Encontrado 1			65,81	3,42	0,32	0,051	0,027	0,0021	0,114	2,62	0,024	0,0140	0,0240
Valor Encontrado 2			65,82	3,41	0,33	0,052	0,027	0,0022	0,115	2,60	0,025	0,0150	0,0250
Média			65,82	3,42	0,33	0,051	0,027	0,0022	0,115	2,61	0,025	0,0145	0,0245

PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA - MINÉRIO DE FERRO - IPT 123

			Fe total %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P %	MnO %	CaO %	MgO %	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Pb mg/kg
METODO			Volumetria (cloreto de Titânio III - dicromato de potássio)	Espectrometria de Emissão (ICP) 288,1nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 308,2nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 334,9nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 178,290nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 257,6nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 393,3nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 279,5nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 213,85nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 324,75nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 228,61nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 283,56	Espectrometria de Emissão (ICP) 283,30
Expressão dos resultados			XX,XX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXX	X,XX	X,XXX	XX	XX	XX	XX	XX
Massa utilizada por amostra(g)			0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
RESULTADOS	Frasco 4S	1	64,98	2,79	0,47	0,058	0,026	0,096	3,19	0,041	7	12	7	54	106
		2	64,98	2,74	0,47	0,057	0,026	0,095	3,15	0,041	7	12	8	53	107
		3	65,07	2,76	0,46	0,057	0,026	0,095	3,15	0,041	7	12	7	55	105
	Frasco 5M	1	65,21	2,76	0,47	0,057	0,026	0,095	3,15	0,041	7	12	8	54	120
		2	65,15	2,81	0,47	0,057	0,028	0,096	3,15	0,042	7	13	7	52	116
		3	65,21	2,77	0,47	0,057	0,026	0,096	3,15	0,041	8	13	7	54	125
	Média			65,10	2,77	0,47	0,057	0,026	0,096	3,16	0,041	7	12	7	54
Desvio Padrão			0,11	0,02	0,004	0,0004	0,001	0,001	0,02	0,0004	0,4	0,5	0,5	1	8
Controle (Material Certificado)			IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A
Valor Certificado			65,81(6)	3,45(4)	1,21(3)	0,100(4)	0,042(2)	0,116(3)	0,022(3)	0,066(3)	16(3)	10(2)	40(10)	100(5)	40(6)
Valor Encontrado 1			65,82	3,44	1,22	0,099	0,041	0,116	0,020	0,065	16	9	4	101	44
Valor Encontrado 2			65,82	3,42	1,21	0,099	0,040	0,116	0,020	0,064	16	10	4	99	34
Valor Encontrado 3			65,83	3,44	1,21	0,098	0,040	0,118	0,020	0,066	16	10	4	100	41
Média			65,82	3,43	1,21	0,099	0,040	0,117	0,020	0,065	16	10	4	100	40

PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA - MINÉRIO DE FERRO - IPT 123

			Fe total %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P %	S %	MnO %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Pb mg/kg	Ni mg/kg
METODO			Volumetria (doreto de estanho II - dicromato de potássio)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Combustão Direta (detector de infravermelho)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica
Expressão dos resultados			XX,XX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXXX	X,XXX	X,XX	X,XXX	X,XXXX	X,XXXX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
Massa utilizada por amostra(g)			0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
RESULTADOS	Frasco 3M	1	65,04	2,76	0,45	0,055	0,026	0,0026	0,091	3,29	0,038	0,0058	0,0140	18	12	33	34	16	20
		2	65,11	2,77	0,46	0,058	0,026	0,0025	0,090	3,32	0,036	0,0060	0,0135	20	12	30	35	16	21
		3	65,09	2,79	0,47	0,056	0,026	0,0025	0,091	3,31	0,035	0,0058	0,0136	18	11	31	34	18	20
	Frasco 7M	1	65,11	2,76	0,46	0,056	0,026	0,0031	0,090	3,28	0,036	0,0060	0,0138	19	10	35	35	18	19
		2	65,19	2,77	0,46	0,058	0,026	0,0025	0,091	3,31	0,034	0,0061	0,0135	20	10	33	32	17	20
		3	65,13	2,77	0,46	0,058	0,026	0,0025	0,090	3,30	0,036	0,0061	0,0136	18	11	35	32	18	19
Média			65,11	2,77	0,46	0,057	0,026	0,0026	0,091	3,30	0,036	0,0060	0,0137	19	11	33	34	17	20
Desvio Padrão			0,05	0,01	0,005	0,001	0,0002	0,0002	0,0002	0,01	0,001	0,0001	0,0002	1	1	2	1	1	1
Controle (Material Certificado)			IPT23A	IPT30	JSS812-3	JSS812-3	IPT30	IPT23A	IPT23A	IPT30	IPT23A	CECA 677-2	CECA 677-2	SARM11	SARM11	IPT23A	IPT21A	SARM11	JSS812
Valor Certificado			65,81(6)	2,72(4)	0,42	0,061	0,026(3)	0,005(1)	0,116(3)	2,61(5)	0,066(3)	0,0070	0,0080	23	11	40(10)	120(10)	18	20
Valor Encontrado 1			65,80	2,73	0,43	0,064	0,026	0,0050	0,115	2,62	0,064	0,0065	0,0082	20	10	35	13	16	18
Valor Encontrado 2			65,80	2,73	0,43	0,062	0,026	0,0052	0,114	2,62	0,066	0,0068	0,0081	21	10	36	12	17	19
Média			65,80	2,73	0,43	0,063	0,026	0,005	0,114	2,62	0,065	0,0067	0,0082	21	10	36	13	17	19

PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA - MINÉRIO DE FERRO - IPT 123

			Fe total %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P %	MnO %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Co mg/kg	Pb mg/kg	Ni mg/kg
METODO			Volumetria (loreto de Titânio III - dicromato de potássio)	Espectrometria de Emissão (ICP) 288,158 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 396,152 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 334,941 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 178,280 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 294,920 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 422,673 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 285,213 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 589,592 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 766,491 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 213,856 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 324,754 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 228,616 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 405,783 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 221,647 nm
Expressão dos resultados			XX,XX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXX	X,XX	X,XXX	X,XXXX	X,XXXX	XX	XX	XX	XX	XX
Massa utilizada por amostra(g)			0,4	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0	0,2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
RESULTADOS	Frasco 3F	1	64,89	2,84	0,47	0,054	0,027	0,094	3,46	0,048	0,0056	0,0117	35	11	15	20	10
		2	64,83	2,79	0,46	0,054	0,027	0,094	3,34	0,049	0,0051	0,0131	35	11	16	21	10
		3	64,90	2,78	0,46	0,054	0,027	0,097	3,35	0,049	0,0041	0,0136	34	12	13	24	10
	Frasco 5S	1	64,94	2,80	0,46	0,053	0,026	0,096	3,38	0,049	0,0041	0,0112	36	12	13	20	10
		2	64,94	2,81	0,46	0,054	0,026	0,094	3,37	0,049	0,0042	0,0139	35	11	13	22	10
		3	64,80	2,81	0,46	0,054	0,027	0,094	3,45	0,049	0,0049	0,0123	33	11	13	22	10
Média			64,88	2,81	0,46	0,054	0,027	0,095	3,39	0,049	0,0047	0,0126	35	11	14	22	10
Desvio Padrão			0,06	0,02	0,00	0,000	0,001	0,001	0,05	0,000	0,0006	0,0011	1	1	1	2	0
Controle (Material Certificado)			IPT23A	CKS02	IPT21A	CKS02	URO 682	ASCRM004	ISO 90	CKS02	27F	ISO 96	CKS02	ISO 71	ISO 90	ISO 71	ISO 71
Valor Certificado			65,81(6)	2,41	0,75(1)	0,054	0,036	0,516	3,08	0,049	0,0120	0,0150	57	12	12	25	22
Valor Encontrado 1			65,76	2,41	0,73	0,050	0,035	0,516	3,13	0,044	0,0123	0,0137	50	13	14	25	20
Valor Encontrado 2			65,81	2,44	0,73	0,050	0,036	0,516	3,11	0,044	0,0118	0,0142	50	12	14	25	21
Média			65,79	2,43	0,73	0,050	0,036	0,516	3,12	0,044	0,0121	0,0140	50	13	14	25	21

PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA - MINÉRIO DE FERRO - IPT 123

			Fe total %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P %	MnO %	CaO %	MgO %
MÉTODO			Volumetria (cloreto de Titânio III - dicromato de potássio)	Gravimetria (insolubilização com HCl - eliminação com HF)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria UV-Visível (diantipirimetano)	Espectrofotometria UV-Visível (azul de molibdênio)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica
Expressão dos resultados			XX,XX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXX	X,XX	X,XXX
Massa utilizada por amostra(g)			0,4	1,0	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,1000	0,5000
RESULTADOS	Frasco 1M	1	65,12	2,76	0,46	0,053	0,027	0,095	3,31	0,041
		2	65,08	2,79	0,45	0,053	0,028	0,095	3,33	0,041
		3	65,05	2,76	0,46	0,052	0,028	0,095	3,31	0,041
	Frasco 2S	1	65,06	2,79	0,45	0,053	0,026	0,094	3,36	0,041
		2	65,09	2,76	0,45	0,054	0,025	0,095	3,32	0,040
		3	65,13	2,81	0,46	0,054	0,026	0,095	3,33	0,041
	Média			65,09	2,78	0,46	0,053	0,026	0,095	3,33
Desvio Padrão			0,03	0,02	0,006	0,0008	0,001	0,001	0,02	0,000
Controle (Material Certificado)			IPT 23A	IPT 30	682-I	682-I	IPT-23	IPT-23	IPT-30	IPT-23A
Valor Certificado			65,81(6)	2,72(4)	0,384	0,053	0,042(2)	0,116(3)	2,61(5)	0,066(3)
Valor Encontrado 1			65,78	2,71	0,382	0,051	0,041	0,1155	2,67	0,066
Valor Encontrado 2			65,79	2,7	0,381	0,051	0,04	0,1157	2,64	0,066
Média			65,78	2,7	0,382	0,051	0,041	0,116	2,66	0,066

PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA - MINÉRIO DE FERRO - IPT 123

			Fe total %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P %	S %	MnO %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Pb mg/kg	Ni mg/kg
METODO			Volumetria (cloreto de Titânio III - dicromato de potássio)	Espectrometria de Emissão (ICP) 288,158nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 396,152nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 334,94nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 178,28nm	Combustão Direta (detector de infravermelho)	Espectrometria de Emissão (ICP) 294,92nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 317,933nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 279,55nm	Fotometria de Chama	Fotometria de Chama	Espectrometria de Emissão (ICP) 213,856nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 324,724nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 228,616nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 267,716nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 220,35nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 231,604nm
Expressão dos resultados			XX,XX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXXX	X,XXX	X,XX	X,XXX	X,XXXX	X,XXXX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
Massa utilizada por amostra(g)			0,400	0,100	0,100	0,100	0,100	0,300	0,100	0,100	0,100	0,500	0,500	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
RESULTADOS	Frasco 4M	1	65,15	2,79	0,45	0,062	0,035	0,0027	0,099	3,27	0,045	0,0222	0,0130	36	12	13	63	15	16
		2	65,16	2,79	0,44	0,062	0,035	0,0027	0,099	3,27	0,044	0,0217	0,0130	37	12	14	63	15	17
		3	65,17	2,76	0,45	0,063	0,032	0,0027	0,099	3,29	0,044	0,0217	0,0130	36	12	13	65	15	18
	Frasco 1F	1	65,16	2,75	0,45	0,062	0,032	0,0025	0,099	3,25	0,043	0,0217	0,0126	35	11	13	61	15	15
		2	65,14	2,74	0,44	0,060	0,032	0,0026	0,098	3,28	0,043	0,0232	0,0142	35	14	14	63	15	16
		3	65,16	2,73	0,44	0,061	0,033	0,0027	0,097	3,26	0,042	0,0217	0,0130	36	12	13	66	14	15
Média			65,16	2,76	0,44	0,062	0,033	0,0026	0,098	3,27	0,044	0,0220	0,0131	36	12	13	64	15	16
Desvio Padrão			0,01	0,03	0,00	0,001	0,001	0,0001	0,001	0,01	0,001	0,0006	0,0005	1	1	1	2	0	1
Controle (Material Certificado)			IPT 21 A	IPT 30	IPT 30	IPT 30	IPT 30	P690(Nist)	IPT 30	IPT 30	IPT 30	EC 680-1	EC 680-1	EC 680-1	EC 680-1	EC 680-1	EC 680-1	EC 680-1	EC680-1
Valor Certificado			68,48(3)	2,72(4)	0,85(4)	0,052(6)	0,026(3)	0,0030	0,041(5)	2,61(5)	0,28(3)	0,1720	0,0940	1650	630	130	50	3170	70
Valor Encontrado 1			68,49	2,71	0,90	0,047	0,028	0,0033	0,0383	2,64	0,280	0,1691	0,0895	1514	595	133	31	4438	65
Valor Encontrado 2			68,56	2,70	0,89	0,047	0,031	0,0032	0,0376	2,64	0,277	0,1743	0,0914	1546	597	139	32	4400	62
Média			68,53	2,70	0,89	0,047	0,029	0,0033	0,038	2,64	0,28	0,1717	0,0904	1530	596	136	32	4419	64

PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA - MINÉRIO DE FERRO - IPT 123

			Fe _{total} %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	TiO ₂ %	P %	S %	MnO %	MnO %	CaO %	CaO %	MgO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Cu mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cr mg/kg	Pb mg/kg	Pb mg/kg	Ni mg/kg	
MÉTODO			Volumetria (cloreto de estanho II - dicromato de potássio)	Gravimetria (insolubilização com HCl - eliminação com HF)	Espectrometria de Emissão (ICP) 396,15nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 323,45nm	Espectrofotometria UV-Visível (ácido cromotrópico) - 470nm	Espectrofotometria UV-Visível (azul de molibdênio) - 820nm	Combustão Direta (detector de infravermelho)	Espectrometria de Emissão (ICP) 279,48nm	Espectrofotometria de Absorção Atômica 279,5nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 393,37nm	Espectrofotometria de Absorção Atômica 422,7nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 285,213nm	Espectrofotometria de Absorção Atômica 285,2nm	Espectrofotometria de Absorção Atômica 589,0nm	Espectrofotometria de Absorção Atômica 766,8nm	Espectrofotometria de Absorção Atômica 213,9nm	Espectrofotometria de Absorção Atômica 324,7nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 327,40nm	Espectrofotometria de Absorção Atômica 240,7nm	Espectrofotometria de Absorção Atômica 357,9nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 357,87nm	Espectrofotometria de Absorção Atômica 283,3nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 220,353nm	Espectrofotometria de Absorção Atômica 232,0nm	
Expres.dos resultados			XX,XX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXX	X,XXXX	X,XXX	X,XXX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXXX	X,XXXX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
Massa por amostra(g)			0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0	0,1	0,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	5,0	1,0	1,0	5,0	1,0	1,0	
RESULTADOS	B2M	1	65,00	2,74	0,44	0,057	0,052	0,024	0,0043	0,094	0,094	3,30	3,30	0,040	0,041	0,0051	0,0108	12	9	12	31	65	56	51	40	13	
		2	65,02	2,76	0,44	0,057	0,053	0,026	0,0048	0,094	0,096	3,25	3,30	0,037	0,040	0,0052	0,0103	13	10	11	31	62	55	47	43	14	
		3	65,07	2,77	0,44	0,057	0,053	0,023	0,0053	0,093	0,095	3,30	3,32	0,036	0,038	0,0048	0,0104	12	10	12	31	64	56	48	46	13	
	B4F	1	65,08	2,75	0,45	0,056	0,053	0,026	0,0045	0,094	0,095	3,26	3,27	0,039	0,043	0,0044	0,0104	12	9	11	31	61	58	50	44	13	
		2	64,98	2,80	0,45	0,055	0,053	0,026	0,0055	0,094	0,095	3,30	3,18	0,040	0,044	0,0045	0,0112	14	9	11	31	61	58	48	42	14	
		3	64,88	2,79	0,44	0,055	0,052	0,023	0,0047	0,095	0,095	3,25	3,27	0,040	0,045	0,0045	0,0100	12	11	11	31	62	59	47	44	14	
	Média			65,01	2,77	0,44	0,056	0,053	0,025	0,0049	0,094	0,095	3,28	3,27	0,038	0,042	0,0048	0,0105	13	10	11	31	63	57	49	43	14
Desvio Padrão			0,07	0,02	0,003	0,001	0,001	0,002	0,0005	0,001	0,001	0,03	0,05	0,002	0,003	0,0003	0,0004	1	1	1	0	2	2	2	2	1	
Controle (Mat. Cert.)			NIST271	IPT 30	IPT 30	IPT 30	IPT 30	IPT 30	NIST692	NIST693	NIST693	IPT 30	IPT 30	NIST692	IPT 23A	NIST692	IPT 23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	-	
Valor Certificado			65,97(5)	2,72 (4)	0,85(4)	0,052(6)	0,052(6)	0,026(3)	0,005(1)	0,091(4)	0,091(4)	2,61(5)	2,61(5)	0,035(4)	0,066(3)	0,008(2)	0,010(1)	16(3)	10(2)	10(2)	40(10)	0(0,5)	0(0,5)	40(10)	40(10)	-	
Valor Encontrado 1			66,00	2,62	0,83	0,047	0,044	0,027	0,0043	0,086	0,086	2,63	2,57	0,030	0,065	0,0064	0,0095	18	9	10	30	10	9,6	45	42	-	
Valor Encontrado 2			65,91	2,72	0,84	0,047	0,045	0,025	0,0040	0,086	0,087	2,57	2,57	0,032	0,063	0,0071	0,0110	16	8	10	30	10	9,4	45	42	-	
Média			65,96	2,67	0,83	0,047	0,045	0,026	0,0042	0,086	0,087	2,60	2,57	0,031	0,064	0,0068	0,0103	17	9	10	30	10	9,5	45	42	-	

PROGRAMA INTERLABORATORIAL PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA - MINÉRIO DE FERRO - IPT 123

			Fe total %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	P %	MnO %
METODO			Volumetria (cloreto de Titânio III - dicromato de potássio)	Gravimetria (insolubilização com HCl - eliminação com HF)	Volumetria (complexometria com EDTA)	Espectrofotometria UV-Visível (diantipirimetano)	Espectrofotometria UV-Visível (azul de molibdênio)	Espectrofotometria UV-Visível (perodato de potássio)
Expressão dos resultados			XX,XX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXX
Massa utilizada por amostra(g)			0,4	1,0	0,2	0,5	0,5	1,0
RESULTADOS	Frasco 1S	1	65,19	2,88	0,52	0,050	0,027	0,091
		2	64,99	2,82	0,52	0,046	0,024	0,094
		3	65,03	2,80	0,52	0,046	0,024	0,090
	Frasco 5M	1	65,18	2,92	0,51	0,052	0,024	0,090
		2	65,21	2,95	0,51	0,052	0,025	0,091
		3	65,10	2,97	0,50	0,051	0,025	0,090
	Média			65,12	2,89	0,51	0,050	0,025
Desvio Padrão			0,09	0,07	0,01	0,003	0,001	0,002
Controle (Material Certificado)			IPT27	IPT27	IPT27	IPT27	IPT27	IPT27
Valor Certificado			61,87(2)	7,89(4)	1,76(3)	0,107(7)	0,054(2)	0,316(4)
Valor Encontrado 1			61,81	7,90	1,77	0,106	0,054	0,321
Valor Encontrado 2			61,84	7,93	1,79	0,105	0,053	0,316
Média			61,83	7,92	1,78	0,106	0,054	0,319

PROGRAMA INTERLABORATORIAL - IPT 123 - REPETIÇÃO

* Repetição			Fe tot* %	SiO ₂ * %	S* %	CaO* %	MgO* %	K ₂ O* %	Zn* mg/kg	Cu* mg/kg	Cr* mg/kg	Ni* mg/kg
METODO			Volumetria (cloreto de estanho II - dicromato de potássio) Solubilização com HCl	Gravimetria (desidratação com HClO4-eliminação com HF)	Combustão Direta (detector de infravermelho)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica
Expressão dos resultados			XX,XX	X,XX	X,XXXX	X,XX	X,XXX	X,XXXX	XX	XX	XX	XX
Massa utilizada por amostra(g)			0,4000g	1,000 g	0,5000g	2,000g	2,000 g	2,000 g	2,000 g	2,0000 g	2,0000 g	2,0000g
RESULTADOS	Frasco 3F	1	65,091	2,75	0,0034	3,252	0,040	0,0113	12,1	11,4	59,57	10
		2	65,073	2,75	0,0028	3,288	0,039	0,0113	11,4	11,4	59,57	10
		3	65,073	2,75	0,0033	3,288	0,039	0,0111	12,1	11,4	59,57	10
	Frasco 5S	1	65,063	2,73	0,0035	3,252	0,040	0,0113	12,1	11,4	58,17	10
		2	65,059	2,75	0,0028	3,252	0,042	0,0111	11,4	11,4	58,17	10
		3	65,059	2,74	0,0032	3,252	0,039	0,0113	11,9	12,4	59,57	10
	Média			65,070	2,75	0,0032	3,26	0,040	0,0112	11,8	11,6	59,1
Desvio Padrão			0,012	0,008	0,0003	0,02	0,001	0,0001	0,3	0,4	0,7	0
Controle (Material Certificado)			IPT21A	IPT30	IPT21A	IPT30	IPT21A	IPT21A	IPT21A	IPT21A	IPT23A	IPT21A
Valor Certificado			68,48(3)	2,72(4)	0,003(2)	2,61(5)	0,022(2)	0,003(1)	11(2)	9(2)	100(5)	10
Valor Encontrado 1			68,48	2,72	0,0026	2,61	0,022	0,0029	10,3	11,4	98,8	10
Valor Encontrado 2			68,49	2,69	0,0027	2,61	0,023	0,0031	10,5	11,4	100,1	10
Média			68,49	2,71	0,0027	2,61	0,023	0,0030	10,4	11	99,5	10

PROGRAMA INTERLABORATORIAL - IPT 123 - REPETIÇÃO

* Repetição

**Após extração do ferro com éter etílico

* Repetição			SiO ₂ *	MgO*	Zn*	Cu*	Co*	Cr*	Pb*	Ni*	V*	Ba*
**Após extração do ferro com éter etílico			%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
METODO			Espectrometria de Emissão (ICP) 288,158nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 279,553nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 213,856nm**	Espectrometria de Emissão (ICP) 324,754nm**	Espectrometria de Emissão (ICP) 228,616nm**	Espectrometria de Emissão (ICP) 283,563nm**	Espectrometria de Emissão (ICP) 283,306nm**	Espectrometria de Emissão (ICP) 221,647nm**	Espectrometria de Emissão (ICP) 310,230nm**	Espectrometria de Emissão (ICP) 310,230nm**
Expressão dos resultados			X,XX	X,XXX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
Massa utilizada por amostra(g)			0,5	0,5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
RESULTADOS	Frasco 1F	1	2,79	0,0431	13	11	3	32	<3	<1	52	141
		2	2,75	0,0440	15	8	5	58	<3	<1	54	84
		3	2,79	0,0430	14	10	4	54	<3	<1	52	84
	Frasco 6S	1	2,81	0,0430	16	8	4	54	<3	<1	55	84
		2	2,77	0,0429	12	8	4	51	<3	<1	54	75
		3	2,80	0,0431	14	8	4	52	<3	<1	55	79
		Média		2,79	0,043	14	9	4	50	<3	<1	54
Desvio Padrão		0,02	0,0004	1	1	1	9			1	25	
Controle (Material Certificado)			IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT 23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A
Valor Certificado			3,45(4)	0,066(3)	16(3)	10(2)	40(10)	100(5)	40(6)			
Valor Encontrado 1			3,50	0,0715	27	7	5	99	<3	<3	71	106
Valor Encontrado 2			3,48	0,0700	36	7	4	100	<3	<3	73	108
Valor Encontrado 3			3,49	0,0709	37	7	5	100	<3	<3	74	106
Média			3,49	0,071	33	7	5	100	<3	<3	73	107

PROGRAMA INTERLABORATORIAL - IPT 123 - REPETIÇÃO

*Repetição			SiO ₂ * %	Al ₂ O ₃ * %	TiO ₂ * %	MnO* %	MgO* %	Zn* mg/kg	Cu* mg/kg	Cr* mg/kg	Ni* mg/kg	As* mg/kg	
METODO			Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	
Expressão dos resultados			X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXX	XX	XX	XX	XX	XX	
Massa utilizada por amostra(g)			1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	
RESULTADOS	Frasco 2S	1	2,771	0,493	0,061	0,0838	0,051	16	18	51	31	26,1	
		2	2,773	0,498	0,060	0,0918	0,040	20	16	56	34	25,2	
		3	2,754	0,487	0,060	0,0847	0,054	16	25	55	31	26,2	
	Frasco 6M	1	2,755	0,455	0,057	0,0843	0,051	20	21	48	21	24,8	
		2	2,753	0,463	0,061	0,0869	0,049	15	22	47	21	25,9	
		3	2,759	0,468	0,060	0,0874	0,051	16	27	45	19	25,3	
	Média			2,761	0,477	0,060	0,0865	0,049	17	22	50	26	26
	Desvio Padrão			0,009	0,018	0,001	0,0030	0,005	2	4	4	7	1
	Controle (Material Certificado)			IPT30	682-1	IPT30	IPT30	IPT30					
Valor Certificado			2,72(4)	0,480	0,052(6)	0,041(5)	0,28(3)						
Valor Encontrado 1			2,689	0,506	0,049	0,0362	0,265						
Valor Encontrado 2			2,706	0,500	0,050	0,0374	0,288						
Média			2,698	0,503	0,049	0,0368	0,28						

PROGRAMA INTERLABORATORIAL - IPT 123 - REPETIÇÃO

* Repetição			Fetotal* %	S* %	Na ₂ O* %	K ₂ O* %	Zn* mg/kg	Cu* mg/kg	Co* mg/kg	Cr* mg/kg	Pb* mg/kg	Ni* mg/kg	V* mg/kg	Ba* mg/kg
MÉTODO			Volumetria (doreto de estanho II - dicromato de potássio) Solubilização com HCl	Combustão direta (Fusão com W ou Fe metálico no analisador simultâneo de carbono e enxofre)	Solubilização com HCl e HF em forno de micro-ondas e leitura em plasma (ICP) 589,592nm	Solubilização com HCl e HF em forno de micro-ondas e leitura em plasma (ICP) 766,491nm	Solubilização com HCl, HNO ₃ , HF e HClO ₄ e leitura em absorção atômica 213,9nm	Solubilização com HCl, HNO ₃ , HF e HClO ₄ e leitura em plasma (ICP) 324,754nm	Solubilização com HCl, HNO ₃ , HF e HClO ₄ e leitura em plasma (ICP) 228,616nm	Solubilização com HCl, HNO ₃ , HF e HClO ₄ e leitura em plasma (ICP) 284,984nm	Solubilização com HCl, HNO ₃ , HF e HClO ₄ e leitura em absorção atômica 283,3nm	Solubilização com HCl, HNO ₃ , HF e HClO ₄ e leitura em plasma (ICP) 341,476nm	Solubilização com HCl, HNO ₃ , HF e HClO ₄ e leitura em plasma (ICP)	Solubilização com HCl, HNO ₃ , HF e HClO ₄ e leitura em plasma (ICP)
Expressão dos resultados			XX,XX	X,XXXX	X,XXXX	X,XXXX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
Massa utilizada por análise (g)			0,3000	0,2000	1,0000	1,0000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000
RESULTADOS	Frasco 1 M	1	64,85	0,0037	< 0,01	0,0155	< 20	< 5	18	41	< 50	17	45	48
		2	64,91	0,0045	< 0,01	0,0154	< 20	< 5	18	43	< 50	17	45	49
		3	65,01	0,0040	< 0,01	0,0158	< 20	< 5	18	44	< 50	17	45	48
	Frasco 5 F	1	64,87	0,0042	< 0,01	0,0150	< 20	< 5	20	41	< 50	16	45	47
		2	65,01	0,0042	< 0,01	0,0150	< 20	< 5	18	46	< 50	19	45	49
		3	65,03	0,0040	< 0,01	0,0152	< 20	< 5	17	44	< 50	19	46	50
	Média			64,95	0,0041	< 0,01	0,0153	< 20	< 5	18	43	< 50	18	45
Desvio Padrão			0,08	0,0003		0,0003			1	2		1	0	1
Controle (Material Certificado)			NBS 27f	NBS 27f										
Valor Certificado			65,97(5)	0,005(1)										
Valor Encontrado 1			65,90	0,005										
Valor Encontrado 2														
Média			65,90	0,005										

PROGRAMA INTERLABORATORIAL - IPT 123 - REPETIÇÃO

* Repetição			TiO ₂ * %	S* %	Na ₂ O* %	K ₂ O* %	Zn* mg/kg	Cu* mg/kg	Co* mg/kg	Cr* mg/kg	Pb* mg/kg	Ni* mg/kg	V* mg/kg	Ba* mg/kg
METODO			Espectrofotometria UV-Visível (diantipirimetano)	Combustão Direta (detector de infravermelho)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **
Expressão dos resultados			X,XXX	X,XXXX	X,XXXX	X,XXXX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
Massa utilizada por amostra(g)			0,5000	0,5000	1,0000	1,0000	2,0000	2,0000	2,0000	2,0000	2,0000	2,0000	2,0000	2,0000
RESULTADOS	Frasco 3S	1	0,055	0,0027	0,0112	0,0133	11	9	14	55	20	10	19	19
		2	0,053	0,0025	0,0111	0,0135	11	9	13	54	18	9	18	18
		3	0,054	0,0026	0,0094	0,0129	11	9	12	56	19	9	17	17
	Frasco 4M	1	0,052	0,0029	0,0104	0,0131	11	9	14	55	15	9	18	17
		2	0,053	0,0026	0,0105	0,0131	11	9	14	57	19	8	16	20
		3	0,054	0,0028	0,0105	0,0133	10	9	12	57	19	10	15	17
Média			0,054	0,0027	0,0105	0,0132	11	9	13	56	18	9	17	18
Desvio Padrão			0,001	0,0001	0,0006	0,0002	0,4	0	1	1	2	1	1	1
Controle (Material Certificado)			IPT30	JSS852-2	NBS 27f	NBS 27f	SARM-11	ASCRM005	ASCRM005	JSS852-2	SARM-11	ASCRM_05	ASCRM_06	
Valor Certificado			0,052(6)	0,0020	0,0120	0,0080	23	22	13	40	18	28	34	
Valor Encontrado 1			0,051	0,0021	0,0119	0,0070	22	22	12	38	17	27	33	
Valor Encontrado 2			0,050	0,0022	0,0121	0,0080	21	23	11	39	18	26	32	
Média			0,051	0,0022	0,0120	0,0075	22	23	12	39	18	27	33	

PROGRAMA INTERLABORATORIAL - IPT 123 - REPETIÇÃO

* Repetição			SiO ₂ * %	S* %	Na ₂ O* %	K ₂ O* %	Zn* mg/kg	Cu* mg/kg	Co* mg/kg	Cr* mg/kg	Pb* mg/kg	Ni* mg/kg	V* mg/kg	Ba* mg/kg
**Após extração do ferro com metil isobutil cetona METODO			Gravimetria (insolubilização com HCl - eliminação com HF)	Combustão Direta (detector de infravermelho)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **
Expressão dos resultados			X,XX	X,XXXX	X,XXXX	X,XXXX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
Massa utilizada por amostra(g)			1,0000	0,5000	1,0000	1,0000	2,0000	2,0000	2,0000	2,0000	2,0000	2,0000	2,0000	2,0000
RESULTADOS	Frasco 1S	1	2,73	0,0015	0,0101	0,0136	11	9	11	54	15	8	18	20
		2	2,74	0,0029	0,0092	0,0137	11	9	13	55	17	9	17	19
		3	2,73	0,0024	0,0093	0,0136	11	9	16	56	19	8	19	17
	Frasco 2F	1	2,81	0,0026	0,0120	0,0142	11	8	12	57	20	9	18	20
		2	2,75	0,0023	0,0121	0,0131	11	8	14	55	19	10	15	20
		3	2,76	0,0025	0,0120	0,0133	10	8	13	57	19	10	17	18
	Média			2,75	0,0024	0,0108	0,0136	11	8	13	56	18	9	17
Desvio Padrão			0,03	0,0005	0,0014	0,0004	0,4	0,5	1,7	1,2	1,8	0,9	1,4	1,3
Controle (Material Certificado)			Nimba693	JSS852-2	NBS 27f	NBS 27f	SARM-11	ASCRM005	ASCRM005	JSS852-2	SARM-11	ASCRM_05	ASCRM_06	
Valor Certificado			3,87	0,0020	0,0120	0,0080	23	22	13	40	18	28	34	
Valor Encontrado 1			3,98	0,0020	0,0119	0,0070	22	22	12	38	17	27	33	
Valor Encontrado 2			3,81	0,0026	0,0121	0,0080	21	23	11	39	18	26	32	
Média			3,90	0,0023	0,0120	0,0075	22	23	12	39	18	27	33	

PROGRAMA INTERLABORATORIAL - IPT 123 - REPETIÇÃO

* Repetição			CaO* %	Zn* mg/kg	Cu* mg/kg	Co* mg/kg	Cr* mg/kg	Pb* mg/kg
Após extração do ferro com éter etílico			Espectrometria de Emissão (ICP) 393,366nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 213,856nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 324,754nm**	Espectrometria de Emissão (ICP) 238,892nm**	Espectrometria de Emissão (ICP) 283,563nm**	Espectrometria de Emissão (ICP) 283,306nm**
METODO								
Expressão dos resultados								
Massa utilizada por amostra(g)								
			X,XX	XX	XX	XX	XX	XX
			0,5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
RESULTADOS	Frasco 4S	1	3,31	7	12	7	54	64
		2	3,32	7	12	8	53	64
		3	3,31	7	12	7	55	60
	Frasco 5M	1	3,31	7	12	8	54	59
		2	3,3	7	13	7	52	59
		3	3,31	8	13	7	54	59
	Média			3,31	7	12	7	54
Desvio Padrão			0,006	0,4	0,5	0,5	1	2
Controle (Material Certificado)			NR 30	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A	IPT23A
Valor Certificado			3,39	16(3)	10(2)	40(10)	100(5)	40(6)
Valor Encontrado 1			3,33	16	9	4	101	15
Valor Encontrado 2			3,28	16	10	4	99	18
Média			3,31	16	10	4	100	17

PROGRAMA INTERLABORATORIAL - IPT 123 - REPETIÇÃO

* Repetição			S* %	Na ₂ O* %	K ₂ O* %	Zn* mg/kg	Cu* mg/kg	Co* mg/kg	Cr* mg/kg	Pb* mg/kg	Ni* mg/kg	V* mg/kg
**Após extração do ferro com metil isobutil cetona METODO			Combustão Direta (detector de infravermelho)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **	Espectrofotometria de Absorção Atômica **
Expressão dos resultados			X,XXXX	X,XXXX	X,XXXX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
Massa utilizada por amostra(g)			0,6	0,5	0,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
RESULTADOS	Frasco 3M	1	0,0036	0,0040	0,0116	16	10	10	66	17	17	50
		2	0,0035	0,0041	0,0117	16	11	11	68	17	16	47
		3	0,0035	0,0043	0,0114	16	10	9	67	17	16	48
	Frasco 7M	1	0,0035	0,0041	0,0110	16	11	11	68	17	15	49
		2	0,0037	0,0042	0,0113	17	11	10	67	18	16	47
		3	0,0037	0,0040	0,0115	17	11	12	67	19	15	48
	Média			0,0036	0,0041	0,0114	16	11	11	67	18	16
Desvio Padrão			0,0001	0,0001	0,0002	1	1	1	1	1	1	1
Controle (Material Certificado)			IPT23A	IPT21A	IPT23A	SARM11	SARM11	SARM11	SARM11	SARM11	SARM11	SARM11
Valor Certificado			0,005(1)	0,003(1)	0,010(1)	23	11	27	41	17	20	40
Valor Encontrado 1			0,0051	0,0027	0,0097	19	10	23	42	17	18	38
Valor Encontrado 2			0,0049	0,0026	0,0095	20	10	23	43	17	18	38
Média			0,0050	0,0027	0,0096	20	10	23	43	17	18	38

PROGRAMA INTERLABORATORIAL - IPT 123 - REPETIÇÃO

* Repetição			MnO* %	CaO* %	K ₂ O* %	Zn* mg/kg	Cu* mg/kg	Co* mg/kg	Cr* mg/kg	Pb* mg/kg	Ni* mg/kg	V* mg/kg	Ba* mg/kg
METODO			Espectrometria de Emissão (ICP) 294,920 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 422,673 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 766,491 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 213,856 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 324,754 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 238,892 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 284,325 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 283,306 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 352,454 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 309,311 nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 455,403 nm
Expressão dos resultados			X,XXX	X,XX	X,XXXX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
Massa utilizada por amostra(g)			0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
RESULTADOS	Frasco 3F	1	0,091	3,26	0,0128	31	15	18	60	28	23	41	40
		2	0,091	3,24	0,0136	31	15	18	59	28	23	41	40
		3	0,092	3,20	0,0128	31	15	18	60	28	22	41	40
	Frasco 5S	1	0,091	3,24	0,0140	31	16	18	61	27	21	41	40
		2	0,091	3,22	0,0134	31	17	17	59	28	23	41	40
		3	0,091	3,27	0,0141	32	14	18	62	28	23	41	40
	Média			0,091	3,24	0,0135	31	15	18	60	28	23	41
Desvio Padrão			0,000	0,03	0,0006	0	1	0	1	0	1	0	0
Controle (Material Certificado)			JSS805/1	ISO 90	ISO 96	CKS02	ISO 71	ISO 90	ISO 71	ISO 71	ISO 71	ISO 90	ISO 71
Valor Certificado			0,327	3,08	0,0150	57	12	12	59	25	22	49	32
Valor Encontrado 1			0,322	3,04	0,0155	48	13	9	61	25	22	43	32
Valor Encontrado 2			0,323	3,05	0,0145	49	12	9	61	25	21	43	33
Média			0,323	3,05	0,0150	49	13	9	61	25	22	43	33

PROGRAMA INTERLABORATORIAL - IPT 123 - REPETIÇÃO

* Repetição			P* %	S* %	Na ₂ O* %	K ₂ O* %	Zn* mg/kg	Cu* mg/kg	Co* mg/kg	Cr* mg/kg	Pb* mg/kg	Ni* mg/kg	V* mg/kg	Ba* mg/kg
METODO			Espectrometria de Emissão (ICP) 178,28nm	Combustão Direta (detector de infravermelho)	Fotometria de Chama	Fotometria de Chama	Espectrometria de Emissão (ICP) 213,856nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 324,754nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 228,616nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 267,716nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 220,350nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 231,604nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 311,071	Espectrometria de Emissão (ICP) 455,403 nm
Expressão dos resultados			X,XXX	X,XXXX	X,XXXX	X,XXXX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
Massa utilizada por amostra(g)			0,1	0,3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
RESULTADOS	Frasco 4M	1	0,018	0,0014	0,0211	0,0251	35	8	28	50	10	41	50	56
		2	0,021	0,0014	0,0208	0,0251	35	8	28	50	10	41	52	54
		3	0,019	0,0014	0,0210	0,0250	38	11	26	49	9	44	48	59
	Frasco 1F	1	0,019	0,0015	0,0208	0,0251	36	6	29	49	9	36	49	56
		2	0,015	0,0015	0,0211	0,0251	37	7	26	51	12	34	48	55
		3	0,015	0,0015	0,0212	0,0251	34	9	26	49	10	33	45	52
	Média			0,018	0,0015	0,0210	0,0251	36	8	27	50	10	38	49
Desvio Padrão			0,002	0,0001	0,0002	0,0000	1	2	1	1	1	4	2	2
Controle (Material Certificado)			IPT 30	IPT 67	EURO 677-1	EURO 677-1	IPT 21A	IPT 21A	EURO 677-1	IPT 21A	EURO 677-1	EURO 677-1	IPT 21A	
Valor Certificado			0,026(3)	0,007(2)	0,0189	0,0193	11(2)	9(2)	6	120(10)	30	15	40(10)	
Valor Encontrado 1			0,0221	0,0080	0,0215	0,0142	18	13	10	119	45	11	36	
Valor Encontrado 2			0,022	0,0075	0,0225	0,0148	17	14	10	118	45	12	37	
Média			0,022	0,008	0,0220	0,0145	17,5	13,5	10	118,5	45	12	37	

PROGRAMA INTERLABORATORIAL - IPT 123 - REPETIÇÃO

* Repetição			P* %	S* %	CaO* %	MgO* %	MgO* %	Na ₂ O* %	K ₂ O* %	Zn* mg/kg	Cu* mg/kg	Co* mg/kg	Cr* mg/kg	Pb* mg/kg	Ni* mg/kg	V* mg/kg	Ba* mg/kg	
MÉTODO			Espectrofotometria UV-Visível (azul de molibdênio) - 820nm	Combustão Direta (detector de infravermelho)	Espectrofotometria de Absorção Atômica 422,7nm	Espectrometria de Emissão (ICP) 285,213nm	Espectrofotometria de Absorção Atômica 285,2nm	Espectrofotometria de Absorção Atômica 589,0nm	Espectrofotometria de Absorção Atômica 766,8nm	E. de Abs. Atômica 213,9nm (extração do Fe c/ MIBK)	E. de Emissão (ICP) 324,75nm (extração do Fe c/ MIBK)	Espectrofotometria UV-Visível (1-nitroso 2-naftol) - 370nm	E. de Emissão (ICP) 357,87nm (extração do Fe c/ MIBK)	E. de Emissão (ICP) 220,353nm (extração do Fe c/ MIBK)	E. de Emissão (ICP) 341,48nm (extração do Fe c/ MIBK)	E. de Emissão (ICP) 310,23nm (extração do Fe c/ MIBK)	E. de Emissão (ICP) 455,40nm (extração do Fe c/ MIBK)	
Expres. dos resultados			X,XXX	X,XXXX	X,XX	X,XXX	X,XXX	X,XXXX	X,XXXX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	
Massa por amostra(g)			0,5	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0	1,0	2,5	2,5	1,0	2,5	2,0	2,5	2,5	2,5	
RESULTADOS	Frasco B2M e B2S	1	0,0260	0,0039	3,39	0,0417	0,0410	0,0047	0,0116	14	10	6,9	60	12,2	13	52	40	
		2	0,0260	0,0044	3,41	0,0411	0,0416	0,0042	0,0121	12	11	7,6	58	8,6	15	54	41	
		3	0,0264	0,0049	3,29	0,0410	0,0411	0,0042	0,0098	16	10	8,6	58	12,6	15	55	45	
	Frasco B4F e B4S	1	0,0261	0,0044	3,35	0,0411	0,0422	0,0045	0,0104	14	10	8,1	55	11,3	14	53	36	
		2	0,0268	0,0039	3,30	0,0401	0,0420	0,0050	0,0100	17	10	8,3	54	12,9	16	55	46	
		3	0,0259	0,0049	3,38	0,0409	0,0429	0,0050	0,0100	14	10	8,0	56	10,6	16	57	38	
	Média			0,0262	0,0044	3,35	0,0410	0,0418	0,0046	0,0107	15	10	7,9	57	11	15	54	41
	Desvio Padrão			0,0003	0,0004	0,05	0,0005	0,0007	0,0004	0,0010	2	0,4	0,6	2	2	1	2	4
	Controle (Mat. Cert.)			NIST692	NIST692	IPT 30	NIST692	IPT 23A	NIST692	IPT 23A	IPT23A	IPT23A	SARM11	IPT23A	SARM11	-	-	-
Valor Certificado			0,039(2)	0,005(1)	2,61(5)	0,035(4)	0,066(3)	0,008(2)	0,010(1)	16(3)	10(2)	27	100(5)	18(16-19)	-	-	-	
Valor Encontrado 1			0,0400	0,0041	2,66	0,0324	0,0637	0,0068	0,009	14	10	27,8	98	20,5	-	-	-	
Valor Encontrado 2			0,0399	0,0049	2,60	0,0332	0,0652	0,0070	0,009	16	10	25,4	99	20,9	-	-	-	
Média			0,0400	0,0045	2,63	0,033	0,064	0,0069	0,009	15	10	27	99	21	-	-	-	

PROGRAMA INTERLABORATORIAL - IPT 123 - REPETIÇÃO

* Repetição			SiO ₂ * %	SiO ₂ * %	Al ₂ O ₃ * %	TiO ₂ * %	MnO* %
METODO			Gravimetria (insolubilização com HCl - eliminação com HF)	Espectrometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectrometria de fluorescência de raios X (pastilha fundida)	Espectrofotometria UV-Visível (diantipirimetano)	Espectrofotometria UV-Visível (periodato de potássio)
Expressão dos resultados			X,XX	X,XX	X,XX	X,XXX	X,XXX
Massa utilizada por amostra(g)			1,0			0,5	1,0
RESULTADOS	Frasco 1S	1	2,72	2,66	0,45	0,055	0,094
		2	2,68	2,75	0,49	0,052	0,091
		3	2,69	2,78	0,45	0,056	0,093
	Frasco 5M	1	2,73	2,75	0,46	0,056	0,091
		2	2,78	2,78	0,45	0,052	0,093
		3	2,75	2,82	0,51	0,052	0,091
	Média			2,73	2,76	0,47	0,054
Desvio Padrão			0,04	0,05	0,03	0,002	0,001
Controle (Material Certificado)			IPT23A	IPT23A	IPT21A	IPT23A	IPT23A
Valor Certificado			3,45(4)	3,45(4)	0,75(1)	0,100(4)	0,116(3)
Valor Encontrado 1			3,40	3,38	0,75	0,093	0,107
Valor Encontrado 2			3,41	3,39	0,76	0,095	0,110
Média			3,41	3,39	0,76	0,094	0,109

CURRICULUM VITAE

JOÃO MARCOS DE ALMEIDA BISPO

Nascimento: 11-09-1963

Natural de: São Paulo - SP

Nacionalidade: Brasileiro

Estado Civil: Casado

RG: 12.219.442

Sexo: Masculino

Endereço: Rua Luis José Montesanti, 110 – Pirituba,
05139-000 – São Paulo – SP.

Telefone residencial: (11)3901-2627

Celular: (11)9306-6712

E-mail: bispojma@hotmail.com

Nº CRQ: 04116283

Especialização:

2001: Especialização em Pedagogia: Habilitação em Supervisão Escolar.

Centro Universitário Fundação Instituto de Ensino para Osasco – UNIFIEO –
Brasil.

Formação:

1988: Graduação em Pedagogia: Habilitação em Administração Escolar.

Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Guarulhos – FFCLG – Brasil.

1985: Graduação: Bacharel em Química.

Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP – Brasil

1984: Graduação: Licenciatura em Química.

Faculdade de Educação da Universidade de São Paulo – USP – Brasil

1980: Curso técnico profissionalizante: Técnico em Química Industrial

ESCOLA TÉCNICA OSWALDO CRUZ – São Paulo

1977: Ensino Fundamental: E.E.P.G. Ermano Marchetti – São Paulo

Outros cursos, seminários e palestras:

- Validação de Métodos Analíticos – 16h – REMESP – 2005
- Short Course: ICP-OES e ICP-MS: Fundamentals and Applications – 24h –
Instituto de Química USP – 2004
- Gerenciamento de Projetos – 16h – ABIPT – 2003

- Seminário: Inovações Tecnológicas nas Técnicas de ICP/ICP-MS e suas Aplicações – 3h – Varian -
- Espectrometria de Emissão Atômica e Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma – Preparação de Amostras e Aplicações – 16h - Instituto de Química USP – 2003
- Incerteza de Medição em Ensaio – 40h – SQL Metrologia e Qualidade – 2002
- Cálculo de Incertezas – 21h – IPT – 2002
- Palestra sobre Eletrodos – 2h – Pensalab – 2002
- Palestra: Critérios Mínimos para Calibração – 2h – REMESP – 2002
- Seminário: Conceitos Fundamentais da Metrologia em Química - 3,5h – SINPROQUIM – 2002
- Seminário: Precisão de Métodos de Análise – Discussão da Norma NBR-14.597 e da Importância da Avaliação da Precisão dos Meios de Medição – 3,5h – SINPROQUIM – 2002
- Palestra: A Estimativa de Incerteza de Medição em Ensaio e suas Aplicações – REMESP – 2002
- Aplicações e Recentes Inovações Tecnológicas das Técnicas de Espectrofotometria de Absorção Atômica e Plasma ICP-AES – 8h – Varian – 2001
- Espectrofotometria de Absorção Atômica – 10h – IPT – 2001
- Seminário: Técnicas de Espectrometria AA x ICP-AES x ICP-MS – 5h – Varian – 2001
- Segurança em Laboratório – 11h – IPT – 2000
- Seminário: ICP-OES e ICP-MS – PerkinElmer Instruments – 8h – 2000
- Seminário: Recentes Desenvolvimentos da Varian em Plasma Simultâneo, ICP-MS e Absorção Atômica Seqüencial – 6h – Varian – 1998

Congressos e Workshops

- ENQUALAB-2006 – Congresso e Feira da Qualidade em Metrologia: Rede Metrológica do Estado de São Paulo – 30/05 a 01/06/2006
- ENQUALAB-2005 – Encontro para a Qualidade de Laboratórios: REMESP – 07 a 09/06/2005
- Workshop Programa de Comparação Interlaboratorial: A Chave para a Confiança – IPT – 22 e 23/11/2004
- V Workshop Sobre Preparo de Amostras – Instituto de Química USP e IPT – 18 a 22/10/2004
- ENQUALAB-2004 – Encontro para a Qualidade de Laboratórios: REMESP – 01 a 03/06/2004
- ENQUALAB-2003 – Encontro para a Qualidade de Laboratórios: REMESP – 01 a 03/07/2003

- ENQUALAB-2002 – Encontro para a Qualidade de Laboratórios: REMESP – 30/07 a 01/08/2002
- IV Seminário de Metrologia Aeroespacial – Centro Técnico Aeroespacial/CTA – 16 a 19/07/2001
- Metrologia 2000 – Sociedade Brasileira de Metrologia – 4 a 7/12/2000

Idiomas:

- Compreende: Inglês (Razoavelmente), Espanhol (Razoavelmente).
- Fala: Inglês (Pouco), Espanhol (Pouco).
- Lê: Inglês (Bem), Espanhol (Razoavelmente).

Experiência em Informática:

- Word: Intermediário
- Excel: Avançado
- PowerPoint: Intermediário

Atuação profissional**Atividade Técnica:**

Empresa: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, IPT, Brasil.

Admissão: 16/06/1986

Cargo: Assistente II

Função: Assistente de Pesquisa em Química

Período: de 08/2006 até a presente data

- Realização de análise química inorgânica por via clássica
- Elaboração de procedimentos analíticos
- Implantação de cálculos de incerteza e do uso de gráfico de controle em análises

Período: de 11/1997 até 07/2006

- Realização de análise química inorgânica por via clássica e instrumental (Absorção Atômica, UV-Visível e ICP-OES) em metais e minérios
- Coordenação de programas interlaboratoriais de certificação
- Coordenação do grupo de estudos sobre cálculo de incerteza do IPT
- Representante da qualidade do laboratório

- Participação no desenvolvimento dos seguintes materiais de referência: bronze (IPT 10B), calcário dolomítico (IPT 122), ferro fundido cinzento Cu-Ni-Cr-Mo (IPT 75A), aço liga SAE 8620 (IPT 502), concentrado de rocha fosfática (IPT 18B), aço carbono 1045 (IPT 503), silício metálico (IPT 134), minério de ferro pelletizado (IPT 123), bauxita (IPT 131), aço 1541 (IPT 504) e minério de ferro de Carajás (IPT 146)
- Participação na revalidação dos seguintes materiais de referência: aço liga Ni-Cr-Mo (IPT 29A), fluorita (IPT 95)

Período: de 6/1986 até 10/1997

- Realização de análises químicas em minério e metal por via clássica e por espectrofotometria de absorção atômica
- Realização de análise de ouro e prata em minério por Fire-Assay
- Participação em programa de transferência de tecnologia da JICA (Japan International Cooperation Agency)

Atividade Docente:

Rede Pública: Prefeitura do Município de São Paulo, PMSP, Brasil.

Admissão: 01/02/1987

Cargo: Professor Titular do Ensino Fundamental II

Função: Professor de Matemática – Efetivo

Período: de 01/1995 até a presente data

- Professor de Matemática para Educação de Jovens e Adultos (EMEF Jairo Ramos)

Período: de 02/1990 até 12/1994

- Auxiliar de Direção no período noturno (EMEF Raul Pompéia)

Período: de 02/1987 até 01/1990

- Professor de química e física para ensino supletivo do 2º grau – 1989 e de matemática para o ensino regular de 1º grau – 1988 (EMEF Gabriel Prestes)
- Professor de matemática para o ensino regular de 1º grau – 1987 (EMEF Renato Antonio Checcia)

Rede Pública: Governo do Estado de São Paulo

Período: 1982 e 1983, 1985 a 1989

Função: Professor em caráter temporário

- Professor de matemática e ciências para o 1º grau e química e física para o 2º grau (Escolas Estaduais: Ermano Marchetti/Zenaide Vilalva de Araújo/Antonio Francisco Redondo)

Outras atividades docentes:

- Curso “Métodos Estatísticos e Uso de Padrões em Laboratórios” – IPT – 2000

Aprovações em concursos públicos:

- Professor adjunto de ensino médio – química – Prefeitura do Município de São Paulo – Classificação: 1º lugar – 1996
- Diretor de escola – Prefeitura do Município de São Paulo – Classificação: 1609º – 1995
- Professor III – química – Governo do Estado de São Paulo – Classificação: 15º – 1994
- Professor adjunto de ensino fundamental II – matemática – Prefeitura do Município de São Paulo – Classificação: 3º – 1994
- Professor de 1º grau nível II – matemática – Prefeitura do Município de São Paulo – Classificação: 138º – 1991
- Professor de 1º grau nível II – matemática – Prefeitura do Município de São Paulo – Classificação: 663º – 1985

Produção bibliográfica:

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

- BULHÕES, E. O.; BISPO, J. M. A.. Importância da participação em programa interlaboratorial e a necessidade do cálculo da incerteza. In: ENQUALAB 2006 – Congresso e Feira da Qualidade em Metrologia: REMESP – CD-ROM, São Paulo, SP – 2006.
- BISPO, J. M. A.; GIACOBBE, S.; MIZUTA, C. Y.; SCABBIA A. L. G.; Vicente, J. G. Experiência do IPT em estimativa da incerteza em ensaios. In: ENQUALAB-2005 – Encontro para a Qualidade de Laboratórios: REMESP – CD-ROM, São Paulo, SP – 2005.
- CHUI, Q. S. H. ; IAMASHITA, C. O.; BISPO, João Marcos de Almeida . Harmonização de Método Analítico para Determinação de Perda ao Fogo em Amostras de Bauxita. In: ENQUALAB 2004 - Encontro para a Qualidade de Laboratórios, REMESP/FINEP/BB/FGG/Sinproquim/Varian. v. CD-ROM. São Paulo, SP – 2004.
- CHUI, Q. S. H. ; IAMASHITA, C. O. ; BISPO, J. M. A. ; MOREIRA, E. G. ; VASCONCELLOS, M. B. A. . Material de Referência Certificado - Utilização das Técnicas de INAA e ICP-OES em Teste de Homogeneidade em Silício

Metálico. In: ENQUALAB-2003 – Encontro para a Qualidade de Laboratórios, REMESP – v.1. p. 242-247 – São Paulo, SP – 2003

- CHUI, Q. S. H. ; IAMASHITA, C. O. ; BISPO, J. M. A. . Comparação de técnicas estatísticas aplicadas à avaliação de resultados de programas interlaboratoriais. In: III International Congress on Metrology in Chemistry – Metrochem III. – CD-ROM – Curitiba, Parana – 2002
- CHUI, Q. S. H. ; BISPO, J. M. A. ; IAMASHITA, C. O. . Desenvolvimento de Material de Referência Silício Metálico Grau Químico. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – XV CBECIMAT – Natal, Rio Grande do Norte – 2002
- CHUI, Q. S. H. ; BISPO, J. M. A. ; IAMASHITA, C. O. . Utilização de Programa Interlaboratorial no Desenvolvimento de Material de Referência Silício Metálico Grau Químico. In: ENQUALAB-2002 – Encontro para a Qualidade de Laboratórios – REMESP – São Paulo, SP – v.1. p. 74-85 – 2002.
- CHUI, Q. S. H. ; BISPO, J. M. A. ; IAMASHITA, C. O. . Estudo do Efeito do Tempo de Permanência em Dessecador do Precipitado de Molibdofosfato de Quinolina na Determinação de P_2O_5 em Amostra de Rocha Fosfática. In: Metrologia – 2000 – Sociedade Brasileira de Metrologia – São Paulo, SP – 2000.

Resumos publicados em anais de congressos:

- CHUI, Q. S. H. ; BISPO, J. M. A. ; IAMASHITA, C. O. – O Papel dos Programas Interlaboratoriais para a Qualidade dos Resultados Analíticos. In: 24º Reunião Anual - Sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas, MG – 2001.

Artigos completos publicados em periódicos:

- CHUI, Q. S. H. ; BISPO, João Marcos de Almeida ; IAMASHITA, Celia Omine. A Silicon Metal Quality Control Standard Preparation by Means of Collaborative Trials of Brazilian Laboratories. Accreditation and quality assurance, Heidelberg - Alemanha, v. 10, n. 12, p. 681-685, 2006.
- CHUI, Q. S. H. ; BISPO, João Marcos de Almeida ; IAMASHITA, Celia Omine. Estudo de homogeneidade de lote de material silício metálico candidato a material de referência. Química Nova, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 497-501, 2005.
- CHUI, Q. S. H. ; BISPO, João Marcos de Almeida ; IAMASHITA, Celia Omine. O Papel dos Programas Interlaboratoriais para a Qualidade dos Resultados Analíticos. Química Nova, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 993-1003, 2004