

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,**  
**METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS**  
**QUANTITATIVOS, COM ESPECTRÔMETRO PORTÁTIL DO TIPO EDXRF, PARA**  
**METAIS BASE E PRECIOSOS, EM MATRIZES PARTICULADAS E LÍQUIDAS**

**ALEX KRUMMENAUER**

PORTO ALEGRE

2022

**ALEX KRUMMENAUER**

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS  
QUANTITATIVOS, COM ESPECTRÔMETRO PORTÁTIL DO TIPO EDXRF, PARA  
METAIS BASE E PRECIOSOS, EM MATRIZES PARTICULADAS E LÍQUIDAS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

PORTO ALEGRE

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Dr. Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitora: Dr<sup>a</sup>. Patricia Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Dr<sup>a</sup>. Carla Schwengber ten Caten

Vice-Diretor: Dr. Afonso Reguly

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Dr. Afonso Reguly

Coordenadora Substituta: Dr<sup>a</sup>. Andréa Moura Bernardes

CIP – Catalogação na Publicação

**Krummenauer, Alex**

**Desenvolvimento e Validação de Métodos Analíticos Quantitativos, com Espectrômetro Portátil do Tipo EDXRF, para Metais Base e Preciosos, em Matrizes Particuladas e Líquidas / Alex Krummenauer. -- 2022.**

216 f.

Orientador: Dr. Hugo Marcelo Veit.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Validação de método analítico. 2. Fluorescência de raios X por dispersão de energia – EDXRF. 3. Análise espectrométrica. 4. Espectrômetro portátil. 5. Incerteza de medição. I. Veit, Hugo Marcelo, orient.

**ALEX KRUMMENAUER**

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS  
QUANTITATIVOS, COM ESPECTRÔMETRO PORTÁTIL DO TIPO EDXRF, PARA  
METAIS BASE E PRECIOSOS, EM MATRIZES PARTICULADAS E LÍQUIDAS**

Essa tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit  
Orientador PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Afonso Reguly  
Coordenador PPGE3M/UFRGS

**Banca Examinadora:**

Dr. Daniel Dotto München - Consultor

Dr<sup>a</sup>. Inês Hexsel Grochau – PPGE3M/UFRGS

Dr<sup>a</sup>. Morgana Pizzolato – UFSM

## AGRADECIMENTOS

Especialmente à Lu, por todo amor, compreensão, parceria, por ser meu porto seguro, companheira de uma vida, por ser uma pessoa incrível e que sempre recarrega minhas energias.

Ao meu filho Bruno, pela alegria de poder conversar contigo sobre história, sobre política, sobre as coisas do mundo e sentir junto contigo o desejo de explorar o mundo.

Aos meus pais, Claudio (*in memorian*) e Noêmia (*in memorian*), e minhas irmãs, Adriane, Karine e Márcia, agradeço o amor, conhecimento e vivências que tivemos nestes anos todos.

Aos meus amigos, pelos bons momentos de descontração na vida.

Ao amigo Marcelo Cenci, pela parceria nas pesquisas, no laboratório e por sua enorme disponibilidade de ajudar aos colegas, um amigo para todas as horas.

Ao meu orientador e amigo Hugo, por suas orientações, contribuições e amizade, um ser humano extraordinário.

Aos professores Álvaro, Jane e Andréa pelos ensinamentos, contribuições e apoio para desenvolver este trabalho.

Aos componentes da banca examinadora, Inês, Daniel e Morgana, por aceitarem participar dessa banca, por suas contribuições e por dedicarem suas horas, graciosamente, para avaliação do meu trabalho.

A CAPES pelo incentivo com a bolsa de doutorado; à UFRGS, ao PPGE3M e ao LACOR pelo suporte técnico e instrumental.

A FINEP, pelos recursos obtidos, através de projeto SIBRATEC - Redes de Prestação de Serviços Tecnológicos, para aquisição, pelo LACOR, do analisador portátil de fluorescência de raios X.

Agradeço aos colegas, à equipe do laboratório, aos laboratoristas e aos professores do LACOR por proporcionarem um ambiente de trabalho alegre e prazeroso.

Enfim, a todos que, de uma maneira ou outra, contribuíram nessa jornada, muito obrigado!

*“When you can measure what you are speaking about and express it in numbers, you know something about it; but when you cannot express it in numbers, your knowledge is of a meagre and unsatisfactory kind.”*

William Thomson (Lord Kelvin)  
Belfast, Irlanda do Norte (1824 – 1907)

## RESUMO

Atualmente, a análise multielementar de metais base e preciosos, em diversos tipos de matrizes, é feita com técnicas de referência, por exemplo: espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES); espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Embora forneçam os menores limites de quantificação e menores incertezas de medição, dentre as técnicas existentes, esses métodos demandam muito tempo para preparação das amostras e do próprio equipamento de medição, grandes quantidades de insumos químicos, são de alto custo, complexos e são executados somente em laboratórios, sob condições ambientais controladas e por técnicos habilitados. Portanto, o objetivo desse trabalho é desenvolver e validar métodos analíticos quantitativos inovadores, para metais base e preciosos, com o uso do espectrômetro portátil de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). O EDXRF é um método de análise quantitativa multielementar, que permite identificar quais elementos estão presentes no material analisado e determinar as suas concentrações, com rapidez, baixo custo, fácil operação, com menor tempo de preparo de amostras e a possibilidade de fazer medições em campo, por ser portátil. Esse método já é usado em diversos campos de aplicação, como na análise de: aços e ligas não-ferrosas; solos e rochas; óleos e combustíveis; entre outras aplicações. Neste trabalho foram usados dois métodos de análise quantitativa com o espectrômetro portátil do tipo EDXRF, um em matriz particulada e outro em matriz líquida, onde a matriz utilizada é oriunda de placas de circuito impresso. Como esses novos métodos não são normalizados foi necessário validá-los, tendo por base o documento orientativo DOQ-CGCRE-08 e o guia *EURACHEM*. Com as validações concluídas e aprovadas para os dois métodos, mediu-se amostras sintéticas particuladas (ASP) e amostras reais particuladas (ARP), aplicando-se as curvas de calibração para obter os resultados corrigidos. Os resultados das ASP foram coerentes, pode-se verificar que todos os testes de hipótese (ANOVA) aplicados não apresentaram diferenças significativas entre as médias obtidas pelo método EDXRF em matriz particulada e os MRC preparados por pesagem em balança analítica. Após essa etapa, todas as ARP, e algumas ASP, sofreram um processo hidrometalúrgico de lixiviação com água régia, transformando a matriz particulada em matriz líquida. Essas amostras sintéticas líquidas (ASL) e essas amostras reais líquidas (ARL) foram medidas diretamente com o espectrômetro portátil, aplicando as curvas de calibração de matriz líquida aos resultados. Os resultados obtidos das ASL também foram coerentes, isso porque os testes de hipótese com ANOVA demonstraram que não existe diferenças significativas entre as médias do método EDXRF em matriz líquida, do método ICP-OES e os MRC preparados por pesagem em balança analítica. Os resultados obtidos demonstram que os dois métodos analíticos, propostos nesse estudo, estão validados e são quantitativos. Isso porque todos os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) foram superiores a 0,98 e todas as incertezas relativas foram menores que 20 %, considerando todas as verificações das curvas de calibração, de todos os elementos analisados, tanto na matriz particulada quanto na matriz líquida.

**Palavras-chave:** validação de método analítico; fluorescência de raios X por dispersão de energia – EDXRF; análise espectrométrica; espectrômetro portátil; curva de calibração; incerteza de medição.

## ABSTRACT

Currently, the multielement analysis of base and precious metals, in different types of matrices, is performed through reference techniques, for example, atomic emission spectrometry and mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES and ICP-MS). Although these methods have the lowest detection limits and measurement uncertainty among the existing techniques, they require considerable time for sample preparation and analysis, high quantities of chemical inputs, high costs, and can only be carried out in laboratories under controlled conditions and by skilled technicians. Thus, the objective of this study is developing and validating a novel quantitative analytical method for analysis of base and precious metals using a portable energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometer. The EDXRF is a method for multielement quantitative analysis that allows the identification of the samples' elementary composition with rapidness, low cost, facilitated operation, low running time, and possibility of on field measurements by portability. This method is already being employed in several application fields, such as for the analysis of steel and non-ferrous alloys, soils and rocks, oils and fuels, and others. In this study, the applied matrices are printed circuit boards using two different approaches: one with particulate matrix and another with liquid matrix, to develop novel quantitative methods for metals analysis in electronic residues. As these methods are not normalized, it was necessary to validate them, based on the orienting file DOQ-CGCRE-08 and the guide EURACHEM. With the validations concluded for the two methods, synthetic particulate samples and real particulate samples were analyzed applying calibration curves to obtain adjusted results. The results from the synthetic particulate samples were coherent, as the true value of each element, in each sample, fell into the measurements' confidence interval. After this step, all real particulate samples and some synthetic particulate samples underwent a hydrometallurgy process of lixiviation with aqua regia solution to convert the particulate matrix into a liquid matrix. The liquid matrices were directly measured with the portable spectrometer, applying calibration curves for liquid matrices to the results. The results obtained from the synthetic liquid samples were also consistent, because the hypothesis tests with ANOVA showed that there are no significant differences between the means of the EDXRF method in liquid matrix, the ICP-OES method, and the method of preparation by weighing on an analytical balance. Results indicate that the two analytical methods proposed in this study are validated and quantitative. This is because all determination coefficients ( $R^2$ ), from all calibration curves for all elements, presented values higher than 0.98, and all relative uncertainties were lower than 20 %, considering all verifications of the calibration curves, from all analyzed elements, both in particulate and liquid matrices.

**Keywords:** analytical method validation; energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry – EDXRF; determination of metals by X-ray fluorescence; spectrometric analysis; portable spectrometer; calibration curve; measurement uncertainty.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>22</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>24</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
3.1 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS .....	25
3.2 TÉCNICA ESPECTROMÉTRICA DE REFERÊNCIA ICP-OES.....	27
3.3 TÉCNICA ESPECTROMÉTRICA XRF .....	28
<b>3.3.1 Técnica Espectrométrica de Referência WDXRF</b> .....	<b>29</b>
<b>3.3.2 Técnica Espectrométrica EDXRF</b> .....	<b>31</b>
3.4 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS.....	33
<b>3.4.1 Seletividade</b> .....	<b>34</b>
<b>3.4.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação</b> .....	<b>34</b>
<b>3.4.3 Linearidade e Faixa de Trabalho</b> .....	<b>35</b>
<b>3.4.4 Veracidade – Uso de MRC e Comparação com Método de Referência</b> .....	<b>38</b>
<b>3.4.5 Precisão – Repetibilidade</b> .....	<b>39</b>
3.5 INCERTEZA DE MEDIÇÃO .....	40
3.6 RELAÇÃO ENTRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E O OBJETIVO PRINCIPAL DO TRABALHO .....	44
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>45</b>
4.1 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE LÂMPADAS LED TRANSFORMADAS EM AMOSTRAS REAIS PARTICULADAS .....	49
4.2 MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS USADOS PARA ELABORAR AMOSTRAS SINTÉTICAS PARTICULADAS E LÍQUIDAS.....	51
<b>4.2.1 Materiais de Referência Certificados para Matriz Particulada</b> .....	<b>51</b>
<b>4.2.2 Materiais de Referência Certificados para Matriz Líquida</b> .....	<b>52</b>
4.3 AMOSTRAS LÍQUIDAS OBTIDAS A PARTIR DE LIXIVIAÇÕES .....	52
4.4 ESPECTRÔMETRO PORTÁTIL EDXRF .....	54
4.5 ESPECTRÔMETRO DE BANCADA ICP-OES.....	54
4.6 MÉTODO DE MEDIÇÃO EDXRF PARA MATRIZ PARTICULADA.....	55
4.7 MÉTODO DE MEDIÇÃO EDXRF PARA MATRIZ LÍQUIDA .....	57
4.8 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS PONTOS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA MATRIZ PARTICULADA.....	57

4.9 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS PONTOS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA MATRIZ LÍQUIDA .....	61
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>70</b>
5.1 RESULTADOS DO MÉTODO EDXRF PARA MATRIZ PARTICULADA.....	70
<b>5.1.1 Elaboração de Curvas de Calibração para Matriz Particulada .....</b>	<b>70</b>
<b>5.1.2 Cálculos de Incerteza de Medição para Matriz Particulada .....</b>	<b>76</b>
5.1.2.1 Fontes de Incerteza de Medição para Matriz Particulada.....	77
5.1.2.2 Cálculos da Incerteza Padrão Combinada para Matriz Particulada.....	81
5.1.2.3 Cálculos das Incertezas de Medição $U(min)$ e $U(max)$ para Matriz Particulada.....	82
<b>5.1.3 Cálculos dos Parâmetros de Validação do Método Analítico EDXRF para Matriz Particulada .....</b>	<b>85</b>
5.1.3.1 Seletividade do Método EDXRF para Matriz Particulada .....	85
5.1.3.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação do Método EDXRF para Matriz Particulada .....	88
5.1.3.3 Linearidade e Faixa de Trabalho do Método EDXRF para Matriz Particulada .....	89
5.1.3.4 Veracidade de Medição do Método EDXRF para Matriz Particulada .....	90
5.1.3.5 Precisão de Medição do Método EDXRF para Matriz Particulada.....	95
<b>5.1.4 Análises Espectrométricas das Amostras Reais das PCI de LED com o Método EDXRF para Matriz Particulada.....</b>	<b>96</b>
5.2 RESULTADOS DO MÉTODO EDXRF PARA MATRIZ LÍQUIDA .....	98
<b>5.2.1 Elaboração das Curvas de Calibração para Matriz Líquida.....</b>	<b>101</b>
5.2.1.1 Elaboração das Curvas de Calibração para Matriz Líquida do Método EDXRF .....	101
5.2.1.2 Elaboração das Curvas de Calibração para Matriz Líquida do Método de Referência ICP-OES .....	107
<b>5.2.2 Cálculos de Incerteza de Medição para Matriz Líquida .....</b>	<b>109</b>
5.2.2.1 Fontes de Incerteza de Medição para Matriz Líquida .....	109
5.2.2.2 Cálculos da Incerteza Padrão Combinada para Matriz Líquida .....	113
5.2.2.3 Cálculos das Incertezas de Medição $U(min)$ e $U(max)$ para Matriz Líquida .....	114
<b>5.2.3 Cálculos dos Parâmetros de Validação do Método Analítico EDXRF para Matriz Líquida.....</b>	<b>117</b>
5.2.3.1 Seletividade do Método EDXRF para Matriz Líquida.....	117
5.2.3.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação do Método EDXRF para Matriz Líquida .....	120
5.2.3.3 Linearidade e Faixa de Trabalho do Método EDXRF para Matriz Líquida.....	121

5.2.3.4 Veracidade de Medição do Método EDXRF para Matriz Líquida.....	122
5.2.3.5 Precisão de Medição do Método EDXRF para Matriz Líquida .....	126
<b>5.2.4 Análises Espectrométricas das Amostras Sintéticas Líquidas com o Método EDXRF para Matriz Líquida e com o Método de Referência ICP-OES .....</b>	<b>128</b>
<b>5.2.5 Análises Espectrométricas das Amostras Reais das PCI de LED com o Método EDXRF para Matriz Líquida e com o Método de Referência ICP-OES .....</b>	<b>133</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>140</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>142</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>143</b>
<b>APÊNDICE I – Curvas de calibração elaboradas com o método EDXRF para matriz particulada .....</b>	<b>151</b>
<b>APÊNDICE II – Estimativas de incerteza de medição na determinação de metais com o uso das curvas de calibração do método EDXRF para matriz particulada.....</b>	<b>158</b>
<b>APÊNDICE III – Resultados das medições das amostras reais particuladas feitas com o espectrômetro portátil EDXRF, uso das curvas de calibração para matriz particulada .....</b>	<b>165</b>
<b>APÊNDICE IV – Curvas de calibração elaboradas com o método EDXRF para matriz líquida .....</b>	<b>180</b>
<b>APÊNDICE V – Estimativas de incerteza de medição na determinação de metais com o uso das curvas de calibração do método EDXRF para matriz líquida .....</b>	<b>188</b>
<b>APÊNDICE VI – Resultados das medições das amostras sintéticas particuladas feitas com o espectrômetro portátil EDXRF, uso das curvas de calibração para matriz particulada .....</b>	<b>196</b>
<b>APÊNDICE VII – Resultados das medições das amostras sintéticas líquidas feitas com o espectrômetro portátil EDXRF, uso das curvas de calibração para matriz líquida.....</b>	<b>199</b>
<b>APÊNDICE VIII – Resultados das medições das amostras reais líquidas feitas com o espectrômetro portátil EDXRF, uso das curvas de calibração para matriz líquida.....</b>	<b>202</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 – Diagrama representativo de um espectrômetro ICP-OES.....</b>	<b>28</b>
<b>Figura 2 – Efeito matriz .....</b>	<b>29</b>
<b>Figura 3 – Diagrama representativo de um espectrômetro WDXRF.....</b>	<b>30</b>
<b>Figura 4 – Diagrama representativo de um espectrômetro portátil EDXRF .....</b>	<b>32</b>
<b>Figura 5 – Curva analítica e parâmetros de desempenho .....</b>	<b>35</b>
<b>Figura 6 – Fluxograma de elaboração das ASP, transformação das ASP em ASL e resultado gráfico da comparação das medições do EDXRF e dos MRC.....</b>	<b>46</b>
<b>Figura 7 – Fluxograma de obtenção das ARP, transformação das ARP em ARL e resultado gráfico da comparação das medições do EDXRF na matriz particulada e na matriz líquida.....</b>	<b>47</b>
<b>Figura 8 – Fluxograma de elaboração das curvas de calibração em matriz particulada com as ASP e resultado gráfico da comparação das medições do EDXRF e dos MRC... </b>	<b>48</b>
<b>Figura 9 – Fluxograma de elaboração das curvas de calibração em matriz líquida com as ASL e resultado gráfico da comparação das medições do EDXRF, do ICP-OES e dos MRC .....</b>	<b>49</b>
<b>Figura 10 – Fotografias da PCI de uma lâmpada LED tubular (a) e da PCI de uma lâmpada LED de bulbo (b) .....</b>	<b>50</b>
<b>Figura 11 – Fotografias do moinho de facas Retsch modelo SM 300 (a) e de uma PCI de lâmpada LED moída (b) .....</b>	<b>50</b>
<b>Figura 12 – Fotografia da lixiviação com água régia de uma amostra real particulada, em sistema com refluxo, sob agitação magnética e com aquecimento .....</b>	<b>53</b>
<b>Figura 13 – Espectrômetro Thermo Scientific NITON XL3t GOLDD+ (a) e dispositivo “Mobile Test Stand” (b) .....</b>	<b>54</b>
<b>Figura 14 – Espectrômetro de bancada ICP-OES, marca Agilent Technologies, modelo 5110 .....</b>	<b>55</b>
<b>Figura 15 – Sequência das telas do espectrômetro NITON para medir a matriz particulada .....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 16 – Fotografia do agitador mecânico .....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 17 – Fotografia da balança analítica, marca Marte.....</b>	<b>58</b>
<b>Figura 18 – Fotografias de amostras sintéticas particuladas em porta-amostras abertos (a) e em porta-amostras fechados e lacrados (b) .....</b>	<b>59</b>
<b>Figura 19 – Fotografias dos produtos finais das lixiviações dos MRC em pó, amostras sintéticas líquidas com concentração superior à 1000 mg/L .....</b>	<b>65</b>

Figura 21 – Diagrama de Ishikawa das fontes de incerteza padrão para matriz particulada .....	76
Figura 22 – Planilha de cálculos de incerteza de medição da massa .....	79
Figura 23 – Parte da planilha dos cálculos da curva de calibração LOW do Cu para matriz particulada .....	79
Figura 24 – Balanço das incertezas padrão do Cu para as curvas de calibração LOW, em matriz particulada .....	82
Figura 25 – Planilha de cálculos de incerteza de medição $U(min)$ e $U(max)$ para a curva LOW do Cu em matriz particulada.....	83
Figura 26 – Gráfico dos espectros da matriz grafite sem adição de analitos, com os raios X característicos dos elementos e resultados numéricos da análise espectrométrica .....	88
Figura 27 – Gráfico dos espectros da adição dos sete analitos à matriz grafite (ASP-041), com os raios X característicos dos elementos e resultados numéricos da análise espectrométrica.....	88
Figura 28 – Gráfico de comparação entre o método EDXRF e o uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica – na medição do Cu em matriz particulada .....	93
Figura 29 – Curvas de calibração do Cu em matriz líquida.....	104
Figura 30 – Curvas de calibração do Cu para o ICP-OES.....	108
Figura 31 – Planilha de cálculos de $U(MRC)$ para as curvas $MED_{liq}$ e $HI_{liq}$ do Cu, em matriz líquida.....	111
Figura 32 –Parte da planilha de cálculos da curva de calibração $LOW_{liq}$ do Cu.....	112
Figura 33 – Balanço das incertezas padrão do Cu para as curvas de calibração $LOW_{liq}$ .....	114
Figura 34 – Planilha de incerteza de medição $U(min)$ e $U(max)$ para a curva $LOW_{liq}$ do Cu.....	116
Figura 35 – Gráfico dos espectros do branco de amostra, com os raios X característicos dos elementos e resultados numéricos da análise espectrométrica .....	119
Figura 36 – Gráfico dos espectros da adição de Cu ao branco de amostra (ASL-303), com os raios X característicos dos elementos e resultados numéricos da análise espectrométrica .....	120
Figura 37 – Comparação entre o método EDXRF, o método ICP-OES e o valor de referência do MRC, em cada curva $LOW_{liq}$ de cada elemento .....	124
Figura 38 – Comparação entre o método EDXRF, o método ICP-OES e os MRC preparados por pesagem em balança analítica, nas curvas $MED_{liq}$ e $HI_{liq}$ .....	125
Figura 39 – Comparação entre os métodos EDXRF para matriz líquida e para matriz particulada, resultados em amostras sintéticas .....	130

<b>Figura 40 – Comparação entre o método EDXRF, o método ICP-OES e os MRC preparados por pesagem em balança analítica, na curva LOW<sub>liq</sub> .....</b>	<b>132</b>
<b>Figura 41 – Comparação entre os métodos EDXRF para matriz líquida e para matriz particulada – resultados em amostras reais agrupados por fabricante .....</b>	<b>136</b>
<b>Figura 42 – Comparação entre o método EDXRF e o método ICP-OES nas medições em amostras reais agrupadas por fabricante.....</b>	<b>138</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Normas ASTM para análises com WDXRF .....	30
Tabela 2 – Trabalhos de pesquisa com análises WDXRF.....	31
Tabela 3 – Normas ASTM para análises com EDXRF .....	33
Tabela 4 – Avaliação da seletividade .....	34
Tabela 5 – Critérios de aceitação para repetibilidade.....	39
Tabela 6 – Transformação de componentes Tipo A e Tipo B em desvios padrão.....	41
Tabela 7 – Valores de $k$ com uma probabilidade de abrangência de 95,45 % para a distribuição- $t$ bilateral.....	43
Tabela 8 – Lista dos MRC para matriz particulada – reagentes em pó P.A. ....	52
Tabela 9 – Lista dos MRC para matriz líquida – soluções padrão para ICP-OES.....	52
Tabela 10 – Amostras sintéticas particuladas elaboradas com os MRC em pó.....	59
Tabela 11 – Concentrações, densidades, incertezas de medição e fatores de abrangência dos MRC para matriz líquida .....	62
Tabela 12 – Amostras sintéticas líquidas para as curvas de calibração até 1000 mg/L do espectrômetro portátil EDXRF, curvas LOW <sub>liq</sub> .....	62
Tabela 13 – Soluções padrão para ICP-OES usadas na verificação das tendências das curvas de calibração de até 1000 mg/L.....	65
Tabela 14 – Lista das amostras sintéticas líquidas, oriundas dos MRC em pó, após digestão ácida, com concentração superior à 1000 mg/L.....	66
Tabela 15 – Amostras sintéticas líquidas para as curvas de calibração superiores à 1000 mg/L do espectrômetro portátil EDXRF, curvas MED <sub>liq</sub> e HI <sub>liq</sub> .....	66
Tabela 16 – Resultados dos testes de Grubbs e Levene para as curvas de calibração do método EDXRF para matriz particulada.....	71
Tabela 17 – Dados das curvas de calibração do Cu em matriz particulada .....	72
Tabela 18 – Parâmetros das curvas de calibração e $R^2$ , de cada elemento químico, do método EDXRF para matriz particulada.....	73
Tabela 19 – Resultados dos testes AD, $F$ , VIF e DW para as curvas de calibração do método EDXRF para matriz particulada.....	75
Tabela 20 – Incertezas padrão de repetibilidade para os cálculos de $U(min)$ da matriz particulada .....	77
Tabela 21 – Incertezas padrão de repetibilidade para os cálculos de $U(max)$ da matriz particulada .....	77

Tabela 22 – Incertezas padrão das curvas de calibração para os cálculos de $U(min)$ em matriz particulada .....	80
Tabela 23 – Incertezas padrão das curvas de calibração para os cálculos de $U(max)$ em matriz particulada .....	80
Tabela 24 – Parâmetros de incerteza de medição $U(min)$ para matriz particulada.....	84
Tabela 25 – Parâmetros de incerteza de medição $U(max)$ para matriz particulada.....	84
Tabela 26 – Cálculos de seletividade do método EDXRF para matriz particulada.....	86
Tabela 27 – Valores calculados de LD e LQ do método EDXRF para matriz particulada .....	89
Tabela 28 – Valores das faixas de trabalho do método EDXRF para matriz particulada .....	90
Tabela 29 – Cálculos de veracidade do método EDXRF para matriz particulada .....	91
Tabela 30 – Teste de hipótese <i>One-Way</i> ANOVA para os dois métodos usados na determinação de Ag da amostra ASP-025.....	94
Tabela 31 – Testes de hipótese <i>One-Way</i> ANOVA para as curvas de calibração LOW, MED e HI .....	94
Tabela 32 – Cálculos de repetibilidade do método EDXRF para matriz particulada .....	95
Tabela 33 – Resultados das análises individuais das amostras reais com o método EDXRF para matriz particulada .....	97
Tabela 34 – Resultados, agrupados por fabricante, das análises das amostras reais com o método EDXRF para matriz particulada.....	97
Tabela 35 – Estudo da influência do volume de amostra líquida para o método EDXRF .....	99
Tabela 36 – Teste <i>Two-Way</i> ANOVA no estudo da influência do volume de amostra líquida para o método EDXRF .....	99
Tabela 37 – Comparação múltipla de médias para o fator volume (mL) .....	100
Tabela 38 – Resultados dos testes de Grubbs e Levene para as curvas de calibração do método EDXRF para matriz líquida .....	102
Tabela 39 – Dados das curvas de calibração do Cu em matriz líquida .....	103
Tabela 40 – Parâmetros das curvas de calibração e $R^2$ , de cada elemento químico, do método EDXRF para matriz líquida .....	104
Tabela 41 – Resultados dos testes AD, $F$ , VIF e DW para as curvas de calibração do método EDXRF para matriz líquida .....	106
Tabela 42 – Comprimentos de onda dos elementos (MRC monoelementares) usados nas elaborações das curvas de calibração do ICP-OES.....	107
Tabela 43 – Dados das curvas de calibração do Cu para matriz líquida do ICP-OES..	108

Tabela 44 – Comprimentos de onda, parâmetros das curvas de calibração e $R^2$ de cada elemento químico para o ICP-OES .....	109
Tabela 45 – Incertezas padrão de repetibilidade para os cálculos de $U(min)$ da matriz líquida .....	110
Tabela 46 – Incertezas padrão de repetibilidade para os cálculos de $U(max)$ da matriz líquida .....	110
Tabela 47 – Incertezas de medição, incertezas padrão e graus de liberdade dos valores dos MRC em matriz líquida .....	112
Tabela 48 – Incertezas padrão das curvas de calibração para os cálculos de $U(min)$ em matriz líquida.....	113
Tabela 49 – Incertezas padrão das curvas de calibração para os cálculos de $U(max)$ em matriz líquida.....	113
Tabela 50 – Parâmetros de incerteza de medição $U(min)$ para matriz líquida .....	116
Tabela 51 – Parâmetros de incerteza de medição $U(max)$ para matriz líquida.....	117
Tabela 52 – Cálculos de seletividade do método EDXRF para matriz líquida.....	118
Tabela 53 – Valores calculados de LD e LQ do método EDXRF para matriz líquida ..	121
Tabela 54 – Valores das faixas de trabalho do método EDXRF para matriz líquida....	121
Tabela 55 – Cálculos de veracidade do método EDXRF para matriz líquida .....	122
Tabela 56 – Teste de hipótese <i>One-Way</i> ANOVA para os três métodos usados para Ag na amostra ASL-901 .....	125
Tabela 57 – Testes de hipótese <i>One-Way</i> ANOVA para as curvas de calibração $LOW_{liq}$ , $MED_{liq}$ e $HI_{liq}$ .....	126
Tabela 58 – Cálculos de repetibilidade do método EDXRF para matriz líquida .....	126
Tabela 59 – Resultados das análises das amostras sintéticas líquidas.....	128
Tabela 60 – Comparação de resultados do uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica com os métodos EDXRF em matriz particulada e em matriz líquida	129
Tabela 61 – Teste de hipótese <i>One-Way</i> ANOVA para os três métodos usados para Cu na amostra ASP-012 .....	131
Tabela 62 – Testes de hipótese <i>One-Way</i> ANOVA para as amostras ASP-012, ASP-017 e ASP-023 .....	131
Tabela 63 – Teste de hipótese <i>One-Way</i> ANOVA para os três métodos usados para Cu na amostra ASL-012 .....	133
Tabela 64 – Testes de hipótese <i>One-Way</i> ANOVA para a curva de calibração $LOW_{liq}$	133
Tabela 65 – Resultados das análises individuais das amostras reais com o método EDXRF para matriz líquida.....	134

<b>Tabela 66 – Resultados, agrupados por fabricante, das análises das amostras reais com o método EDXRF para matriz líquida .....</b>	<b>135</b>
<b>Tabela 67 – Teste de hipótese <i>One-Way</i> ANOVA para os três métodos usados na medição do Cu do Fabricante A nas amostras reais .....</b>	<b>137</b>
<b>Tabela 68 – Testes de hipótese <i>One-Way</i> ANOVA para as amostras reais agrupadas por fabricante.....</b>	<b>138</b>
<b>Tabela 69 – Teste de hipótese <i>One-Way</i> ANOVA para os dois métodos usados na medição do Cu nas amostras reais líquidas do fabricante A .....</b>	<b>139</b>
<b>Tabela 70 – Testes de hipótese <i>One-Way</i> ANOVA para as amostras reais líquidas agrupadas por fabricante.....</b>	<b>139</b>

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

$a$	Coefficiente linear ou interceptação do eixo da equação linear
ABINEE	Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AD	Teste de Anderson-Darling
ANOVA	Análise de variância
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
ARL	Amostra real líquida
ARP	Amostra real particulada
ASL	Amostra sintética líquida
ASP	Amostra sintética particulada
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
$b$	Coefficiente angular da equação linear
$B$	Tendência de medição
$bal$	Balanco de elementos, soma dos elementos não detectados pelo NITON
$C$	Concentração
$c_i$	Coefficiente de sensibilidade
CGCRE	Coordenação Geral de Acreditação (INMETRO)
CMM	Comparação múltipla de médias
CNI	Confederação Nacional da Indústria
COVID-19	<i>Coronavirus Disease 2019</i>
CV	Coefficiente de variação
$d$	Densidade do material
$D$	Espaçamento interatômico
DL	Limite inferior do teste de Durbin-Watson
DNS	Diferença não significativa
DoE	Projeto de experimentos
DPR	Desvio padrão relativo
$DPR_r$	Desvio padrão relativo de repetibilidade
DS	Diferença significativa
DU	Limite superior do teste de Durbin-Watson
DW	Teste de Durbin-Watson
EDXRF	Fluorescência de raios X por dispersão de energia
EEE	Equipamento eletroeletrônico
$E_n$	Erro normalizado
$f$	Função do modelo matemático da medição
$F$	Teste de Fischer
FAAS	Espectrometria de absorção atômica de chama
$F_{calc}$	Valor calculado do teste $F$ - Fischer
FD	Fator de diluição
FT	Faixa de trabalho
$F_{tab}$	Valor tabelado do teste $F$ - Fischer

GOLDD	<i>Geometrically Optimized Large area Drift Detector</i> (acrônimo)
GUM	Guia para a expressão de incerteza de medição
HCl	Ácido clorídrico
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
ICP	Plasma acoplado indutivamente
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente
ICP- OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
$k$	Fator de abrangência
$k_Q$	Fator de multiplicação para LQ
Ld	Limite de decisão (estatística)
LD	Limite de detecção
LED	Diodo emissor de luz
LQ	Limite de quantificação
$m_a$	Massa total da amostra
$m_e$	Massa do elemento na amostra
MQR	Média quadrática
MRC	Material de referência certificado
$n$	Número de replicatas ou medições
$n_c$	Número de replicatas para cada nível do fator controlado
$N$	Ordem de reflexão do cristal
NBR	Norma Brasileira
OES	Espectrometria de emissão ótica
$p$	Número de níveis
P.A.	Para análises
PCI	Placa de circuito impresso
ppm	Parte por milhão
$R^2$	Coefficiente de determinação
$r(a,b)$	Coefficiente de correlação
REEE	Resíduo de equipamento eletroeletrônico
$RM$	Resultado de medição
RMRS	Rede Metrológica do Rio Grande do Sul
RPM	Rotação(ões) por minuto
$s$	Desvio padrão amostral
$S^2$	Variância dos resíduos
$s_0$	Desvio padrão amostral para resultados próximos a zero de analito
$s'_0$	Desvio padrão das médias para resultados próximos a zero de analito
$s_r$	Desvio padrão de repetibilidade
$s(x_i)$	Desvio padrão amostral
$s(\bar{x}_i)$	Desvio padrão experimental da média

$t_p$	Distribuição- $t$ bilateral para um nível de confiança $p$
$U$	Incerteza de medição, incerteza expandida ou incerteza de medição expandida
$U_{lab}$	Incerteza de medição expandida do laboratório
$U(massa)$	Incerteza de medição da massa da amostra
$U(max)$	Incerteza de medição máxima
$U(min)$	Incerteza de medição mínima
$U(MRC)$	Incerteza de medição do valor do material de referência certificado
$U_{ref}$	Incerteza de medição expandida do padrão
$U_{rel}$	Incerteza relativa
$u_c(y)$	Incerteza padrão combinada
$u(cal)$	Incerteza padrão da curva de calibração
$u(ma)$	Incerteza padrão da massa da amostra
$u(me)$	Incerteza padrão da massa do elemento
$u(MRC)$	Incerteza padrão do valor do MRC
$u(res)$	Incerteza padrão da resolução
$u(s_r)$	Incerteza padrão de repetibilidade
$u(x_i)$	Incerteza padrão
UV/VIS	Regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético
VIF	Fator de inflação da variância
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
VR	Valor de referência
$\nu_{cal}$	Graus de liberdade para a incerteza padrão da curva de calibração
$\nu_{eff}$	Graus de liberdade efetivos
$\nu_i$	Graus de liberdade
$\nu_{MRC}$	Graus de liberdade para a incerteza padrão do valor do MRC
$\nu_{res}$	Graus de liberdade para a incerteza padrão da resolução
$\nu_{sr}$	Graus de liberdade para a incerteza padrão de repetibilidade
$\bar{x}$	Média amostral
$x_i$	Grandeza de entrada
XRF	Fluorescência de raios X
$\bar{x}_{ref}$	Valor médio de referência do padrão
$w$	Número de pontos da curva de calibração
WDXRF	Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda
$\alpha$	Nível de significância (estatística)
$\beta$	Probabilidade da ocorrência do Erro do tipo II no teste de hipótese
$\lambda$	Comprimento de onda
$\theta$	Ângulo de incidência
$\infty$	Infinito

## 1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) está crescendo rapidamente no Brasil e no mundo [1-7]. Globalmente estima-se que cerca de 20 a 50 milhões de toneladas por ano de REEE são gerados, com um aumento de 3 % a 5 % a cada ano [4, 6, 7]. O trabalho “*The Global E-waste Monitor 2020*”, publicado por Fort et al. [7], mostra um crescimento quase linear da quantidade de REEE gerada globalmente por ano, com uma taxa de 4 % ao ano, no período de 2014 até 2019. Esse estudo projeta um crescimento de geração de REEE de 68 % entre 2014 e 2030 [7]. Portanto, por muitos anos, a geração de REEE ainda será um tema preocupante na agenda global.

Todos REEE possuem alguma placa de circuito impresso (PCI), ou outros componentes, ou partes, que possuem diversos materiais misturados em sua composição, que são de difícil separação quando reciclados. Os materiais desses componentes são polímeros, cerâmicos e/ou metais, os quais podem ser perigosos – chumbo, mercúrio, cádmio, cromo e arsênio; de base e interesse – cobre, estanho, zinco, ferro, níquel, gálio, terras raras; e/ou preciosos – ouro, prata, platina e paládio. Portanto, existe um grande interesse do ponto de vista ambiental e econômico para recuperar esses metais das PCI, ou outros componentes semelhantes de REEE [2, 8-10].

Um dos desafios do processo de reciclagem de metais é a correta identificação da composição química das PCI, ou de componentes semelhantes. Nessa etapa os materiais, em especial os metais, são previamente preparados e dissolvidos com soluções ácidas ou cáusticas para poder realizar a análise química (2, 8-13). As técnicas espectrométricas como ICP-OES [9, 10, 14], ICP-MS [14], espectrometria de absorção atômica de chama FAAS [2, 12], espectrometria nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético UV/VIS [11] são algumas das técnicas de referência usadas, atualmente, para análises químicas multielementares em líquidos lixiviados. Com essas técnicas obtêm-se os menores limites de quantificação (LQ) e menores incertezas de medição ( $U$ ) dentre as técnicas existentes. Porém, os equipamentos para essas técnicas são investimentos de alto custo, requerem laboratórios climatizados, operação por técnicos qualificados, demandam insumos químicos e tempo para preparação de amostras e equipamentos.

Outro fator relevante a ser analisado são os LQ das técnicas de referência, os quais podem ser menores que 1 parte por milhão (ppm), ou um pouco maiores que 1 ppm (1 mg/L ou 1 mg/kg), porém a variabilidade das concentrações nas amostras de PCI, para alguns elementos como o cobre, pode superar 10.000 ppm (1 %<sub>m/m</sub>). Korf *et al.* [14] apresentaram essa grande variação de composição química das PCI, através de uma compilação de resultados de diversos autores. No caso do cobre, os autores analisaram 95 fontes bibliográficas diferentes. Logo, amostras semelhantes às PCI podem ser medidas com técnicas que tenham os LQ maiores que 10 ppm, pois sua variação amostral é bem superior ao LQ.

Nesse trabalho está sendo proposta a utilização da técnica fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) para medição em matriz particulada e matriz líquida, oriundas de PCI, através do uso do espectrômetro portátil NITON XL3t GOLDD+, da Thermo Fisher Scientific, que possibilita medições com resolução de 10 ppm. O método EDXRF é uma técnica de análise quantitativa multielementar, que permite identificar quais elementos estão presentes

no material analisado e determinar as suas concentrações. A técnica detecta o número de raios X característicos de cada elemento por unidade de tempo e fornece resultados rapidamente [15, 16]. Além disso, comparando o NITON ao ICP-OES, por exemplo, observa-se que ele é um equipamento de baixo custo, fácil operação, não requer ambiente laboratorial especial, o preparo de amostras é pequeno ou nulo, sem necessidade de fazer diluição da amostra na maioria dos casos, é portátil, sua característica mais marcante e suas curvas de calibração não precisam ser refeitas frequentemente. Existem poucos estudos na literatura que abordam essa temática. Um deles é o estudo de Korf *et al.* [14] que cita o uso do espectrômetro portátil NITON XL3t para medir a matriz particulada de PCI com granulometria menor que 0,2 mm. Os resultados obtidos, em dois laboratórios distintos, revelaram diferenças significativas na comparação de 22 elementos analisados. Porém esse estudo deixa lacunas em aberto para pesquisas, como a aplicação de curvas de calibração em matriz particulada com uso de pós metálicos do tipo reagentes para análises (P.A.) e o uso do espectrômetro portátil NITON na medição de matrizes líquidas, com curvas de calibração feitas com materiais de referência certificados (MRC).

Portanto, esse trabalho visa explorar as possibilidades de ampliar a aplicação do espectrômetro portátil EDXRF na medição quantitativa de matriz particulada e a possibilidade de usar essa técnica como alternativa na determinação multielementar quantitativa em matriz líquida, obviamente com incertezas maiores que as técnicas de referência, mesmo assim adequadas ao uso em soluções que permitem que os LQ sejam superiores à 10 ppm. O objetivo é possibilitar que o setor econômico associado à reciclagem de materiais possa utilizar esses dois métodos para quantificar os metais de base e preciosos, presentes nos REEE, e negociar com base em suas concentrações em massa.

No decorrer do trabalho foram determinados os parâmetros referentes aos dois métodos não normalizados – matriz particulada e matriz líquida – através da validação de métodos analíticos, seguindo o documento orientativo DOQ-CGCRE-08 – Orientação sobre validação de métodos analíticos [17], e o guia “*Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*” [18]. Por se tratar de ensaio quantitativo, os seguintes parâmetros de validação foram calculados nesse trabalho: seletividade; limite de detecção (LD) e LQ; faixa de trabalho (FT) e linearidade – curva de calibração; veracidade de medição – uso de materiais de referência certificados e comparação com método de referência; e precisão de medição – repetibilidade. Também foram desenvolvidos os cálculos de incerteza de medição, tanto para matriz particulada quanto matriz líquida, usando como referências o Guia para a Expressão de Incerteza de Medição (GUM 2008) [19] e o guia “*Eurachem / CITAC Guide CG 4: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*” (QUAM 2012) [20].

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desse trabalho é desenvolver dois métodos analíticos quantitativos, um para amostras particuladas e outro para amostras líquidas, para análise de metais base e metais preciosos em resíduos eletroeletrônicos, usando o espectrômetro portátil de fluorescência de raios X por dispersão de energia. Isso possibilitará que o setor econômico associado à reciclagem de materiais possa utilizar esses novos métodos portáteis, mais baratos e mais rápidos, para caracterizar o resíduo, avaliar as etapas de reciclagem, quantificar os metais de base e preciosos e/ou verificar a eficiência dos processos de reciclagem.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos, para as matrizes particuladas e líquidas, são:

- determinar os parâmetros de configuração do espectrômetro portátil EDXRF para analisar os metais base (Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn) e metais preciosos (Ag e Au);
- calcular as curvas de calibração para cada metal analisado;
- elaborar as planilhas de cálculos de incerteza de medição;
- calcular os parâmetros de validação dos métodos analíticos: seletividade; LD e LQ; FT e linearidade – curva de calibração; veracidade de medição – uso de materiais de referência certificados e/ou comparação com método de referência; e precisão de medição – repetibilidade;
- validar os dois métodos analíticos propostos em amostras sintéticas e reais, particuladas e líquidas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS

O comércio de equipamentos eletroeletrônicos (EEE), no Brasil, teve uma grande expansão a partir de 1990, quando da abertura do mercado brasileiro, principalmente em relação ao aumento das vendas de equipamentos eletrônicos como celulares, computadores de mesa e computadores portáteis, sendo uma das consequências do plano Collor [21]. O plano Real, que foi um conjunto de reformas econômicas implementadas no Brasil em 1994, no governo de Itamar Franco, potencializou ainda mais o desenvolvimento tecnológico, do parque fabril brasileiro, e proporcionou um maior acesso da população aos EEE, pois aumentou o poder de compra da população ao estabilizar a inflação [22]. Dados apresentados pela Confederação Nacional da Indústrias (CNI), em conjunto com a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE), mostram que no Brasil, em 2017, havia 250 milhões de dispositivos móveis em operação e 46 % dos domicílios possuíam computador, mostrando que o país deu passos firmes e largos na informatização da sua economia [23]. Além disso, a pandemia mundial de coronavírus (COVID-19), iniciada em 2019, aumentou a necessidade de trabalhar, estudar e se divertir de forma *online* e a partir de casa. Isso resultou num acréscimo acelerado do consumo de novos equipamentos eletrônicos como *smartphones*, *tablets*, *desktops*, *laptops*, televisores, videogames, entre outros. Para exemplificar, dados analisados pela Criteo, comparando vendas de fevereiro de 2020 com fevereiro de 2021, revelaram que em 1000 estabelecimentos comerciais houve um aumento de 600 % na venda *online* de eletrônicos no Brasil [24]. Outra característica são os ciclos de inovação, principalmente dos equipamentos eletrônicos, que são cada vez mais curtos, e a sua substituição é mais acelerada e afetada, principalmente, pela obsolescência programada, o que torna os EEE uma fonte de resíduos em rápido crescimento. Além de ser um resíduo que está em crescimento, também cabe ressaltar a característica dos REEE possuírem substâncias perigosas; justificando o grande interesse em reutilizar, reciclar e/ou reduzir a quantidade de resíduos a descartar [1-11].

Um estudo publicado em 2005, de Widmer *et al.* [3], apresenta que cerca de 3 % dos REEE eram PCI na Europa Ocidental. Já Korf *et al.* [14] relatam que na União Europeia, em 2015, 5 % da massa total dos REEE eram PCI. Outro fator importante, com relação às PCI, é o fato de representarem a fração economicamente mais atrativa dos REEE, pois cerca de 40 % da massa de uma PCI é composta de metais, cujas maiores quantidades são de metais de base e preciosos. Além disso, também existe a preocupação com os elementos perigosos que estão presentes nas PCI e que podem ser recuperados [2, 8, 9, 11, 14].

A reciclagem de PCI é um processo de difícil execução principalmente devido à sua composição heterogênea. Atualmente, as tecnologias mais empregadas na reciclagem são, num primeiro estágio, o processamento mecânico, e num segundo estágio, o uso da pirometalurgia, hidrometalurgia e/ou eletrometalurgia [2, 11, 25].

O processamento mecânico é composto de diversos processos como: cominuição, classificação granulométrica, separação gravimétrica, separação magnética, separação eletrostática, separação por densidade [2, 11, 25]. A cominuição de PCI é feita com o objetivo

de reduzir o tamanho das partículas, de forma a liberar os metais. Os moinhos de facas ou moinhos de martelos são os mais utilizados para fazer a cominuição das PCI [2, 11]. Após a cominuição, o material já em matriz particulada passa pelo processo de classificação granulométrica. A classificação é feita através de peneiras, que possuem malhas com aberturas de dimensões variadas onde as partículas menores atravessam a abertura da malha e as partículas maiores são retidas. Portanto, diz-se que o material peneirado, por exemplo, numa peneira de malha 1 mm, têm granulometria menor que 1 mm. Como os elementos metálicos são frequentemente recobertos por materiais poliméricos ou cerâmicos nas PCI, a cominuição é o primeiro processo necessário para expor esses metais à ação do reagente de lixiviação e, portanto, para facilitar sua extração eficiente [25-28].

Feita a classificação granulométrica o material pode sofrer outros processos mecânicos de separação ou, dependendo da fração granulométrica, proceder para os processos pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos e/ou eletrometalúrgicos.

- Processos pirometalúrgicos – são caracterizados por incineração, fusão, pirólise, sinterização, com emprego de altas temperaturas [2, 11, 25, 26].
- Processos hidrometalúrgicos – dissolvem o material sólido com soluções ácidas ou cáusticas como: ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), água régia, cianeto, amônia, iodeto, tioureia, tiosulfato, entre outros ácidos ou bases [2, 9-13, 25-28].
- Processos eletrometalúrgicos – são considerados passos de refino para recuperação de metal puro e são usados após os processos pirometalúrgicos ou hidrometalúrgicos [2, 11, 25].

Nesse estudo, utilizou-se os processos hidrometalúrgicos para lixiviar os metais de base e preciosos das PCI, obtendo uma matriz líquida. Hayes [25] cita que esses processos são normalmente realizados na faixa de temperatura entre 30 e 100 °C, para condições de pressão de 101,325 kPa. Os estudos de Hamerski [2], Kasper *et al.* [9] e Petter [12] mostram que a lixiviação de PCI em água régia deve ser feita com uma relação sólido/líquido de 1 g/20 ml, na faixa de temperatura entre 60 e 80 °C e com um tempo de lixiviação entre 1 e 2 horas. Cenci *et al.* [10] salientam que a lixiviação com água régia deve ser feita com o auxílio de um agitador magnético, entre 300 e 400 RPM, e aquecimento entre 90 e 100 °C. A lixiviação das PCI com água régia resulta numa eficiente dissolução dos seguintes elementos: alumínio, antimônio, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, estanho, ferro, níquel, paládio, platina, zinco, mercúrio, selênio e ouro [2, 9-14, 25-29]. Porém a prata, apesar de ter eficiente dissolução com o reagente água régia, tem a propensão de precipitar como  $\text{AgCl}$ , a qual pode ser evitada utilizando ácido nítrico [10, 29].

Independentemente das rotas de reciclagem utilizadas, faz-se necessário realizar análises químicas, seja para caracterizar o resíduo, avaliar as etapas de reciclagem, quantificar os metais recuperados e/ou verificar a eficiência dos processos de reciclagem. A técnica analítica mais usada para isso, atualmente, é a espectrometria ICP-OES [2, 9, 10, 12, 14, 28, 30-32]. Outra técnica de referência utilizada para isso é a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), tanto para amostras sólidas [11, 33, 34] e particuladas

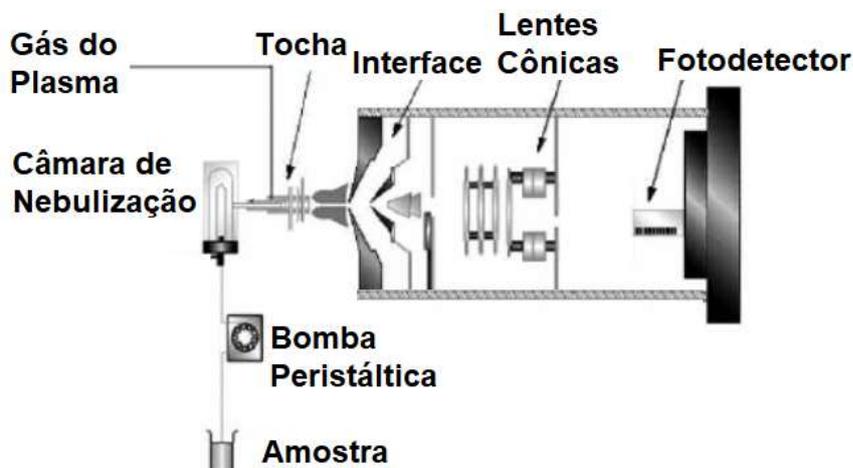
[35], quanto para amostras líquidas [36]. Porém os equipamentos WDXRF e ICP-OES não são portáteis, requerem laboratórios climatizados, operação por técnicos qualificados, são investimentos de alto custo, demandam insumos químicos e tempo para preparação de amostras e equipamentos. Alguns estudos já citam o uso da técnica EDXRF na análise qualitativa de amostras particuladas com matriz semelhante à PCI. O estudo de Cenci *et al.* [10] fez uma análise multielementar qualitativa de  $\approx 5500$  LEDs de lâmpadas tubulares, moídas e com granulometria  $< 1$  mm (amostras particuladas). Mas essa tese vai além e possibilita que a técnica EDXRF seja usada, além da análise qualitativa, como uma alternativa adequada para análises quantitativas em matrizes particuladas e líquidas, embora com uma incerteza de medição superior às das técnicas de referência ICP-OES e WDXRF, mas ainda compatível com a finalidade proposta.

### 3.2 TÉCNICA ESPECTROMÉTRICA DE REFERÊNCIA ICP-OES

A espectrometria de emissão ótica (OES) é uma técnica espectroanalítica. O termo emissão ótica refere-se à capacidade de leitura do espectro eletromagnético com radiações nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. O espectro eletromagnético nessa região se origina a partir das transições eletrônicas que ocorrem na camada externa de átomos e íons excitados. Na espectrometria de emissão ótica uma fonte de alta energia é usada para converter as espécies de interesse presentes na amostra em átomos e íons que sofrerão transições eletrônicas, gerando um espectro de emissão que é formado por fótons de luz com frequências específicas e, portanto, diferentes energias. A fonte de energia, no caso do ICP-OES, é o plasma acoplado indutivamente (ICP). O plasma é um gás parcialmente ionizado e aquecido indutivamente por uma bobina eletromagnética, sendo usado como fonte de excitação para análise multielementar quantitativa de amostras líquidas e gasosas. Após a inserção da amostra no equipamento essa é convertida em um aerossol que é direcionado para o plasma, onde os átomos são convertidos em íons e depois são elevados para um nível excitado. Essas espécies quando retornam ao estado fundamental emitem fótons, que são característicos de cada espécie química, bem como a quantidade de fótons é proporcional à concentração do analito. Uma porção desses fótons é coletada com uma lente ou espelhos côncavos, que formam uma imagem na abertura de um equipamento de seleção de comprimentos de onda. Esses comprimentos de onda são convertidos em sinais elétricos por um fotodetector e em um computador o sinal é amplificado e processado [30-32, 37-39]. A Figura 1 ilustra o diagrama de funcionamento de um ICP-OES.

A partir de uma relação estabelecida entre um padrão de referência e a intensidade de energia detectada no comprimento de onda indicado, é possível determinar a concentração do analito na amostra. Essa relação é construída através das curvas analíticas. As vantagens dessa técnica, quando comparada a outras técnicas espectrométricas, são: análise multielementar, alta sensibilidade de detecção, baixos LD, eficiente ionização ou excitação de elementos da amostra, devido às altas temperaturas do plasma [30-32, 37-39]. Por possuir essas vantagens, a técnica ICP-OES é considerada como referência na análise de metais base e preciosos em matriz líquida [2, 9, 10, 12, 14, 28, 30-32].

Figura 1 – Diagrama representativo de um espectrômetro ICP-OES



Fonte: Adaptado de Virgilio (2014, p. 92) [32].

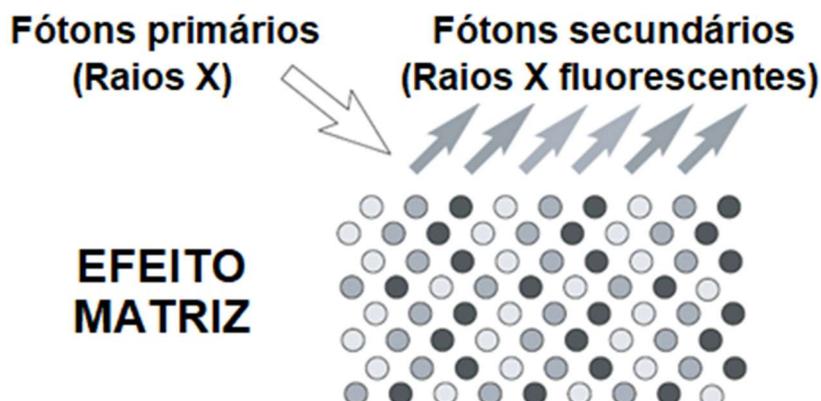
### 3.3 TÉCNICA ESPECTROMÉTRICA XRF

A fluorescência de raios X (XRF) é um fenômeno que ocorre quando os átomos são bombardeados por raios X e os elétrons, que circulam o núcleo do átomo, absorvem essa energia – fótons primários – e acabam sendo ejetados, ocorrendo vacâncias na eletrosfera desse átomo. Em um processo em cascata, elétrons de uma camada mais externa preenchem essas vacâncias. Esse movimento de elétrons, para preencher as vacâncias, faz com que haja liberação de excesso de energia na forma de raios X característicos, que são fótons secundários detectáveis pelo instrumento [15, 16, 40, 41]. Portanto, a XRF é uma técnica espectroanalítica não destrutiva que possibilita a determinação multielementar e simultânea dos elementos da amostra, juntamente com a facilidade de ter resultados imediatos [15, 16, 42, 43, 44].

A XRF é uma técnica comparativa que relaciona a intensidade dos raios X característicos com a concentração do elemento e, portanto, sofre grande influência do efeito matriz. Devido ao efeito matriz, essa técnica requer a construção de curvas de calibração, com materiais de referência certificados (MRC) para cada elemento presente na amostra. Esses MRC devem ter a mesma matriz base da amostra e com os mesmos elementos presentes na amostra [15, 16, 42, 44, 45]. A Figura 2 apresenta o efeito matriz, conhecido também como efeito interelementos que é causado por fenômenos de absorção ou intensificação do sinal de emissão, por parte dos outros elementos que compõem a matriz amostral [15, 16, 44, 46].

Atualmente, a detecção dos raios X fluorescentes característicos pode ser feita utilizando diferentes métodos de detecção que geram métodos analíticos específicos, como a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e a fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF).

Figura 2 – Efeito matriz



Fonte: Adaptado de Beckhoff *et al.* (2006, p. 318) [15].

### 3.3.1 Técnica Espectrométrica de Referência WDXRF

A técnica de referência WDXRF baseia-se na lei de Bragg (Equação 1) para dispersar raios X característicos. Esses raios X característicos são selecionados pelo cristal difrator de acordo com seus comprimentos de onda, sendo diretamente relacionados com o espaçamento interatômico e o ângulo de incidência, portanto uma maior resolução de comprimento de onda ocorre com um menor valor “ $2d$ ” do cristal [15, 16, 33, 40, 42-45].

$$N\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

$N$ : é a ordem de reflexão (qualquer número inteiro 1, 2, 3...;

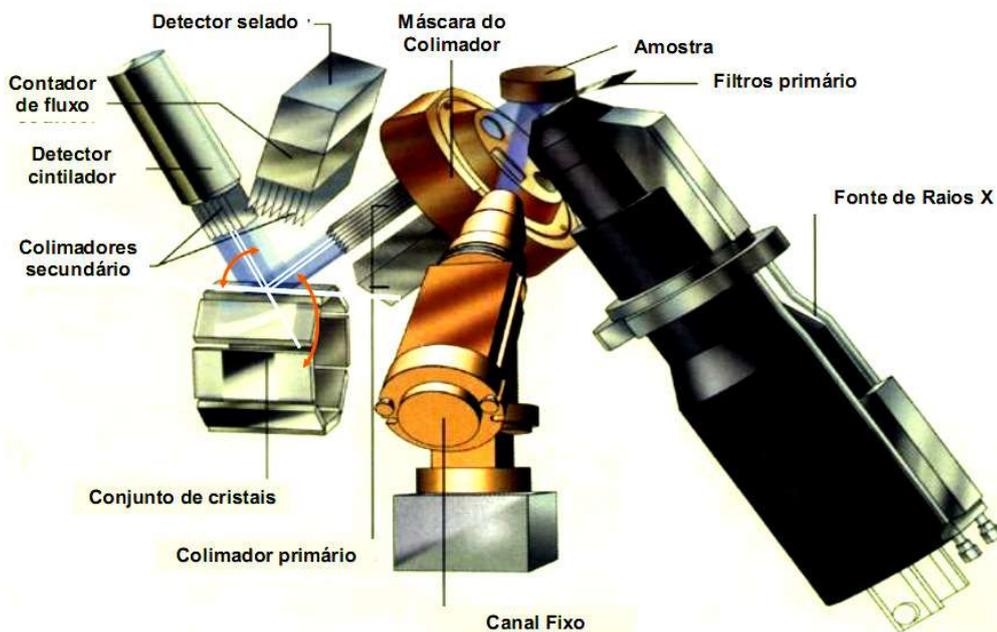
$\lambda$ : é o comprimento de onda dos raios X incidentes;

$d$ : é o espaçamento interatômico;

$\theta$ : é o ângulo de incidência [40].

Dependendo da resolução desejada escolhe-se o tipo de cristal, ou seja, o detector mais adequado [15]. O detector proporcional normalmente é utilizado para raios X de baixa energia, entre 1 e 15 keV, onde tem uma alta eficiência de detecção. Já o cristal cintilador, iodeto de sódio dopado com tálio (NaI:Tl), é utilizado para raios X de alta energia, entre 15 e 100 keV, devido à sua maior eficiência de detecção nessa faixa [15, 16, 42]. Esse cristal cintilador (NaI:Tl) é o detector mais comum e caracteriza-se por ser um contador de fótons de raios X. Ele é de fácil manipulação, alta taxa de contagem e baixo nível de ruído [15]. Existem três tipos de espectrômetros WDXRF: o simultâneo, o sequencial e o cristal duplo [15]. O simultâneo tem um número múltiplo de sistemas óticos convergentes, um para cada linha de raios X a ser analisada e cada sistema ótico pode detectar um comprimento de onda específico [15]. O sequencial tem um sistema ótico de feixe paralelo único, onde os raios X são dispersados sequencialmente ao girar o cristal e o detector. O cristal duplo é adequado para conseguir uma maior resolução de comprimento de onda [15, 43]. O diagrama de um espectrômetro simultâneo e sequencial WDXRF é apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Diagrama representativo de um espectrômetro WDXRF



Fonte: Santos (2012, p. 45) [43].

A técnica WDXRF é referência para análise em amostras sólidas, particuladas e líquidas, seu uso é citado em normas (Tabela 1) e em realizações de pesquisas (Tabela 2). A Tabela 1 apresenta um resumo indicando as normas ASTM que utilizam a técnica WDXRF como referência, especificando o ano de publicação, o tipo de amostra, a matriz e os elementos analisáveis. Já a Tabela 2 apresenta o(s) autor(es) do trabalho de pesquisa, incluindo o ano de publicação, o tipo de amostra, a matriz e os elementos analisáveis por WDXRF em cada estudo.

Tabela 1 – Normas ASTM para análises com WDXRF

Norma	Ano	Amostra	Matriz	Elementos
ASTM E572 [47]	2013	Sólida	Aços inoxidáveis e ligas de aço	Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Nb, P, Si, S, Ti e V
ASTM E1085 [48]	2016	Sólida	Aços de baixa liga	Ca, Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Nb, P, Si, S e V
ASTM E1621 [49]	2022	Sólida e particulada	Ligas de: Pb; Zn; Al; Cu e Sn	Sb, As, Bi, Cd, Cu, S, Sn, Fe, Ni, Ag, Zn, Al, Cr, Mg, Mn, Se, Si, Te, Ti, Zr, Co e P
ASTM D4927 [50]	2020	Líquida	Óleos lubrificantes e aditivos	Ba, Ca, P, S e Zn
ASTM D6443 [51]	2014	Líquida	Óleos lubrificantes e aditivos	Ca, Cl, Cu, Mn, P, S e Zn
ASTM D5059 [52]	2021	Líquida	Gasolinas	Pb

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 – Trabalhos de pesquisa com análises WDXRF

Autor	Ano	Amostra	Matriz	Elementos
Veit [11]	2005	Filme sólido	Ligas de cobre	Br, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn
Silva [33]	2009	Sólida	Ligas de aço	Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Nb, Mo e Sn
Suda <i>et al.</i> [34]	2018	Sólida	Rochas obsidianas	Na, Mg, P, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr, Ba, Co, Cu, Zn, Ni, Pb, Th e U
Gil <i>et al.</i> [35]	2007	Particulada (<125 µm)	Terras pigmentadas	Fe, K, Ca, Ti, Cu, Zn, As, Pb e Rb
Gazulla <i>et al.</i> [36]	2013	Líquida	Derivados de petróleo	Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Si, Ti, V e Zn

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.3.2 Técnica Espectrométrica EDXRF

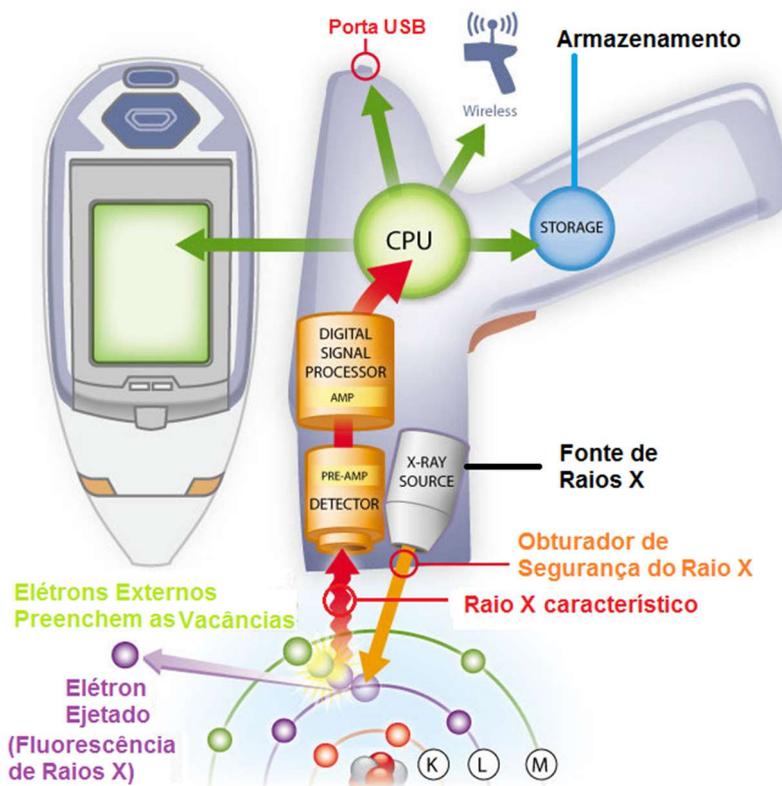
Na técnica EDXRF, o termo ED significa “dispersão de energia” e refere-se à técnica de detecção dos raios X emitidos, que é efetuada por um detector que gera um espectro de intensidade em função da energia. A concentração de cada elemento está relacionada com a intensidade da energia característica emitida pelos componentes da amostra [43]. A Figura 4 mostra um diagrama de funcionamento de um analisador portátil tipo EDXRF.

A técnica EDXRF pode medir quase todos os elementos da tabela periódica. No entanto, como medições com EDXRF são normalmente realizadas no ar, ocorre uma atenuação severa dos raios X de fluorescência de baixa energia. Dessa forma, existe uma limitação quanto à detecção de elementos leves [44]. O espectrômetro portátil NITON XL3t GOLDD+, da Thermo Fisher Scientific, usado no trabalho de campo dessa tese, é um instrumento que não analisa os elementos mais leves do que o magnésio, e nem os elementos mais pesados que o urânio. Esse espectrômetro portátil possui uma resolução de 10 ppm (0,001 %<sub>m/m</sub>) e capacidade de medição de até 100 %<sub>m/m</sub> do analito [16, 41].

A diferença mais acentuada entre os métodos EDXRF e WDXRF está na forma de detecção dos raios X característicos. O método EDXRF utiliza um único detector multielementar, ou seja, os raios X característicos dos elementos são captados ao mesmo tempo. Já o método WDXRF utiliza um cristal difrator e um detector, com movimentos angulares pequenos (0,001°) e sincronizados, onde os raios X característicos de cada elemento na amostra são detectados individualmente [15, 16, 42, 45, 44].

Quanto ao tempo de amostragem para o método EDXRF, o fabricante Thermo Fischer Scientific sugere que 10 segundos são suficientes para cada filtro, de modo a fornecer resultados com exatidão em análises químicas de amostras desconhecidas. O aumento do tempo de amostragem apenas melhora a precisão (diminuindo o valor do desvio padrão), mas não melhora a exatidão dos resultados [41].

Figura 4 – Diagrama representativo de um espectrômetro portátil EDXRF



Fonte: Adaptado de Thermo Fisher Scientific (2010, p. 625) [41].

Diversos estudos foram feitos para análise de diferentes matrizes com o uso da técnica EDXRF. Enzweiler e Vendemiatto [53] analisou  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , em discos de vidro das amostras de rochas silicáticas pulverizadas. O estudo de Korf *et al.* [14] analisou Al, Cu, Fe, Sn, Zn, As, Cd, Pb, Sb, Ag, Pd, Pt, Co, Ga, Ge, Ta, La, Nd e Pr em amostras particuladas de PCI com granulometria  $< 0,2$  mm. Nesse estudo é citado que não existem métodos de referência padrão para determinar a composição química de PCI e que para cada nova matriz, ou seja, material de amostra, novos métodos devem ser desenvolvidos para obter dados precisos de composição química. Essa citação reforça a necessidade de desenvolver novos métodos para matriz particulada e matriz líquida para análise de PCI. Os estudos de Krummenauer *et al.* [54, 55] analisaram Mo, Nb, W, Cu, Ni, Co, Mn, Cr e V em matriz sólida de aço (liga de Fe e C). A dissertação de Lemes [31] analisou  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{TiO}$  em amostras particuladas de argilas de granulometria  $< 63$   $\mu\text{m}$ . Marguí *et al.* [56] citam a importância de desenvolver novas ferramentas analíticas quantitativas de baixo custo e que permitam a análise não invasiva (ou com um mínimo de tratamento da amostra). No levantamento de artigos publicados entre 2006 e 2020 sobre análise ambiental usando diferentes técnicas analíticas, na base de dados Scopus, 63 % referem-se às técnicas de referência ICP-MS e ICP-OES e 27 % referem-se às técnicas de fluorescência de raios X (XRF), principalmente nos seus dois principais segmentos: WDXRF e EDXRF [56]. Marguí *et al.* [56] inclusive citam o uso da técnica EDXRF para análise de amostras sólidas e particuladas (pélete prensado, pó solto, disco fundido, análise direta) e líquidas (análise direta e pré-concentração),

aplicações semelhantes ao método de referência WDXRF. A técnica EDXRF também já está sendo utilizada em algumas normas como método padronizado para análise em amostras sólidas, particuladas e líquidas, porém em um número ainda limitado de normas. Por exemplo, apenas doze normas ASTM citam o uso do método EDXRF, sendo que sete dessas normas referem-se à análise de produtos de petróleo (óleos e combustíveis). A Tabela 3 apresenta um resumo indicando as normas ASTM utilizadas para análises de elementos com a técnica EDXRF, especificando o ano de publicação, o tipo de amostra, a matriz e os elementos analisáveis.

Tabela 3 – Normas ASTM para análises com EDXRF

Norma	Ano	Amostra	Matriz	Elementos
ASTM D7751 [57]	2021	Líquida	Óleos lubrificantes e aditivos	Mg, P, S, Cl, Ca, Zn e Mo
ASTM F3078 [58]	2015	Película	Tinta de camada única ou revestimentos semelhantes	Pb
ASTM C1255 [59]	2018	Seca e moída (particulada)	solos	Th e U
ASTM F2617 [60]	2015	Sólido	Material polimérico	Cr, Br, Cd, Hg e Pb
ASTM D6052 [61]	2016	Líquido	Resíduos líquidos perigosos	Ag, As, Ba, Br, Cd, Cl, Cr, Cu, Fe, Hg, I, K, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sn, Tl, V e Zn
ASTM D8127 [62]	2017	Líquido	Óleos lubrificantes em serviço	Fe e Cu

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.4 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

A validação de métodos analíticos é um requisito específico da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 [63], que estabelece os requisitos gerais para a competência dos laboratórios de ensaio e calibração. O desenvolvimento e validação de métodos analíticos é um procedimento necessário quando um método existente for modificado para atender aos requisitos específicos, ou um método totalmente novo for desenvolvido. O laboratório deve se assegurar de que as características de desempenho do método atendam aos requisitos para as operações analíticas pretendidas. Para métodos modificados, normalizados ou não, ou desenvolvidos pelo laboratório, existe uma série de parâmetros a serem avaliados para garantir a adequação do método ao uso pretendido [16-18, 63, 64].

Existem diversos documentos que orientam os laboratórios na atividade de validar um método não normalizado e na escolha dos parâmetros de desempenho que devem ser validados, porém dois deles são fundamentais: DOQ-CGCRE-08 – Orientação sobre validação de métodos analíticos [17] e *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics* [18].

O objetivo da validação é demonstrar que o método analítico, nas condições em que é executado, produz resultados com a exatidão requerida. Na validação de métodos analíticos quantitativos os parâmetros de desempenho que necessitam ser validados são: seletividade, linearidade, faixa de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação, veracidade de medição e precisão de medição [16-18, 64].

### 3.4.1 Seletividade

Um método é chamado seletivo quando pode distinguir a resposta de um analito na presença de vários outros analitos [17, 64]. Portanto, a seletividade de um método se refere à capacidade do mesmo em poder quantificar um analito específico na presença de outros analitos, matrizes ou de outro material interferente na amostra [17, 18, 64-66].

O estudo da seletividade é o primeiro passo na validação de métodos, pois, se não for comprovada, os outros parâmetros como a linearidade, FT, LD, LQ, veracidade de medição e precisão de medição estarão comprometidos [17]. A Tabela 4 apresenta duas formas de avaliar a seletividade [16-18].

Tabela 4 – Avaliação da seletividade

O Que Fazer	O Que Calcular / Determinar a Partir dos Dados	Comentários
Fazer a análise das amostras e materiais de referência pelo método em estudo e outros métodos validados.	Habilidade do método em estudo de identificar e dosar o analito na presença de interferentes.	Evidências necessárias para dar suporte e gerar confiabilidade suficiente.
Analisar amostras contendo vários possíveis interferentes na presença do analito de interesse.	Examinar o efeito dos interferentes. A presença do interferente inibe a detecção ou quantificação do analito de interesse?	Se os interferentes alteram os resultados, será necessário aperfeiçoar o método em estudo.

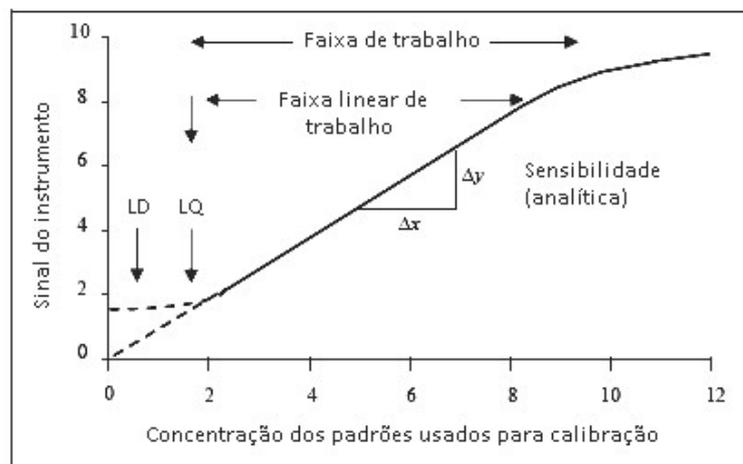
Fonte: Adaptado de INMETRO (2020, p. 9) [17] e Magnusson e Örnemark (2014, p. 14) [18].

### 3.4.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Medições feitas em baixas concentrações precisam levar em consideração dois conceitos gerais. O primeiro conceito é o limite de detecção (LD), que quantifica a menor concentração de analito que pode ser detectada pelo método com um determinado nível de confiança. O segundo conceito é o limite de quantificação (LQ), que estabelece, para uma determinada aplicação, o nível mais baixo no qual o desempenho é aceitável para uma aplicação específica. Portanto, LD é a menor quantidade de analito em uma amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada nas condições de ensaio; enquanto LQ é a menor quantidade de analito em uma amostra que pode ser quantitativamente determinada, com precisão e exatidão aceitáveis [16-18, 54, 67, 68].

A Figura 5 apresenta os conceitos de LD e LQ, representados no gráfico de uma curva analítica.

Figura 5 – Curva analítica e parâmetros de desempenho



Fonte: INMETRO (2020, p. 11) [17] e Magnusson e Örnemark (2014, p. 28) [18].

O LD normalmente é calculado a partir de um desvio padrão das médias ( $s'_0$ ), baseado em um desvio padrão para resultados próximos a zero de analito ( $s_0$ ), com um número “ $n$ ” de replicatas, através da aplicação do teorema do limite central (Equação 2) [16-18, 54, 68].

$$s'_0 = s_0/\sqrt{n} \quad \text{Equação 2}$$

O LD pode ser estimado pela Equação 3 quando o número de medições é inferior a 100 [18, 54].

$$LD = [t_{(n-1,1-\alpha)} + t_{(n-1,1-\beta)}] \cdot s'_0 \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

$t$ : valor- $t$  da distribuição unicaudal de Student;

$\alpha$ : nível de significância, probabilidade máxima de rejeição da hipótese nula quando ela é verdadeira – erro tipo I;

$\beta$ : não rejeitar a hipótese nula quando ela é falsa – erro tipo II [18, 54, 69, 70].

O LQ é calculado pela Equação 4, onde a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define o fator de multiplicação ( $k_Q$ ) como sendo 10, mas valores como 5 ou 6 também são usados [16-18, 54, 67, 68]. O estudo de Uhrovčík [71] cita o uso do fator 10 para cálculo do LQ.

$$LQ = k_Q \cdot s'_0 \quad \text{Equação 4}$$

### 3.4.3 Linearidade e Faixa de Trabalho

A linearidade de um procedimento analítico é a sua habilidade, dentro de um intervalo especificado, em demonstrar que os resultados medidos são proporcionais à concentração do analito na amostra [16, 17, 68]. De acordo com a literatura, a linearidade é calculada através de uma simples regressão linear (equação linear), como mostrado na Equação 5 [16-18, 64, 68, 72,

73]. O cálculo da equação linear deve ser feito com no mínimo cinco pares ( $X$ ,  $Y$ ) de pontos [17, 68].

$$Y = b \cdot X + a \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

$X$ : é a concentração (valor de referência);

$Y$ : é a resposta medida (sinal instrumental);

$a$ : é o coeficiente linear (valor da interceptação da equação linear no eixo  $Y$ );

$b$ : é o coeficiente angular (inclinação da curva ou sensibilidade analítica).

Mas antes de fazer a regressão linear, deve-se primeiramente verificar a ausência de valores discrepantes (*outliers* em inglês) para cada nível de concentração e a homocedasticidade dos dados, ou seja, a homogeneidade da variância dos resíduos [17, 18, 74, 75]. O teste de Grubbs [69, 70, 74] pode ser utilizado para análise de *outliers* e o teste de Levene para verificar a homogeneidade da variância dos resíduos (homocedasticidade) [69, 70, 75]. Esses testes são encontrados na maioria dos softwares estatísticos como Minitab 17, R ou SPSS.

O teste de Grubbs é feito com um teste de hipóteses, nesse caso assume-se que para a hipótese  $H_0$  os dados vêm de uma distribuição normal e para a hipótese  $H_1$  os valores menores ou maiores que o intervalo de confiança são *outliers*. A hipótese  $H_0$  é aceita se o valor- $p$  é maior que 0,05 (nível de significância de 5 %) e conclui-se que os dados analisados são oriundos de uma distribuição de probabilidade normal [69, 70, 74].

O teste de Levene também é feito com um teste de hipóteses, nesse caso a hipótese  $H_0$  estabelece que as variâncias calculadas de cada nível são iguais e a hipótese  $H_1$  estabelece que pelo menos uma variância é diferente das demais. Nesse teste se o valor- $p$  é maior que 0,05 (nível de significância de 5 %) a hipótese  $H_0$  é aceita e, portanto, os dados são homocedásticos [69, 70, 75].

Se os testes de análise de *outliers* e de homocedasticidade são aprovados pode-se então analisar a linearidade da regressão. No entanto, a equação de regressão linear aplicada para calcular a curva de calibração do espectrômetro portátil NITON tem uma particularidade, a linearidade dos elementos analisados só é mostrada como um resultado aceitável se plotar o sinal de instrumento no eixo  $X$  e a concentração do MRC no eixo  $Y$ . Essa é uma recomendação do fabricante descrita no manual do equipamento [41].

Uma forma de verificar se os dados observados se ajustam à equação linear é através do cálculo do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) apresentado na Equação 6, que foi adaptada de Ribeiro e Ten Caten [76]. O coeficiente de determinação indica o percentual da variabilidade de  $Y$  que é explicado pelo modelo de regressão em função de  $X$  [69, 70, 72, 76], ou seja, um  $R^2$  de 0,9999 indica que 99,99 % dos valores observados são explicados pela aplicação da equação linear. Geralmente, para dados espectrométricos, um valor de  $R^2$  maior que 0,98 indica um bom ajuste dos dados à equação linear calculada [77].

$$R^2 = \frac{[\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2 \times \sum(y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

$x_i$ : valores individuais de concentração;

$\bar{x}$ : média de valores de  $x$  (concentração);

$y_i$ : valores individuais de sinal instrumental;

$\bar{y}$ : média de valores de  $y$  (sinal instrumental).

Após definir, no mínimo, entre quatro e cinco pontos de calibração do analito [15], calculam-se os coeficientes do modelo de regressão linear simples, os resíduos e o  $R^2$  [17, 18, 64]. O  $R^2$  é um bom indicativo do quanto a reta pode ser considerada adequada como modelo matemático, porém não é conclusivo. Desse modo, devem ser avaliados os resíduos para verificar essa adequação. O resíduo é a diferença entre o valor do ponto no eixo  $Y$  e o valor calculado pela equação da reta de regressão para cada valor de  $X$ . Os resíduos devem ser representados graficamente e observados se há comportamento aleatório. Caso se observe alguma tendência no gráfico de resíduos, pode haver indício de que o modelo linear seja inadequado [16-18, 70, 76].

Uma forma estatística de evidenciar que os resíduos apresentam uma distribuição aleatória é através da aplicação do teste de Anderson-Darling (AD). O teste AD considera que uma distribuição é normal se o valor- $p$  do teste de hipótese é maior que 0,05. As duas hipóteses possíveis desse teste são:  $H_0$  e  $H_1$ . A hipótese  $H_0$  pressupõe que os dados seguem uma distribuição de probabilidade normal e a hipótese  $H_1$  indica que os dados não seguem uma distribuição de probabilidade normal. Se o valor- $p$  for inferior a 0,05, a hipótese  $H_0$  é rejeitada e conclui-se que os dados analisados não seguem uma distribuição normal [70, 72].

Além da análise dos resíduos, deve-se também avaliar a linearidade da regressão por meio do teste  $F$  (Fisher), também conhecido com o teste  $F$ -Snedecor, que é uma análise de variância (ANOVA) [17, 18, 64]. A linearidade é significativa se  $F_{calc}$  é maior que  $F_{tab}$  na análise feita para a regressão, usando softwares estatísticos como Minitab 17, R ou SPSS. Outro teste que foi feito refere-se ao teste VIF (fator de inflação da variância). O VIF é essencialmente uma maneira de medir o efeito da multicolinearidade entre os preditores da regressão linear. Multicolinearidade é simplesmente um termo usado para descrever quando dois ou mais preditores em sua regressão são altamente correlacionados. Regras básicas para analisar o VIF: se  $VIF = 1$ , não há multicolinearidade; se  $1 < VIF < 5$ , há uma pequena multicolinearidade; se  $10 > VIF \geq 5$ , há média multicolinearidade; e, se  $VIF \geq 10$ , há grande multicolinearidade [69, 70].

O último teste aplicado foi o de Durbin-Watson (DW), o qual visa verificar a autocorrelação de resíduos no modelo de regressão linear. Calcula-se o valor de DW em um software estatístico e compara-se com o limite inferior de DW tabelado (DL) e com o limite superior de DW tabelado (DU). Se  $DW > DU$  os resíduos não são autocorrelacionados, se  $DL \leq DW \leq DU$  o teste é inconclusivo e se  $DW < DL$  os resíduos são autocorrelacionados [69, 70].

Depois de realizar os testes estatísticos para a linearidade, com resultados indicativos de que se trata de uma distribuição normal, determina-se a FT. A FT de um procedimento analítico é o intervalo entre a menor concentração e a maior concentração de analito na amostra, para o

qual se demonstrou que o procedimento analítico tem um nível aceitável de precisão, exatidão e linearidade [17, 18, 64]. Também se pode dizer que a FT é o intervalo no qual o método fornece resultados com um nível aceitável de incerteza [18]. O limite superior da FT é delimitado por concentrações em que anomalias significativas na sensibilidade analítica são observadas. Em alguns casos o limite superior é o valor da concentração mais alta na curva de calibração [17]. Já o limite inferior da FT é o valor calculado de LQ (Equação 4) [17, 18], porém nos casos onde a incerteza de medição mínima  $U(min)$  for numericamente maior que o LQ calculado assumiu-se que o limite inferior da FT é o valor de  $U(min)$ . A Figura 5 apresenta os conceitos de linearidade e FT apresentados no gráfico de uma curva analítica.

### 3.4.4 Veracidade – Uso de MRC e Comparação com Método de Referência

Dentre os processos utilizados para avaliar a veracidade de um método estão o uso de MRC e/ou a comparação com método de referência [16-18].

Segundo a ABNT ISO/IEC Guia 99:2014 [78] a veracidade de medição não é uma grandeza e, portanto, pode não ser expressa numericamente. Sendo assim, a tendência de medição é usada como um parâmetro estimador para a veracidade de medição. A tendência pode ser expressa, em termos absolutos, pela Equação 7 e em termos relativos pela Equação 8 [18]. O cálculo de tendência deve ser feito com no mínimo dez replicatas [18].

$$B = \bar{x} - \bar{x}_{ref} \quad \text{Equação 7}$$

$$B(\%) = \frac{\bar{x} - \bar{x}_{ref}}{\bar{x}_{ref}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

$B$ : é a tendência de medição;

$\bar{x}$ : é a média das medições;

$\bar{x}_{ref}$ : é o valor médio de referência do MRC.

Como citado anteriormente, uma das maneiras de avaliar a veracidade é com o uso de MRC através do cálculo do erro normalizado ( $E_n$ ), conforme a Equação 9. Como critério de avaliação, considera-se que o resultado do laboratório é adequado se  $|E_n| \leq 1$  [17]. Segundo o NIT-DICLA-030 [79], apenas materiais de referência com valores atribuídos e incerteza associada podem ser utilizados para a calibração ou para o controle da veracidade, e, portanto, podem prover rastreabilidade metrológica.

$$E_n = \frac{\bar{x} - \bar{x}_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

$U_{lab}$ : é a incerteza de medição calculada pelo laboratório;

$U_{ref}$ : é a incerteza de medição do MRC.

Já a análise da veracidade, usando a comparação com método de referência, consiste em verificar se os resultados obtidos, com um método sob estudo, são compatíveis com os resultados de um método de referência. O objetivo é identificar se existe diferença estatística significativa entre os resultados obtidos pelos dois métodos. Existem várias técnicas para comparar os resultados obtidos por dois métodos de ensaio, entre as quais podemos citar projeto de experimentos (DoE) com ANOVA e testes de hipótese [16-18, 64]. No teste de hipótese é determinado se a diferença entre as médias é estatisticamente significativa, comparando o valor- $p$  com o seu nível de significância (0,05) e assim avalia-se a hipótese nula. Se o valor- $p$  for menor ou igual a 0,05 ( $\alpha = 5\%$ ), rejeita-se a hipótese nula e conclui-se que nem todas as médias da população são iguais, para um nível de confiança de 95%. A hipótese nula afirma que as médias populacionais são todas iguais. [16, 69, 70, 76].

### 3.4.5 Precisão – Repetibilidade

A precisão é determinada por meio da repetibilidade, sendo expressa pelo desvio padrão e/ou coeficiente de variação. O coeficiente de variação (CV), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), é calculado pela Equação 10 [17].

$$DPR = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

Onde  $s$  é o desvio padrão amostral.

A repetibilidade representa a precisão de medição sob um conjunto de condições de repetibilidade, as quais incluem os mesmos operadores, o mesmo equipamento de medição, o mesmo procedimento de medição, as mesmas condições ambientais de operação, o mesmo local e medições repetidas em um curto período [16, 78]. A repetibilidade é calculada por meio da análise de padrões, material de referência ou adição do analito ao branco da amostra em várias concentrações na faixa de trabalho [16, 17, 80].

Para avaliar a repetibilidade do método, o número mínimo de repetições, para cada nível de concentração, varia de acordo com diferentes documentos de validação, mas, tipicamente, são entre seis e quinze por material usado no estudo. As repetições devem ser independentes, ou seja, incluir todas as etapas de preparo do processo de medição. É importante testar as concentrações: baixa, média e alta da faixa de trabalho [16, 17, 80]. Os critérios de aceitação da repetibilidade são descritos por AOAC (*Association of Official Analytical Chemists*) e especificados na Tabela 5, onde  $DPR_r$  é o desvio padrão relativo de repetibilidade [81].

Tabela 5 – Critérios de aceitação para repetibilidade

(continua)

Analito (% <sub>m/m</sub> )	Fração Mássica (C)	Unidade	DPR <sub>r</sub> (%)
100	1	100 % <sub>m/m</sub>	1,3
10	10 <sup>-1</sup>	10 % <sub>m/m</sub>	1,9
1	10 <sup>-2</sup>	1 % <sub>m/m</sub>	2,7
0,1	10 <sup>-3</sup>	0,1 % <sub>m/m</sub>	3,7
0,01	10 <sup>-4</sup>	100 ppm (mg/kg)	5,3

(conclusão)

Analito (% <sub>m/m</sub> )	Fração Mássica (C)	Unidade	DPR <sub>r</sub> (%)
0,001	10 <sup>-5</sup>	10 ppm (mg/kg)	7,3
0,0001	10 <sup>-6</sup>	1 ppm (mg/kg)	11

Fonte: AOAC (2012, p. 9) [81].

### 3.5 INCERTEZA DE MEDIÇÃO

A incerteza de medição é a forma mais adequada de expressar a qualidade do resultado de uma medição. Portanto a declaração do resultado de uma medição somente é completa se ela contiver tanto o valor atribuído ao mensurando quanto a incerteza de medição associada a esse valor [16, 19, 53, 55, 73, 82, 83].

Considerando que o objetivo da medição é obter uma expressão do resultado de medição ( $RM$ ), normalmente utiliza-se a média amostral ( $\bar{x}$ ) e a incerteza de medição expandida ( $U$ ) para expressar o  $RM$ , apresentado na Equação 11 [16, 19, 53, 55, 73, 82, 83].

$$RM = \bar{x} \pm U \quad \text{Equação 11}$$

Ressalta-se que a expressão da incerteza de medição deve ser feita com um ou dois algarismos significativos e que a estimativa do mensurando ( $\bar{x}$ ) deve ser compatibilizada e arredondada com a incerteza de medição já arredondada [20].

O cálculo da incerteza de medição começa pela análise das componentes da incerteza de medição: Tipo A e Tipo B [16, 19, 53, 55, 68, 73, 82, 83]. A finalidade de classificação em Tipo A e Tipo B é distinguir duas diferentes maneiras de avaliação das componentes de incerteza; isso não significa que há qualquer diferença na natureza das componentes dos dois tipos de avaliação. Os dois tipos de avaliação são quantificados pelo desvio padrão e são baseados na distribuição de probabilidade das componentes de incerteza [16, 19, 53, 55, 68, 73, 82, 83].

A fonte de incerteza Tipo A é uma componente avaliada de métodos estatísticos, aplicados para uma série de repetições, fundamentados em distribuições de frequência. Considerando uma grandeza de entrada  $x_i$  obtida por  $n$  observações independentes e repetidas, a incerteza padrão Tipo A é  $u(x_i) = s(\bar{x}_i)$ , com o desvio padrão experimental da média  $s(\bar{x}_i)$  calculado de acordo com a Equação 12 e o desvio padrão amostral calculado pela Equação 13. Nesse caso onde  $u(x_i) = s(\bar{x}_i)$ , os graus de liberdade são  $\nu_i = n - 1$  [16, 19, 20, 53, 55, 68, 73, 82, 83].

$$u(x_i) = s(\bar{x}_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação 12}$$

$$s(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Equação 13}$$

As fontes de incerteza Tipo B são componentes que são avaliadas a partir de outras fontes de informações. O conjunto de informações pode incluir: dados de medições anteriores; experiência ou conhecimento do comportamento e propriedades dos instrumentos e/ou MRC; dados provenientes de calibrações e outros certificados; especificações do fabricante; e, incertezas atribuídas a dados de referência de manuais ou publicações [16, 19, 20, 53, 55, 68, 73, 82, 83]. Se a estimativa  $x_i$  é obtida de um certificado de calibração, uma especificação do fabricante, um manual, ou outras fontes, e, sua incerteza é dada como um múltiplo de um desvio padrão (distribuição normal), o desvio padrão estimado  $u(x_i)$  deve ser considerado igual ao valor mencionado dividido pelo multiplicador. Em outros casos, pode somente ser possível estimar os limites (abaixo e acima) para  $x_i$ , declarando que a probabilidade de um valor de  $x_i$  estar dentro da faixa  $a_-$  até  $a_+$ , para todas as finalidades práticas, é igual a 1 e a probabilidade que  $X_i$  esteja fora dessa faixa é essencialmente 0. Se não há conhecimento específico sobre os possíveis valores de  $x_i$ , dentro da faixa, pode somente ser assumido que é igualmente provável para  $x_i$  estar em qualquer lugar dentro dele – uma distribuição uniforme dos possíveis valores. Para essas componentes Tipo B os graus de liberdade podem ser tomados como sendo  $\nu_i = \infty$  [16, 19, 20, 73, 82].

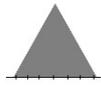
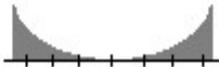
Utiliza-se as distribuições uniformes: retangular, triangular, em forma de U, entre outras, para representar o conhecimento da distribuição de probabilidade dos valores possíveis. Sendo o objetivo da incerteza de medição combinar componentes Tipo A e Tipo B, toda incerteza padrão  $u(x_i)$ , de cada grandeza de entrada do modelo matemático da medição, deve ser uma medida de dispersão equivalente a um desvio padrão [16, 19, 73]. Dessa forma usa-se um divisor para transformar uma componente de incerteza em um desvio padrão (Tabela 6).

Tabela 6 – Transformação de componentes Tipo A e Tipo B em desvios padrão

(continua)

Componente de Incerteza	Estimativa	Divisor	Distribuição de Probabilidade
Desvio padrão das medições	$s(x_i)$	$\sqrt{n}$	 Distribuição-t
Incerteza herdada do certificado de calibração	$U$ (incerteza declarada no certificado)	$k$ (fator de abrangência, especificado no certificado de calibração)	 Normal ou Distribuição-t
Resolução digital do instrumento	Resolução	$\sqrt{12}$	 Uniforme Retangular
Erro de histerese do instrumento	Erro de histerese	$\sqrt{12}$	 Uniforme Retangular
Dilatação térmica	$\Delta L = L \cdot \alpha \cdot \Delta T$	$\sqrt{12}$	 Uniforme Retangular

(conclusão)

Componente de Incerteza	Estimativa	Divisor	Distribuição de Probabilidade
Ajuste de sensibilidade do instrumento ( <i>setpoint</i> feito numa escala analógica)	Sensibilidade do instrumento	$\sqrt{6}$	 Uniforme Triangular
Variação de temperatura na sala de medição	Exemplo: $\pm 2$ °C Use o valor 2	$\sqrt{2}$	 Uniforme em Forma de U

Fonte: adaptado de Albano e Raya-Rodriguez (2009, p. 96) [68] e Krummenauer (2017, p. 36) [16].

Um caso particular de componente Tipo B é a incerteza padrão referente à curva de calibração,  $u(cal)$ , que considera a correlação entre a intercepção do eixo ( $a$ ) e o coeficiente angular ( $b$ ) da equação linear (Equação 5), e é estimada segundo INMETRO [19] e RMRS [73] por

$$u(cal) = \sqrt{c_a^2 u^2(a) + c_b^2 u^2(b) + 2c_a c_b u(a)u(b)r(a,b)} \quad \text{Equação 14}$$

Sendo  $c_a$  (Equação 15) o coeficiente de sensibilidade ( $c_i$ ) de  $a$  e  $c_b$  o coeficiente de sensibilidade de  $b$  (Equação 16).

$$c_a = \frac{\partial f}{\partial a} = \frac{\partial [b \cdot X + a]}{\partial a} = 1 \quad \text{Equação 15}$$

$$c_b = \frac{\partial f}{\partial b} = \frac{\partial [b \cdot X + a]}{\partial b} = X \quad \text{Equação 16}$$

Já a incerteza padrão  $u(a)$  é obtida pela Equação 17 e a incerteza padrão  $u(b)$  é obtida pela Equação 18.

$$u(a) = \sqrt{\frac{S^2 \sum x_i^2}{w \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad \text{Equação 17}$$

$$u(b) = \sqrt{\frac{S^2}{w \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad \text{Equação 18}$$

Onde  $w$  é o número de pontos da curva de calibração.

O coeficiente de correlação  $r(a,b)$  é calculado pela Equação 19 e a variância dos resíduos ( $S^2$ ) é calculada pela Equação 20.

$$r(a,b) = - \sum x_i / \sqrt{w \sum x_i^2} \quad \text{Equação 19}$$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^w (y_{real_i} - y_{calc_i})^2}{w - 2} \quad \text{Equação 20}$$

Após ter todas as componentes de incerteza Tipo A e Tipo B transformadas em incertezas padrão  $u(x_i)$ , podemos combiná-las, através da Equação 21, e obter a incerteza padrão combinada  $u_c(y)$ . A Equação 21 refere-se ao caso de grandezas de entrada não correlacionadas ou independentes [16, 19, 20, 68, 73, 82].

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i)} \quad \text{Equação 21}$$

Onde  $f$  é a função do modelo matemático da medição.

A incerteza de medição, Equação 22, é obtida pela multiplicação da incerteza padrão combinada  $u_c(y)$  por um fator de abrangência ( $k$ ) [16, 19, 20, 73, 82].

$$U = k \cdot u_c(y) \quad \text{Equação 22}$$

A Equação 23 possibilita o cálculo com precisão do valor  $k$ , utilizando a distribuição- $t$  bilateral ( $t_p$ ) e os graus de liberdade efetivos ( $v_{eff}$ ), para obter um intervalo com um nível de confiança  $p$  [16, 19, 20, 73, 82].

$$k = t_p(v_{eff}) \quad \text{Equação 23}$$

Os  $v_{eff}$  são obtidos através da Equação 24, fórmula de Welch-Satterthwaite. Se  $v_{eff}$  não resultar em um número inteiro, o que é usualmente o caso, truncar  $v_{eff}$  para o próximo menor número inteiro [16, 19, 20, 73, 82].

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \text{ com } v_{eff} \leq \sum_{i=1}^N v_i \quad \text{Equação 24}$$

Na Tabela 7, que é baseada na distribuição- $t$  bilateral e avaliada para uma probabilidade de abrangência de 95,45 %, pode-se obter o valor de  $k$  em função de  $v_{eff}$  calculado.

Tabela 7 – Valores de  $k$  com uma probabilidade de abrangência de 95,45 % para a distribuição- $t$  bilateral

$v_{eff}$	1	2	3	4	5	6	10	20	50	100	$\infty$
$k$	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,28	2,13	2,05	2,025	2,00

Fonte: adaptado de INMETRO – GUM (2012, p. 78) [19].

### 3.6 RELAÇÃO ENTRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E O OBJETIVO PRINCIPAL DO TRABALHO

O objetivo principal, desse trabalho, é desenvolver dois métodos analíticos quantitativos para análise de metais base e metais preciosos, em resíduos eletroeletrônicos, usando o espectrômetro portátil de fluorescência de raios X por dispersão de energia: um método para análise de amostras particuladas e outro para análise de amostras líquidas, usando a técnica EDXRF. A matéria-prima para obter as amostras reais em matriz particulada e, posteriormente, em matriz líquida, são as PCI, por isso a inclusão, na revisão bibliográfica, de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos e reciclagem de placas de circuito impresso. A técnica EDXRF foi incluída na revisão bibliográfica por ser objeto de estudo desse trabalho, e as técnicas ICP-OES e WDXRF foram citadas por serem técnicas de referência para comparação de resultados. Como esses dois métodos, matriz particulada e matriz líquida, não são normalizados, foi necessário aplicar a validação de métodos analíticos para verificar as suas aprovações ou reprovações. Já os cálculos de incerteza de medição são fundamentais para determinar a variabilidade dos resultados e são utilizados nos cálculos de validação de método analítico. Isso porque é a incerteza de medição que permite fazer a comparação de valores obtidos por diferentes métodos de medição. Esse conjunto de razões foi a motivação para realizar uma revisão bibliográfica desses conceitos, os quais são fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais usados nesse trabalho são:

- placas de circuito impresso de lâmpadas LED de cinco fabricantes diferentes;
- MRC particulados – reagentes em pó P.A.;
- MRC líquidos – soluções padrão para ICP-OES;
- ácido clorídrico HCl, marca Synth, pureza de 37 %;
- ácido nítrico HNO<sub>3</sub> marca Synth, pureza de 65 %;
- água ultrapura tipo I, resistividade > 18 MΩ.cm.

Enquanto os equipamentos utilizados são:

- moinho de facas Retsch, modelo SM 300;
- agitador mecânico, marca Biomixer;
- agitador magnético de 100 a 1800 RPM, com aquecimento de 50 a 360 °C, marca Fisatom;
- vidraria classe A;
- micropipeta volumétrica;
- balança analítica, marca Marte, faixa de medição de 0 a 220 g, resolução de 0,0001 g;
- espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente ICP-OES da Agilent Technologies, modelo 5110;
- espectrômetro portátil EDXRF da Thermo Fisher Scientific, modelo NITON XL3t GOLDD+.

Também foram usadas ferramentas e métodos estatísticos para o desenvolvimento desse trabalho como: análise de variância (ANOVA) [69, 70, 72]; projeto de experimentos (DoE) [69, 72]; controle estatístico da qualidade [70, 72]; regressão e correlação lineares [69, 70, 72]; diagrama de causa e efeito – diagrama de Ishikawa. Para aplicar essas ferramentas e métodos na análise dos dados e medições foram usados softwares estatísticos, como Minitab 17 e Excel.

Nesse trabalho foram definidos dois métodos de análise com o espectrômetro portátil do tipo EDXRF: método em matrizes particuladas e método em matrizes líquidas. Foram elaborados quatro fluxogramas, Figura 7 até Figura 9, que servem para apresentar um panorama amplo do desenvolvimento do trabalho e são diagramas do fluxo de desenvolvimento de etapas importantes de cada método. As etapas individuais apresentadas nos quatro fluxogramas são detalhadas nesse capítulo de materiais e métodos. Já os gráficos de resultados, ilustrados nesses fluxogramas, são detalhados no capítulo de resultados e discussão e estão apresentados aqui apenas para representar o fluxo completo desde a preparação dos materiais até o resultado final.

A Figura 6 representa o fluxograma de elaboração das amostras sintéticas particuladas (ASP), transformação das ASP em amostras sintéticas líquidas (ASL) e resultado gráfico da comparação das medições EDXRF, na matriz particulada e na matriz líquida, com os valores de referência dos MRC.

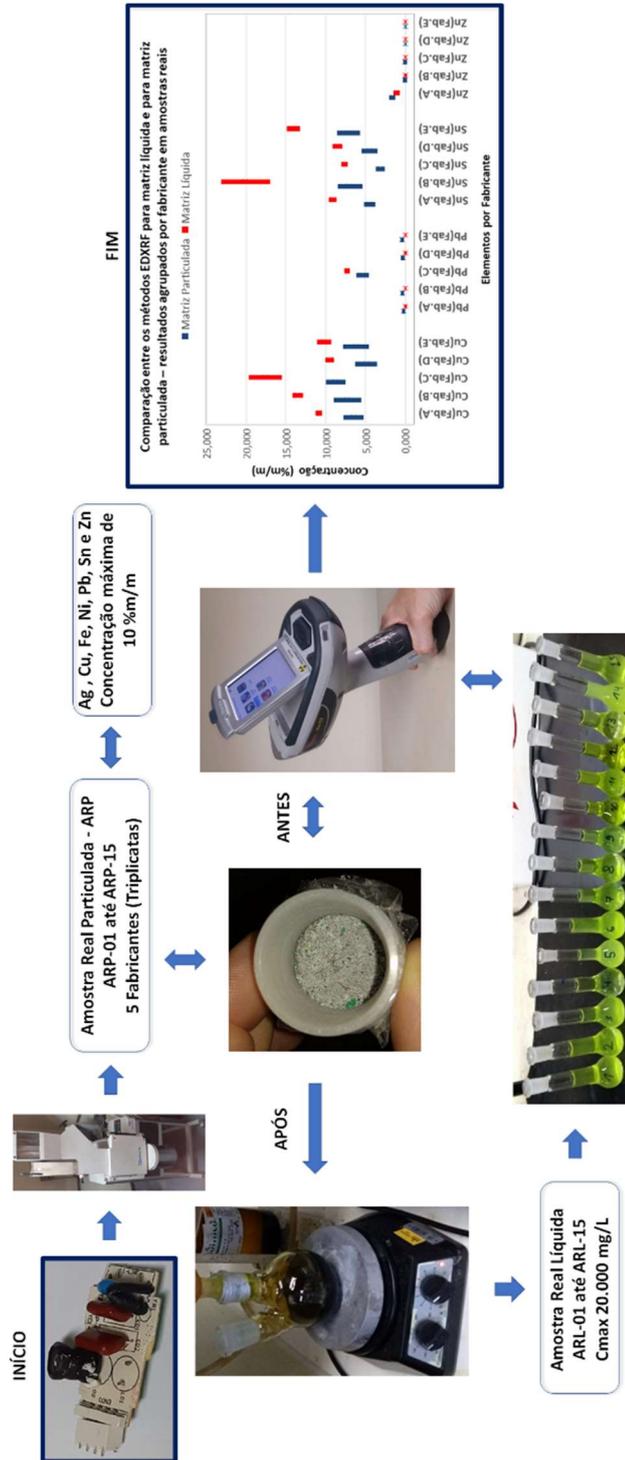
Figura 6 – Fluxograma de elaboração das ASP, transformação das ASP em ASL e resultado gráfico da comparação das medições do EDXRF e dos MRC



Fonte: Registrado pelo autor.

A Figura 7 apresenta o fluxograma de obtenção das amostras reais particuladas (ARP), transformação das ARP em amostras reais líquidas (ARL) e resultado gráfico da comparação das medições EDXRF na matriz particulada e na matriz líquida.

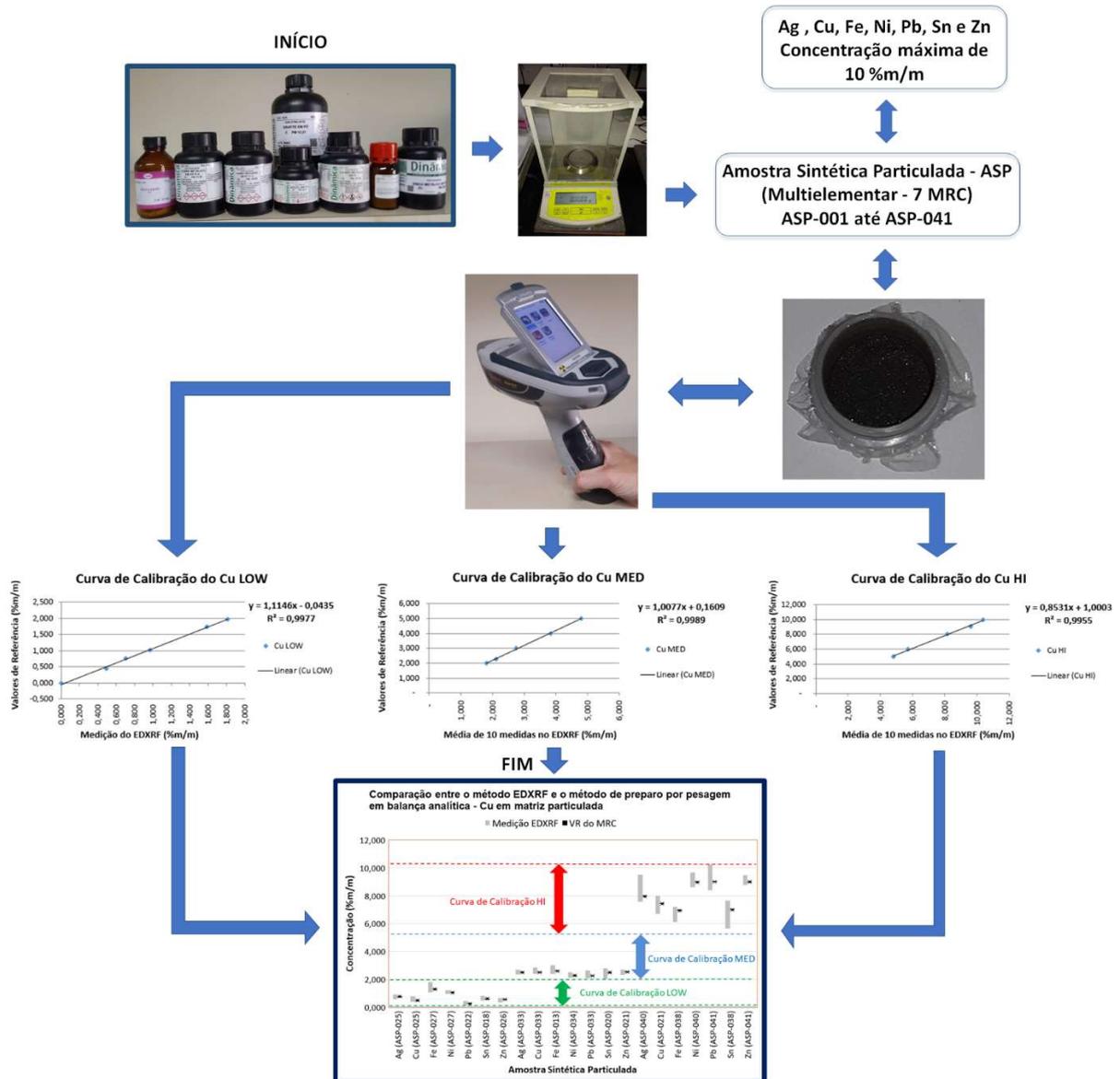
Figura 7 – Fluxograma de obtenção das ARP, transformação das ARP em ARL e resultado gráfico da comparação das medições do EDXRF na matriz particulada e na matriz líquida



Fonte: Registrado pelo autor.

A Figura 8 mostra o fluxograma de elaboração das curvas de calibração em matriz particulada, a partir das ASP, e resultado gráfico da comparação das medições EDXRF na matriz particulada com os valores de referência dos MRC.

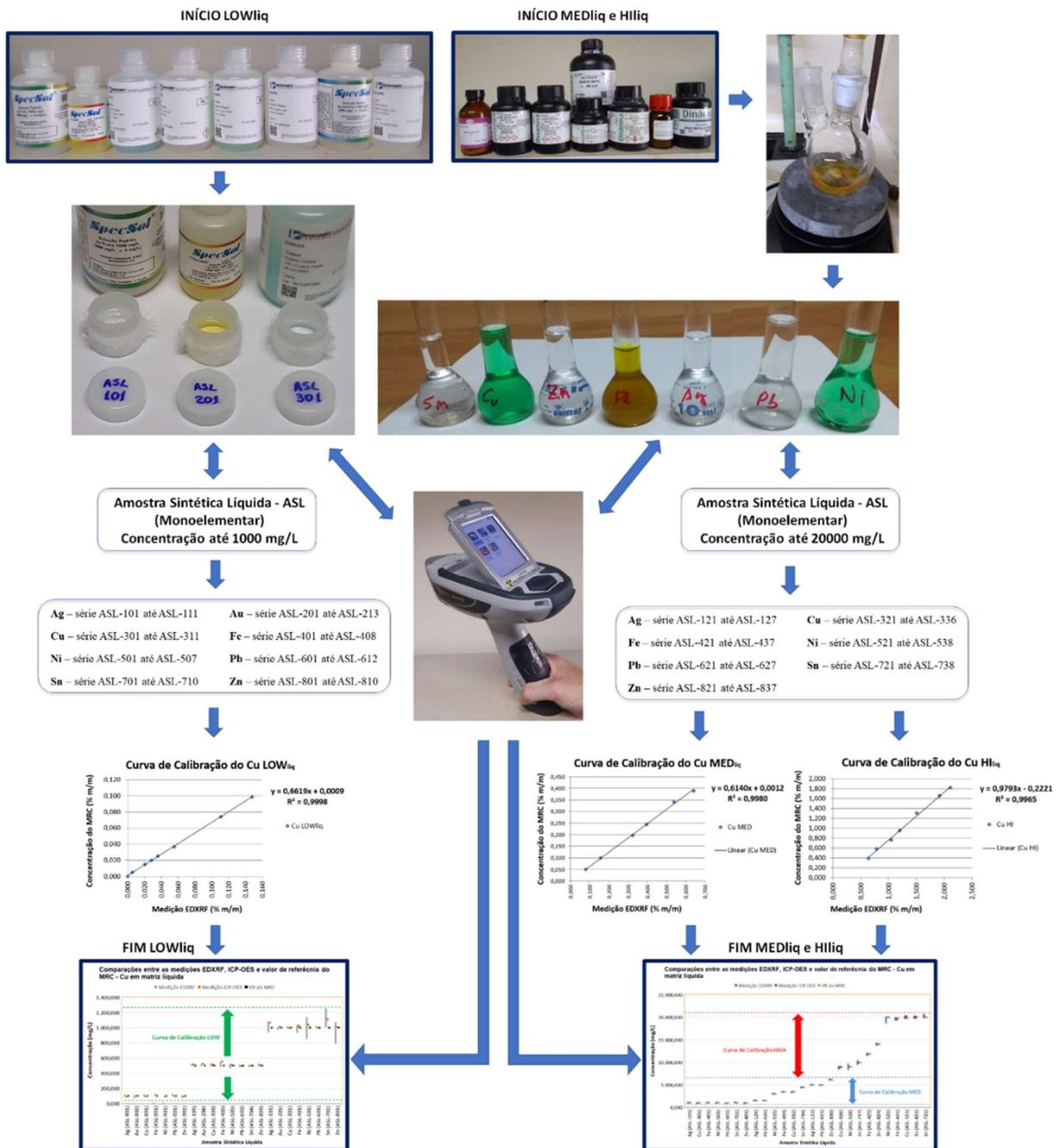
Figura 8 – Fluxograma de elaboração das curvas de calibração em matriz particulada com as ASP e resultado gráfico da comparação das medições do EDXRF e dos MRC



Fonte: Registrado pelo autor.

O fluxograma de elaboração das curvas de calibração em matriz líquida, a partir das ASL oriundas das soluções padrão monoelementares (MRC para ICP-OES) e das ASL obtidas das lixiviações dos MRC monoelementares em pó, e resultado gráfico da comparação das medições EDXRF na matriz líquida, medições com ICP-OES e os valores de referência dos MRC são apresentados na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma de elaboração das curvas de calibração em matriz líquida com as ASL e resultado gráfico da comparação das medições do EDXRF, do ICP-OES e dos MRC



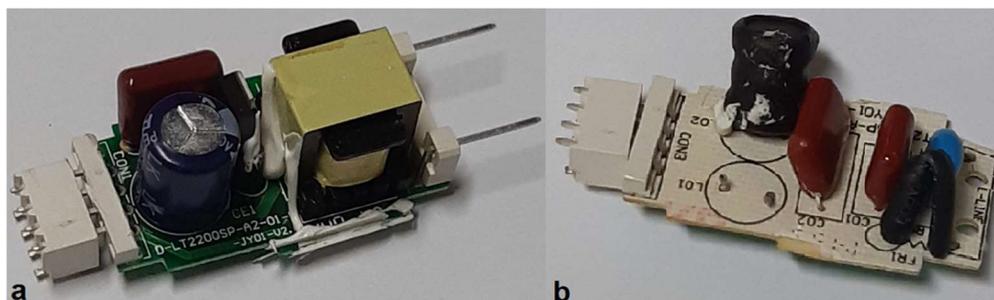
Fonte: Registrado pelo autor.

#### 4.1 PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE LÂMPADAS LED TRANSFORMADAS EM AMOSTRAS REAIS PARTICULADAS

As PCI utilizadas nesse trabalho são de cinco fabricantes diferentes, sendo três fabricantes de lâmpadas LED tubulares e dois fabricantes de lâmpadas LED de bulbo. Os cinco fabricantes diferentes são identificados pelas letras A, B, C, D e E. No estudo foram utilizadas

três PCI de cada fabricante, totalizando quinze amostras diferentes para cominuição e transformação em amostras reais particuladas (ARP). A Figura 10a mostra a PCI da lâmpada LED tubular e a Figura 10b mostra a PCI da lâmpada LED de bulbo.

Figura 10 – Fotografias da PCI de uma lâmpada LED tubular (a) e da PCI de uma lâmpada LED de bulbo (b)



Fonte: Registrado pelo autor.

A cominuição das PCI ocorreu no moinho de facas Retsch, modelo SM 300 (Figura 11a), até 100 % passante em malha de peneira 1 mm, não havendo quarteamento de massas [2, 9-11, 25]. Cada PCI inteira, juntamente com seus componentes, foi moída separadamente e resultou em uma massa de 2 a 5 gramas. na Figura 11b observa-se a amostra moída de uma PCI inteira.

Figura 11 – Fotografias do moinho de facas Retsch modelo SM 300 (a) e de uma PCI de lâmpada LED moída (b)



Fonte: Registrado pelo autor.

Inicialmente, as amostras moídas de PCI foram utilizadas para fazer medidas preliminares, qualitativas, que identificaram quais metais estavam presentes nessas amostras em matriz particulada. Isso também possibilitou ter uma ideia da ordem de grandeza desses elementos químicos na composição em massa (%<sub>m/m</sub>) das amostras moídas. Para isso, foi utilizado o espectrômetro portátil NITON na configuração “*test all geo*”, com todos os filtros configurados com 30 s. Nesse modo de medição do NITON, todos os elementos mais leves que

o Mg, número atômico 12, como H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne e o Na, não são detectáveis individualmente, mas são categorizados como “*bal*”, abreviatura do termo *balance*, sendo seus percentuais em massa somados. Nas amostras preliminares foram qualitativamente identificados os seguintes elementos químicos: Al, Ag, Au, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, S, Si, Sn, Ti, Zn e W, com “*bal*” sendo medido na faixa entre 40 e 90 %<sub>m/m</sub>. Diversos autores citam os elementos químicos, e seus percentuais encontrados em análises de amostras obtidas a partir da cominuição das PCI. Hamerski [2], na sua tese, descreve que os principais elementos encontrados nas PCI são: Cu (7 a 36 %), Al (1 a 22 %), Fe (2 a 12 %), Bi (0,005 a 3,45 %), Sn (0,2 a 3 %), Pb (0 até 3 %), Zn (0 a 3 %), Ni (0,01 a 2,3 %), Ag (0 a 0,3 %), Au (0,03 a 0,1 %) e Cr (0,002 a 0,1 %). O artigo de Korf *et al.* [14], que compila inúmeros trabalhos de outros pesquisadores, cita o Cu (10 a 30 %), Al (1 a 10 %), Fe (1 a 10 %), Sn (1 a 8 %), Pb (<1 a 5 %), Zn (0,5 a 3 %), Ag (0,1 a 1,1 %), Au (0,05 a 0,1 %), Pd (0,01 a 0,1 %) e Ta (0 a 1 %). Numa aproximação inicial, analisando esses dados, identificou-se como elementos importantes a serem determinados os metais: preciosos, Ag (até 10 %<sub>m/m</sub>) e Au (até 5 %<sub>m/m</sub>); de base, Cu (até 40 %<sub>m/m</sub>), Fe (até 10 %<sub>m/m</sub>), Ni (até 10 %<sub>m/m</sub>), Sn (até 10 %<sub>m/m</sub>) e Zn (até 10 %<sub>m/m</sub>); e o perigoso Pb (até 10 %<sub>m/m</sub>); e os elementos leves são somados como “*bal*” (40 a 90 %<sub>m/m</sub>). O Al, apesar de ser um dos elementos de maior concentração nas PCI, não foi escolhido, pois é um elemento de difícil detecção com equipamentos de análises espectrométricas EDXRF, pelo motivo de ser um elemento leve. Na análise desse elemento pelo NITON feita no ar (sem vácuo) ocorre uma atenuação severa dos raios X de fluorescência de baixa energia [15, 16, 44, 41].

## 4.2 MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS USADOS PARA ELABORAR AMOSTRAS SINTÉTICAS PARTICULADAS E LÍQUIDAS

O material de referência certificado (MRC) é um material suficientemente homogêneo e estável em relação a propriedades específicas, acompanhado de uma documentação emitida por uma entidade reconhecida, a qual fornece um ou mais valores de propriedades especificadas com as incertezas e as rastreabilidades associadas, utilizando procedimentos válidos [78, 79, 84]. Segundo o NIT-DICLA-030 [79], apenas materiais de referência com valores atribuídos e incerteza associada podem ser utilizados para a calibração ou para a avaliação da veracidade, e, portanto, podem prover rastreabilidade metrológica.

### 4.2.1 Materiais de Referência Certificados para Matriz Particulada

Os MRC usados para elaborar as curvas de calibração da matriz particulada no espectrômetro portátil EDXRF foram pós metálicos de base e preciosos – reagentes para análises (P.A.), de granulometria menor que 150 µm. O elemento usado como matriz foi o grafite em pó P.A., salientando que a matriz é considerada o elemento em maior proporção na mistura com os pós metálicos. Foi escolhido o grafite, pois o carbono (grafite) não é detectável pelo espectrômetro portátil EDXRF. O grafite simula as mesmas características das PCI, ou seja, a matriz das PCI é composta de elementos leves como carbono e oxigênio. A Tabela 8 lista os MRC para matriz particulada, suas rastreabilidades, validades e características principais. Os MRC foram usados antes do vencimento.

Tabela 8 – Lista dos MRC para matriz particulada – reagentes em pó P.A.

Elemento	Lote	Data de Fabricação	Validade	Fabricante	Granulometria	Pureza
Grafite pó P.A.	88942	Jun. /2017	Jun. / 2021	Dinâmica	< 50 µm	99,99 %
Ag pó P.A.	209584	Ago. /2017	Ago. / 2022	Synth	150 µm (100 mesh)	99,75 %
Cu pó P.A.	87619	Mar. /2017	Mar. / 2023	Dinâmica	150 µm (100 mesh)	99,8 %
Fe pó P.A.	87175	Fev. /2017	Fev. / 2021	Dinâmica	150 µm (100 mesh)	99,3 %
Ni pó P.A.	87783	Mar. /2017	Mar. / 2023	Dinâmica	150 µm (100 mesh)	99,9 %
Pb pó P.A.	92453	Set. /2017	Set. / 2023	Dinâmica	150 µm (100 mesh)	99,98 %
Sn 840 µm P.A.	210696	Out. /2017	Out. / 2021	Synth	840 µm (20 mesh)	> 99,9 %
Sn 44 µm P.A.	MKCF6124	Jan. /2018	N.E.	Sigma-Aldrich	44 µm (325 mesh)	99,8 %
Zn pó P.A.	82111	Jun. /2016	Jun. / 2020	Dinâmica	44 µm (325 mesh)	100 %

N.E.: não especificado pelo fabricante.

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.2.2 Materiais de Referência Certificados para Matriz Líquida

Os MRC usados para elaborar as curvas de calibração da matriz líquida de até 1000 mg/L (0,100 %<sub>m/m</sub>), tanto para o espectrômetro portátil EDXRF quanto para o ICP-OES, foram soluções padrão monoelementares para ICP-OES dos metais de base Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn, e metais preciosos Ag e Au, listados na Tabela 9. O método ICP-OES é uma técnica de referência na análise química multielementar em matrizes líquidas [9, 10, 14, 56].

Tabela 9 – Lista dos MRC para matriz líquida – soluções padrão para ICP-OES

Elemento	Lote	Data de Fabricação	Validade	Fabricante
Ag	F20C0718H	Ago. / 2020	Ago. / 2022	Specsol
Au	F20C0375H	Ago. / 2020	Ago. / 2022	Specsol
Cu	N2-CU672882	Dez. / 2018	Dez. / 2022	Inorganic Ventures
Fe	N2-FE672883	Nov. / 2018	Nov. / 2022	Inorganic Ventures
Ni	N2-NI665352	Mar. / 2018	Mar. / 2022	Inorganic Ventures
Pb	N2-PB666052	Mar. / 2018	Mar. / 2022	Inorganic Ventures
Sn	F19L0531H	Ago. / 2020	Ago. / 2022	Specsol
Zn	P2-ZN675323	Jan. / 2019	Jan. / 2023	Inorganic Ventures

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.3 AMOSTRAS LÍQUIDAS OBTIDAS A PARTIR DE LIXIVIAÇÕES

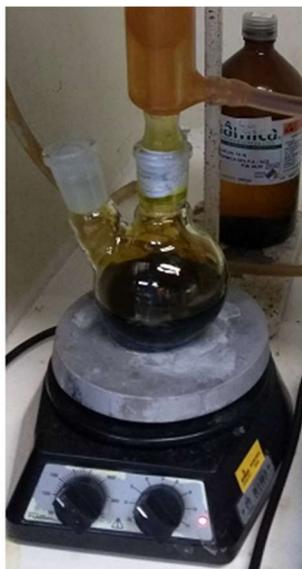
Nesse trabalho foi utilizada água régia para fazer a digestão ácida de amostras moídas de PCI de LED (ARP), que após lixiviação transformaram-se em amostras reais líquidas (ARL).

Isso foi realizado para poder medir a concentração dos elementos sob estudo nas duas diferentes matrizes. Também foram lixiviadas com água régia três amostras sintéticas particuladas (ASP) multielementares, as amostras: ASP-012; ASP-017 e ASP-023, que após lixiviação transformaram-se nas amostras sintéticas líquidas ASL-012, ASL-017 e ASL-023.

A água régia é uma mistura de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) na proporção de 1:3 [2, 11, 12]. A água régia foi escolhida porque é uma solução ácida que faz com grande eficiência a dissolução dos metais Au, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn, exceto Ag que acaba formando o precipitado de cloreto de prata [2, 10-12, 26, 27]. Outro reagente importante de ser citado é a água ultrapura tipo I, resistividade  $> 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  [56], também conhecida no meio laboratorial como água Milli-Q®. A água ultrapura foi utilizada para diluições de padrões e elaborações de amostras sintéticas líquidas. As lixiviações foram feitas usando um sistema com refluxo, para evitar perdas durante o processo, e com agitação magnética de 300 a 400 RPM (Figura 12). A relação sólido/líquido foi de 1 g /20 mL, o tempo de lixiviação foi de 2 horas e a temperatura entre 60 e 80 °C [2, 10, 12]. Os produtos das lixiviações das ARP sofreram filtrações e diluições, com água ultrapura tipo I para um volume determinado.

Essas ASP e ARP foram medidas com o método EDXRF para matriz particulada antes de serem lixiviadas. Após serem lixiviadas, elas foram medidas com o método EDXRF para matriz líquida.

Figura 12 – Fotografia da lixiviação com água régia de uma amostra real particulada, em sistema com refluxo, sob agitação magnética e com aquecimento



Fonte: Registrado pelo autor.

Também foi necessário elaborar amostras sintéticas líquidas (ASL) a partir das diluições de uma solução padrão monoelementar (MRC para ICP-OES). As ASL foram usadas nas curvas de calibração do EDXRF, sendo que para cada elemento foi criada uma série numerada de amostras diluídas a partir da solução padrão:

- Ag – série ASL-101 até ASL-111;

- Au – série ASL-201 até ASL-213;
- Cu – série ASL-301 até ASL-311;
- Fe – série ASL-401 até ASL-408;
- Ni – série ASL-501 até ASL-507;
- Pb – série ASL-601 até ASL-612;
- Sn – série ASL-701 até ASL-710;
- Zn – série ASL-801 até ASL-810.

#### 4.4 ESPECTRÔMETRO PORTÁTIL EDXRF

No desenvolvimento desse trabalho foi utilizado o espectrômetro EDXRF para análise por fluorescência de Raios X por energia dispersiva, fabricante Thermo Fisher Scientific, modelo NITON XL3t GOLDD+ (Figura 13a).

Ele é um espectrômetro que faz análise multielementar desde o magnésio, número atômico 12, até o urânio, número atômico 92, na faixa de medição de 0,001 %<sub>m/m</sub> até 100 %<sub>m/m</sub> do elemento [16, 41, 55]. Em conjunto com o espectrômetro portátil EDXRF foi usado o dispositivo “*Mobile Test Stand*” (Figura 13b), onde as amostras e materiais de referência são posicionados para análise. Esse dispositivo evita que haja a dispersão da radiação no ar.

Figura 13 – Espectrômetro Thermo Scientific NITON XL3t GOLDD+ (a) e dispositivo “*Mobile Test Stand*” (b)



Fonte: Registrado pelo autor.

#### 4.5 ESPECTRÔMETRO DE BANCADA ICP-OES

O espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente usado nesse trabalho foi o ICP-OES da marca Agilent Technologies, modelo 5110 (Figura 14). A técnica

ICP-OES é amplamente utilizada para análises de materiais por apresentar algumas características interessantes, tais como: análise multielementar, que permite a determinação simultânea dos metais menores e traço; além de baixa vulnerabilidade para interferentes interelementares [31].

Figura 14 – Espectrômetro de bancada ICP-OES, marca Agilent Technologies, modelo 5110



Fonte: Registrado pelo autor.

#### 4.6 MÉTODO DE MEDIÇÃO EDXRF PARA MATRIZ PARTICULADA

O espectrômetro portátil NITON foi preparado para realizar as medições na matriz particulada da seguinte maneira:

1º - Inicializar o equipamento. Ligar o instrumento, esperar 10 minutos para estabilizar o circuito eletrônico e apertar a tela “Checa sistema”, isso para fazer a verificação inicial do equipamento [41].

2º - Parametrizar as configurações do NITON. Na tela principal deve-se selecionar o ícone “Tipo Amostra”, depois selecionar o ícone “Solos & Minério”, em seguida o ícone “Minério Cu/Zn”. Essa configuração permite medir o “*bal*”, que é a soma de todos os elementos mais leves que o magnésio, e, permite que sejam ajustadas curvas de calibração no próprio espectrômetro. Não é possível utilizar a função metais pois o material objeto dessa tese não tem uma matriz a base de Fe, Cu, Al e não está no estado sólido, condições necessárias para usar a função metais.

3º - Clicar na tela em “*Herramientas*”, depois clicar na tela em “*Filter Configuration*” e colocar no Modo “Minérios”, marcando os filtros “Faixa Principal”, “Faixa Baixa” e “Faixa Alta”, mas sem selecionar o filtro “Faixa Leve”. Colocar o tempo de cada filtro em 30 segundos, para garantir uma maior precisão nas medições, pois um tempo de 10 segundos já é suficiente, conforme manual do NITON [41]. A Figura 15 mostra a sequência de acesso de como configurar a medição da matriz particulada no software do NITON. O filtro “Faixa Principal” é ideal para medir Sb, Sn, Cd, Pd, Ag, Ru, Mo, Nb, Zr, Bi, Pb, Se, Au, W, Zn, Cu, Re, Ta, Hf, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti e Al, “Faixa Baixa” para K até Cr e “Faixa Alta” para Ag até Ba [16, 41, 55].

Figura 15 – Sequência das telas do espectrômetro NITON para medir a matriz particulada



Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras são colocadas em porta-amostras, com três filmes de polipropileno de 4  $\mu\text{m}$  de espessura antes de serem posicionadas dentro do dispositivo “*Mobile Test Stand*” para medição. Todas as ASP foram medidas dez vezes e as ARP foram medidas cinco vezes, sempre misturando e homogeneizando a amostra, antes de cada medição com o agitador mecânico Biomixer (Figura 16).

Figura 16 – Fotografia do agitador mecânico



Fonte: Registrado pelo autor.

#### 4.7 MÉTODO DE MEDIÇÃO EDXRF PARA MATRIZ LÍQUIDA

As medições em matriz líquida são feitas da mesma maneira que na matriz particulada, do 1º ao 3º passo do item 4.6, exceto a configuração dos filtros. O filtro “Faixa Principal” e o filtro “Faixa Alta” são configurados com o tempo de 30 segundos, os demais filtros não são selecionados. No caso das medições das ASL monoelementares de Au, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn somente o filtro “Faixa Principal” foi selecionado e configurado com 40 segundos [16, 41, 55].

Em todas as medições, as amostras líquidas, padronizadas na quantidade de 4 mL, são colocadas em porta-amostras com três filmes, de polipropileno, de 4 µm de espessura. Porém, antes de serem posicionadas dentro do dispositivo “*Mobile Test Stand*”, as amostras são colocadas sobre papel absorvente, por 10 minutos, para verificar a existência de vazamentos. As ASL com os menores valores de concentração, que são usadas para os cálculos de LD e LQ, foram medidas dez vezes [16, 17, 18, 54, 68]. Sendo que as demais ASL e ARL foram medidas três vezes, porque a variação dos resultados, das medições EDXRF em matriz líquida, foi muito pequena, devido à homogeneidade das amostras líquidas e ao tamanho das moléculas e íons na solução.

#### 4.8 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS PONTOS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA MATRIZ PARTICULADA

As curvas de calibração para matriz particulada foram projetadas, inicialmente, para metais preciosos, Ag (até 10 %<sub>m/m</sub>) e Au (5 %<sub>m/m</sub>); metais de base, Cu (até 40 %<sub>m/m</sub>), Fe (até 40 %<sub>m/m</sub>), Ni (até 20 %<sub>m/m</sub>), Sn (até 10 %<sub>m/m</sub>) e Zn (até 10 %<sub>m/m</sub>); metal perigoso Pb (até 10 %<sub>m/m</sub>); e os elementos leves, juntos somados como “*bal*” (40 a 90 %<sub>m/m</sub>), conforme descrito anteriormente no item 4.1. Porém, o metal Au somente foi analisado na matriz líquida, devido a restrições na compra do reagente em pó P.A. de Au. Com o desenvolvimento do estudo, constatou-se que as curvas de calibração dos metais Cu, Fe e Ni só poderiam ser feitas com valores de até 10 %<sub>m/m</sub>, pois para valores superiores o R<sup>2</sup> calculado ficava menor que 0,98 [77], indicando uma condição inadequada da curva. Portanto se as amostras reais particuladas (ARP) resultassem em valores superiores à 10 %<sub>m/m</sub> elas seriam misturadas com grafite em pó P.A., com o intuito de poder realizar a medição dentro da faixa de calibração. Esse processo é semelhante ao feito no ICP-OES, quando as amostras são diluídas, no caso em meio líquido, e nesse caso em meio particulado. A diluição das amostras para serem medidas no ICP-OES ou no NITON é feita devido à necessidade de que o valor medido esteja dentro da FT da curva de calibração.

As curvas de calibração para matriz particulada, do espectrômetro NITON, foram feitas com as amostras sintéticas particuladas (ASP), elaboradas com os MRC listados na Tabela 8. Em um porta-amostra os MRC foram dosados, em proporções diferentes para elaborar padrões multielementares, o metal precioso Ag, os metais de base Cu, Fe, Ni, Sn e Zn, e o metal perigoso Pb. O elemento usado como matriz foi o grafite (carbono) em pó P.A., pois é um elemento leve que é detectado como “*bal*”, o qual está presente em maior concentração em cada ASP. Para a pesagem de cada elemento foi utilizada a balança analítica marca Marte (Figura 17), faixa de medição de 0 a 220 g, resolução de 0,0001 g, com certificado de calibração RMRS 60123/2018,

$U = \pm 0,0001$  g e erro = 0,0000 g, na faixa de medição das amostras. Todas as medições feitas com a balança foram realizadas entre 2018 e 2019, quando o certificado de calibração ainda era válido. Como o certificado de calibração indicou erro de medição de 0,0 mg, utilizou-se a linearidade, descrita no manual da balança, de  $\pm 0,2$  mg como sendo o limite de erro dessa balança. Esse erro absoluto de 0,2 mg foi utilizado nos cálculos de incerteza de medição. A carga mínima dessa balança que é classe I é de 10 resoluções, conforme manual do fabricante, portanto 1 mg [85].

Figura 17 – Fotografia da balança analítica, marca Marte



Fonte: Registrado pelo autor.

Cada amostra, de massa total 2 gramas, foi identificada com a seguinte designação ASP-NNN, onde ASP significa amostra sintética particulada e NNN é um número sequencial. Cabe ressaltar que foi usado Sn 840  $\mu\text{m}$  P.A. a partir da ASP-012 até a ASP-017. O Sn 44  $\mu\text{m}$  P.A. foi utilizado a partir da ASP-018 até a ASP-041. Isso foi feito porque, inicialmente, foi comprado o Sn de granulometria 840  $\mu\text{m}$  e as medições não resultaram em valores quantitativos, pois os desvios padrão do Sn foram elevados nas amostras ASP-012 até ASP-017. Então comprou-se o Sn de granulometria 44  $\mu\text{m}$  e as medições tiveram um desvio padrão bem menor que o outro Sn. Portanto, somente o Sn de granulometria 44  $\mu\text{m}$  foi usado nas curvas de calibração e nas verificações de veracidade. Essas curvas de calibração foram elaboradas com no mínimo cinco ASP diferentes [16-18, 54, 55, 68]. Os resultados das medições das massas de cada elemento, em cada ASP, são apresentados na Tabela 10. Os valores na Tabela 10 foram elaborados para ter diversos pontos de calibração para a faixa de 0 a 40 %<sub>m/m</sub> para Cu e Fe, 0 a 20 %<sub>m/m</sub> para Ni e 10 %<sub>m/m</sub> para Ag, Pb, Sn e Zn. Isso possibilitaria atender as medições das amostras de PCI sem precisar realizar misturas para reduzir as concentrações de algum elemento. Porém, como citado anteriormente, todas as curvas de calibração ficaram de 0 a 10 %<sub>m/m</sub>, isso para ter curvas com  $R^2$  maiores que 0,98 [77]. A Figura 18 apresenta três ASP nos porta-amostras abertos (Figura 18a) e três ASP em porta-amostras fechados e lacrados (Figura 18b).

Figura 18 – Fotografias de amostras sintéticas particuladas em porta-amostras abertos (a) e em porta-amostras fechados e lacrados (b)



Fonte: Registrado pelo autor.

Tabela 10 – Amostras sintéticas particuladas elaboradas com os MRC em pó

(continua)

Padrão	Unidade	Grafite	Ag	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
ASP-001	g	1,0175	0,0100	0,7983	0,0020	0,1001	0,0528	-	0,0201
	% <sub>m/m</sub>	50,811	0,498	39,865	0,099	4,999	2,636	-	1,004
ASP-002	g	1,2668	0,0200	0,1998	0,3970	0,0021	0,1003	-	0,0107
	% <sub>m/m</sub>	63,343	0,998	9,990	19,851	0,105	5,014	-	0,535
ASP-003	g	1,2579	0,0147	0,4001	0,2000	0,0244	0,0147	-	0,1006
	% <sub>m/m</sub>	62,835	0,732	19,986	9,990	1,218	0,732	-	5,025
ASP-004	g	1,2231	0,0507	0,1024	0,0197	0,3988	0,2025	-	0,0019
	% <sub>m/m</sub>	61,158	2,534	5,120	0,983	19,941	10,126	-	0,095
ASP-005	g	1,6155	0,0023	0,0200	0,1002	0,2019	0,0104	-	0,0500
	% <sub>m/m</sub>	80,727	0,115	0,997	5,007	10,089	0,520	-	2,499
ASP-006	g	0,855	0,0998	0,0020	0,7966	0,0134	0,0209	-	0,2081
	% <sub>m/m</sub>	42,716	4,984	0,100	39,797	0,669	1,044	-	10,397
ASP-012	g	1,6678	0,0749	0,0504	0,0039	0,1501	0,0365	-	0,0151
	% <sub>m/m</sub>	83,336	3,743	2,518	0,194	7,503	1,823	-	0,755
ASP-013	g	1,7089	0,0395	0,0099	0,0516	0,0039	0,0163	-	0,1496
	% <sub>m/m</sub>	85,436	1,975	0,494	2,582	0,195	0,815	-	7,479
ASP-014	g	1,3455	0,0295	0,0043	0,2988	0,0747	0,1606	-	0,0349
	% <sub>m/m</sub>	67,255	1,476	0,215	14,935	3,735	8,026	-	1,744
ASP-015	g	1,3096	0,0246	0,2995	0,1503	0,0351	0,0040	-	0,0754
	% <sub>m/m</sub>	65,480	1,232	14,975	7,517	1,753	0,200	-	3,770

(continuação)

<b>Padrão</b>	<b>Unidade</b>	<b>Grafite</b>	<b>Ag</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sn</b>	<b>Zn</b>
ASP-016	g	1,5139	0,0047	0,1515	0,0226	0,0161	0,0831	-	0,0079
	% <sub>m/m</sub>	75,676	0,234	7,573	1,132	0,804	4,153	-	0,395
ASP-017	g	1,8041	0,0356	0,0296	0,0301	0,0320	0,0309	-	0,0327
	% <sub>m/m</sub>	89,931	1,775	1,478	1,500	1,594	1,540	-	1,630
ASP-018	g	1,7381	0,0308	0,0240	0,0997	0,0298	0,0800	0,0122	0,0050
	% <sub>m/m</sub>	86,028	1,526	1,186	4,935	1,473	3,959	0,603	0,247
ASP-019	g	1,644	0,0323	0,0101	0,0501	0,0996	0,1835	0,0195	0,0019
	% <sub>m/m</sub>	80,525	1,583	0,494	2,456	4,879	8,986	0,954	0,093
ASP-020	g	1,745	0,0209	0,0038	0,0251	0,0545	0,0016	0,0495	0,1012
	% <sub>m/m</sub>	87,158	1,046	0,189	1,255	2,724	0,080	2,474	5,055
ASP-021	g	1,6596	0,0065	0,1497	0,0097	0,0206	0,0149	0,1005	0,0507
	% <sub>m/m</sub>	82,456	0,322	7,438	0,483	1,022	0,740	4,992	2,519
ASP-022	g	1,3443	0,0097	0,2006	0,0152	0,0267	0,0047	0,2004	0,2072
	% <sub>m/m</sub>	66,897	0,482	9,982	0,756	1,327	0,234	9,971	10,311
ASP-023	g	1,8507	0,0397	0,0149	0,0211	0,0100	0,0126	0,0299	0,0270
	% <sub>m/m</sub>	92,254	1,979	0,741	1,049	0,498	0,628	1,489	1,346
ASP-024	g	1,9416	0,0077	0,0089	0,0076	0,0098	0,0075	0,0077	0,0088
	% <sub>m/m</sub>	97,090	0,384	0,447	0,382	0,491	0,377	0,384	0,438
ASP-025	g	1,9214	0,0148	0,0095	0,0104	0,0081	0,0108	0,0100	0,0149
	% <sub>m/m</sub>	96,070	0,741	0,474	0,518	0,406	0,538	0,499	0,743
ASP-026	g	1,9027	0,0100	0,0151	0,0152	0,0153	0,0157	0,0152	0,0110
	% <sub>m/m</sub>	95,121	0,500	0,753	0,758	0,766	0,785	0,758	0,548
ASP-027	g	1,8507	0,0198	0,0202	0,0257	0,0209	0,0203	0,0204	0,0213
	% <sub>m/m</sub>	92,544	0,991	1,011	1,286	1,047	1,015	1,022	1,067
ASP-028	g	1,8296	0,0250	0,0248	0,0198	0,0248	0,0259	0,0253	0,0249
	% <sub>m/m</sub>	91,462	1,252	1,239	0,988	1,242	1,293	1,263	1,246
ASP-029	g	1,7674	0,0346	0,0302	0,0305	0,0354	0,0407	0,0305	0,0309
	% <sub>m/m</sub>	88,343	1,728	1,510	1,525	1,769	2,032	1,525	1,543
ASP-030	g	1,7546	0,0301	0,0348	0,0349	0,0297	0,0348	0,0353	0,0458
	% <sub>m/m</sub>	87,717	1,503	1,738	1,742	1,487	1,738	1,763	2,291
ASP-031	g	1,7352	0,0403	0,0397	0,0400	0,0408	0,0301	0,0397	0,0344
	% <sub>m/m</sub>	86,725	2,016	1,985	1,998	2,037	1,502	1,984	1,721
ASP-032	g	1,6752	0,0449	0,0453	0,0448	0,0501	0,0499	0,0501	0,0399
	% <sub>m/m</sub>	83,727	2,242	2,263	2,238	2,505	2,492	2,504	1,994
ASP-033	g	1,6493	0,0499	0,0499	0,0503	0,0598	0,0449	0,0449	0,0505
	% <sub>m/m</sub>	82,457	2,494	2,493	2,515	2,988	2,244	2,244	2,526

(conclusão)

Padrão	Unidade	Grafite	Ag	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
ASP-034	g	1,5529	0,0597	0,0601	0,0604	0,0452	0,0814	0,0602	0,0799
	% <sub>m/m</sub>	77,622	2,985	3,005	3,021	2,257	4,066	3,011	3,995
ASP-035	g	1,4582	0,0796	0,1002	0,0803	0,0800	0,0600	0,0801	0,0610
	% <sub>m/m</sub>	72,888	3,980	5,008	4,015	3,998	2,999	4,005	3,049
ASP-036	g	1,3186	0,0998	0,0799	0,0994	0,0998	0,0998	0,0997	0,1013
	% <sub>m/m</sub>	65,943	4,993	3,994	4,969	4,991	4,990	4,985	5,066
ASP-037	g	1,1386	0,1201	0,1197	0,1188	0,1199	0,1202	0,1199	0,1408
	% <sub>m/m</sub>	56,936	6,004	5,987	5,940	5,998	6,011	5,998	7,041
ASP-038	g	1,0397	0,1400	0,1402	0,1390	0,1396	0,1406	0,1401	0,1194
	% <sub>m/m</sub>	51,969	6,999	7,007	6,947	6,976	7,030	7,003	5,970
ASP-039	g	0,8558	0,1812	0,1602	0,1591	0,1611	0,1599	0,1597	0,1605
	% <sub>m/m</sub>	42,792	9,061	8,013	7,958	8,056	7,994	7,986	8,025
ASP-040	g	0,7199	0,1592	0,1801	0,1785	0,1797	0,2003	0,1795	0,1998
	% <sub>m/m</sub>	36,004	7,964	9,008	8,928	8,985	10,019	8,976	9,992
ASP-041	g	0,6399	0,1995	0,1992	0,1996	0,1994	0,1805	0,1996	0,1801
	% <sub>m/m</sub>	31,985	9,970	9,959	9,975	9,969	9,020	9,979	9,004

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.9 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS PONTOS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA MATRIZ LÍQUIDA

As curvas de calibração para matriz líquida, do espectrômetro NITON, foram elaboradas a partir dos MRC listados na Tabela 9. A Tabela 11 mostra os valores de concentração ( $C$ ), densidades ( $d$ ), incertezas de medição ( $U$ ) e fatores de abrangência ( $k$ ) de cada MRC utilizado, dados oriundos dos certificados de calibração das soluções padrão monoelementares.

Como o equipamento EDXRF mede as concentrações ( $C$ ) na unidade %<sub>m/m</sub>, a Equação 25 é necessária para converter mg/L em %<sub>m/m</sub>, e vice-versa, tanto para a preparação das curvas de calibração, quanto para os cálculos de incerteza de medição, onde a densidade ( $d$ ) é expressa em g/mL. Esses MRC tem uma incerteza de medição muito baixa, entre 4 e 5 mg/L, um valor 50 % inferior à resolução do espectrômetro EDXRF que é de 10 mg/L. Enfatizando que os MRC foram usados antes de expirar o prazo de validade [86].

$$C(\%_{m/m}) = \frac{c(mg/L)}{1000 \times d} \quad \text{Equação 25}$$

Tabela 11 – Concentrações, densidades, incertezas de medição e fatores de abrangência dos MRC para matriz líquida

Identificação	Elemento	C (mg/L)	d (g/mL)	U (mg/L)	k
ASL-101	Ag	998	1,0236	4	2
ASL-201	Au	1000	1,0257	4	2
ASL-301	Cu	1001	1,016	5	2
ASL-401	Fe	1000	1,010	4	2
ASL-501	Ni	1000	1,011	5	2
ASL-601	Pb	998	1,002	4	2
ASL-701	Sn	998	1,0308	4	2
ASL-801	Zn	1000	1,011	5	2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Cada ASL listada na Tabela 11, de cada elemento, foi diluída em água ultrapura tipo I, para obter no mínimo cinco níveis de concentração, para cada curva de calibração do espectrômetro portátil EDXRF [16-18, 54, 55, 68, 86]. Isso gerou novas ASL, listadas na Tabela 12. Nessa Tabela 12, as células hachuradas em cinza representam os níveis usados nas curvas de calibração e as células não hachuradas foram usadas como pontos de verificação das curvas de calibração, sendo que o nível mais baixo foi próximo ao valor do LD de cada elemento [16-18, 54, 86]. As diluições dos MRC foram realizadas com os mesmos procedimentos utilizados para a obtenção das curvas de calibração do equipamento ICP-OES. Além do uso da água ultrapura tipo I, resistividade > 18 MΩ.cm, foram utilizadas vidrarias classe A, previamente descontaminadas, que são para uso exclusivo em curvas de calibração do equipamento ICP-OES. Também se utilizou micropipeta calibrada com pontas descartáveis e balança analítica Marte, resolução de 0,1 mg, também com certificado de calibração [86].

As verificações das tendências das curvas de calibração de até 1000 mg/L, nomeadas de curvas  $LOW_{liq}$ , do espectrômetro portátil EDXRF, foram feitas com as ASL que possuem níveis de concentração diferentes dos usados nas curvas de calibração. Na Tabela 12, essas ASL são as células não hachuradas. Também foram utilizadas essas ASL e as soluções padrão para ICP-OES, listadas na Tabela 13, para avaliar a veracidade de medição das curvas  $LOW_{liq}$ . Essa avaliação da veracidade foi feita comparando o método EDXRF para matriz líquida e o método de referência ICP-OES.

Tabela 12 – Amostras sintéticas líquidas para as curvas de calibração até 1000 mg/L do espectrômetro portátil EDXRF, curvas  $LOW_{liq}$

(continua)

Identificação	Elemento	Fabricante	Lote	C (mg/L)	d (g/mL)	U (mg/L)	k
ASL-101	Ag	Specsol	F20C0718H	998	1,024	4	2
ASL-102				798	1,019	8	2
ASL-103				749	1,018	7	2

(continuação)

Identificação	Elemento	Fabricante	Lote	C (mg/L)	d (g/mL)	U (mg/L)	k			
ASL-104	Ag	Specsol	F20C0718H	599	1,014	6	2			
ASL-105				499	1,012	5	2			
ASL-106				399	1,009	4	2			
ASL-107				299	1,007	3	2			
ASL-108				250	1,006	3	2			
ASL-109				200	1,005	2	2			
ASL-110				150	1,004	2	2			
ASL-111				100	1,002	1	2			
ASL-201				Au	Specsol	F20C0375H	1000	1,026	4	2
ASL-202							900	1,023	9	2
ASL-203	800	1,021	8				2			
ASL-204	700	1,018	7				2			
ASL-205	600	1,015	6				2			
ASL-206	500	1,013	5				2			
ASL-207	450	1,012	4				2			
ASL-208	400	1,010	4				2			
ASL-209	300	1,008	3				2			
ASL-210	250	1,006	3				2			
ASL-211	200	1,005	2				2			
ASL-212	150	1,004	2				2			
ASL-213	100	1,003	1				2			
ASL-301	Cu	Inorganic Ventures	N2-CU672882	1001	1,016	5	2			
ASL-302				751	1,012	7	2			
ASL-303				501	1,008	5	2			
ASL-304				375	1,006	4	2			
ASL-305				300	1,005	3	2			
ASL-306				250	1,004	3	2			
ASL-307				225	1,004	2	2			
ASL-308				200	1,003	2	2			
ASL-309				150	1,002	2	2			
ASL-310				100	1,002	1	2			
ASL-311				50	1,001	1	2			
ASL-401	Fe	Inorganic Ventures	N2-FE672883	1000	1,010	4	2			
ASL-402				800	1,008	8	2			
ASL-403				750	1,008	7	2			
ASL-404				600	1,006	6	2			
ASL-405				500	1,005	5	2			

(continuação)

Identificação	Elemento	Fabricante	Lote	C (mg/L)	d (g/mL)	U (mg/L)	k
ASL-406	Fe	Inorganic Ventures	N2- FE672883	400	1,004	4	2
ASL-407				250	1,003	3	2
ASL-408				200	1,002	2	2
ASL-501	Ni	Inorganic Ventures	N2- NI665352	1000	1,011	5	2
ASL-502				800	1,009	8	2
ASL-503				750	1,008	7	2
ASL-504				600	1,007	6	2
ASL-505				500	1,006	5	2
ASL-506				400	1,004	4	2
ASL-507				250	1,003	3	2
ASL-601	Pb	Inorganic Ventures	N2- PB666052	998	1,002	4	2
ASL-602				749	1,002	8	2
ASL-603				499	1,001	5	2
ASL-604				374	1,001	4	2
ASL-605				250	1,001	3	2
ASL-606				200	1,000	2	2
ASL-607				150	1,000	2	2
ASL-608				125	1,000	1	2
ASL-609				100	1,000	1	2
ASL-610				75	1,000	1	2
ASL-611				50	1,000	1	2
ASL-612				25	1,000	1	2
ASL-701	Sn	Specsol	F19L0531H	998	1,031	4	2
ASL-702				749	1,023	7	2
ASL-703				599	1,018	6	2
ASL-704				499	1,015	5	2
ASL-705				299	1,009	3	2
ASL-706				250	1,008	3	2
ASL-707				200	1,006	2	2
ASL-708				150	1,005	2	2
ASL-709				100	1,003	1	2
ASL-710				75	1,002	1	2
ASL-801	Zn	Inorganic Ventures	P2- ZN675323	1000	1,011	5	2
ASL-802				750	1,008	7	2
ASL-803				500	1,006	5	2
ASL-804				375	1,004	4	2
ASL-805				250	1,003	3	2

(conclusão)

Identificação	Elemento	Fabricante	Lote	C (mg/L)	d (g/mL)	U (mg/L)	k
ASL-806	Zn	Inorganic Ventures	P2-ZN675323	150	1,002	2	2
ASL-807				125	1,001	1	2
ASL-808				100	1,001	1	2
ASL-809				75	1,001	1	2
ASL-810				50	1,001	1	2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 13 – Soluções padrão para ICP-OES usadas na verificação das tendências das curvas de calibração de até 1000 mg/L

Identificação	Elemento(s)	Fabricante	Código	C (mg/L)	d (g/mL)	U (mg/L)	k
ASL-901	Ag, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	Specsol	MICPG6V	100	1,0319	0,5	2
ASL-902	Au	Specsol	MICPG19V	100	1,0361	0,4	2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para elaborar as curvas de calibração em matriz líquida, superiores à 1000 mg/L, foi necessário realizar a digestão ácida dos MRC em pó Ag, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn (44  $\mu\text{m}$ ) e Zn, listados na Tabela 8. Essas lixiviações dos MRC em pó, feitas conforme descrito no item 4.3 desse trabalho, resultaram na elaboração de amostras sintéticas líquidas (ASL). A maioria dessas ASL foram usadas para elaborar curvas de calibração do espectrômetro EDXRF, nomeadas de  $\text{MED}_{\text{liq}}$  e  $\text{HI}_{\text{liq}}$ , com mais de 1000 mg/L, que é o valor limite dos MRC líquidos listados na Tabela 11. Os MRC de Cu, Fe, Ni, Sn e Zn foram lixiviados em água régia, o MRC de Ag em  $\text{HNO}_3$  e o MRC de Pb numa solução de 40 % de  $\text{HNO}_3$  e 60 % de água ultrapura tipo I e essas lixiviações não foram filtradas. A densidade foi calculada em balão volumétrico, classe A de 10 mL, e pesagem com a balança analítica Marte, resolução 0,0001 g. A Figura 19 apresenta os produtos finais das lixiviações desses MRC e a Tabela 14 apresenta as informações das concentrações e densidades das ASL, elaboradas a partir dos MRC em pó.

Figura 19 – Fotografias dos produtos finais das lixiviações dos MRC em pó, amostras sintéticas líquidas com concentração superior à 1000 mg/L



Fonte: Registrado pelo autor.

Tabela 14 – Lista das amostras sintéticas líquidas, oriundas dos MRC em pó, após digestão ácida, com concentração superior à 1000 mg/L

Elemento	Identificação	Massa digerida (g)	Pureza (%)	Massa corrigida (g)	Volume final (mL)	Concentração (mg/L)	Densidade (g/mL)
Ag pó P.A.	ASL-121	0,5012	99,75	0,4999	100	4999	1,102
Cu pó P.A.	ASL-321	4,9612	99,80	4,9512	250	19805	1,085
Fe pó P.A.	ASL-421	4,9968	99,30	4,9619	250	19847	1,075
Ni pó P.A.	ASL-521	4,9969	99,90	4,9919	250	19968	1,077
Pb pó P.A.	ASL-621	0,5020	99,98	0,5019	100	5019	1,088
Sn pó P.A.	ASL-721	4,9800	99,80	4,9701	250	19880	1,085
Zn pó P.A.	ASL-821	5,0435	100,00	5,0435	250	20176	1,092

Fonte: Elaborado pelo autor.

Cada ASL, de cada elemento, listada na Tabela 14 e apresentada na Figura 19, foi diluída em água ultrapura tipo I, para obter no mínimo cinco níveis de concentração para cada curva de calibração, do espectrômetro portátil EDXRF, gerando novas ASL [16-18, 68].

A Tabela 15 apresenta as informações de concentração, densidade, incerteza de medição e fator de abrangência das ASL com concentração superior à 1000 mg/L. As células hachuradas em cinza, na Tabela 15, representam os níveis usados nas curvas de calibração. A verificação das tendências das curvas de calibração acima de 1000 mg/L, curvas  $MED_{liq}$  e  $HI_{liq}$ , do espectrômetro portátil EDXRF foi feita com níveis de concentração diferentes dos usados nas curvas de calibração (células não hachuradas da Tabela 15). Os cálculos das incertezas de medição serão apresentados, em detalhes, na seção 5.2.2 desse trabalho.

Tabela 15 – Amostras sintéticas líquidas para as curvas de calibração superiores à 1000 mg/L do espectrômetro portátil EDXRF, curvas  $MED_{liq}$  e  $HI_{liq}$

(continua)

Identificação	Elemento	Fabricante	Lote	$C$ (mg/L)	$d$ (g/mL)	$U$ (mg/L)	$k$
ASL-121	Ag em pó P.A. lixiviado em $HNO_3$	Synth	209584	4999	1,102	5	2
ASL-122				3999	1,082		
ASL-123				2999	1,061		
ASL-124				2499	1,051		
ASL-125				2000	1,041		
ASL-126				1500	1,031		
ASL-127				1000	1,020		
ASL-321	Cu em pó P.A. lixiviado em água régia	Dinâmica	87619	19805	1,085	11	2
ASL-322				17824	1,076		
ASL-323				15844	1,068		
ASL-324				13863	1,059		
ASL-325				9902	1,042		

(continuação)

Identificação	Elemento	Fabricante	Lote	C (mg/L)	d (g/mL)	U (mg/L)	k
ASL-326	Cu em pó P.A. lixiviado em água régia	Dinâmica	87619	8912	1,038	11	2
ASL-327				7922	1,034		
ASL-328				6932	1,030		
ASL-329				5941	1,025		
ASL-330				3961	1,017		
ASL-331				3466	1,015		
ASL-332				2971	1,013		
ASL-333				2476	1,011		
ASL-334				1980	1,008		
ASL-335				990	1,004		
ASL-336				495	1,002		
ASL-421	Fe em pó P.A. lixiviado em água régia	Dinâmica	87175	19847	1,075	11	2
ASL-422				17863	1,068		
ASL-423				15878	1,060		
ASL-424				13893	1,053		
ASL-425				11908	1,045		
ASL-426				9924	1,038		
ASL-427				8931	1,034		
ASL-428				6947	1,026		
ASL-429				5954	1,023		
ASL-430				4962	1,019		
ASL-431				4466	1,017		
ASL-432				3969	1,015		
ASL-433				3473	1,013		
ASL-434				2977	1,011		
ASL-435				2481	1,009		
ASL-436				1489	1,006		
ASL-437				992	1,004		
ASL-521	Ni em pó P.A. lixiviado em água régia	Dinâmica	87783	19968	1,077	11	2
ASL-522				17971	1,069		
ASL-523				15974	1,062		
ASL-524				13977	1,054		
ASL-525				11981	1,046		
ASL-526				10982	1,042		
ASL-527				9984	1,039		
ASL-528				8985	1,035		
ASL-529				6989	1,027		
ASL-530				5990	1,023		
ASL-531				5491	1,021		
ASL-532				4992	1,019		
ASL-533				4493	1,017		
ASL-534				3494	1,014		

(continuação)

Identificação	Elemento	Fabricante	Lote	C (mg/L)	d (g/mL)	U (mg/L)	k
ASL-535	Ni em pó P.A. lixiviado em água régia	Dinâmica	87783	2995	1,012	11	2
ASL-536				2496	1,010		
ASL-537				1997	1,008		
ASL-538				998	1,004		
ASL-621	Pb em pó P.A. lixiviado com 40 % de HNO <sub>3</sub> e 60 % de água ultrapura tipo I	Dinâmica	92453	5019	1,088	5	2
ASL-622				4015	1,070		
ASL-623				3012	1,053		
ASL-624				2510	1,044		
ASL-625				2008	1,035		
ASL-626				1506	1,026		
ASL-627				1004	1,018		
ASL-721	Sn em pó P.A. lixiviado em água régia	Sigma- Aldrich	MKCF6124	19880	1,085	11	2
ASL-722				17892	1,077		
ASL-723				15904	1,068		
ASL-724				13916	1,060		
ASL-725				11928	1,051		
ASL-726				10934	1,047		
ASL-727				9940	1,043		
ASL-728				8946	1,038		
ASL-729				7952	1,034		
ASL-730				6958	1,030		
ASL-731				5964	1,026		
ASL-732				5467	1,023		
ASL-733				4970	1,021		
ASL-734				4473	1,019		
ASL-735				3976	1,017		
ASL-736				3479	1,015		
ASL-737				2982	1,013		
ASL-738	1988	1,009					
ASL-821	Zn em pó P.A. lixiviado em água régia	Dinâmica	82111	20176	1,092	11	2
ASL-822				18158	1,083		
ASL-823				16141	1,074		
ASL-824				14123	1,065		
ASL-825				12106	1,055		
ASL-826				11097	1,051		
ASL-827				10088	1,046		
ASL-828				9079	1,042		
ASL-829				7062	1,032		
ASL-830				6052	1,028		
ASL-831				5043	1,023		
ASL-832				4035	1,018		
ASL-833				3026	1,014		

(conclusão)

<b>Identificação</b>	<b>Elemento</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Lote</b>	<b><i>C</i> (mg/L)</b>	<b><i>d</i> (g/mL)</b>	<b><i>U</i> (mg/L)</b>	<b><i>k</i></b>
ASL-834	Zn em pó P.A. lixiviado em água régia	Dinâmica	82111	2017	1,009	11	2
ASL-835				1513	1,007		
ASL-836				1009	1,005		
ASL-837				504	1,002		

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa tese foram definidos dois novos métodos de análise com o espectrômetro portátil do tipo EDXRF, portanto são apresentados os resultados dos métodos em matrizes particuladas e líquidas.

### 5.1 RESULTADOS DO MÉTODO EDXRF PARA MATRIZ PARTICULADA

O primeiro passo foi elaborar as curvas de calibração e com esses resultados foi possível realizar os cálculos de incerteza de medição e os cálculos dos parâmetros de validação do método de medição em matriz particulada com espectrômetro portátil EDXRF. Com o método EDXRF em matriz particulada validado, realizou-se as análises espectrométricas das amostras sintéticas particuladas (ASP) e das amostras reais particuladas (ARP) no espectrômetro portátil NITON. Finalizando fez-se uma comparação entre o método EDXRF em matriz particulada e os MRC preparados por pesagem em balança analítica (valor de referência do MRC).

#### 5.1.1 Elaboração de Curvas de Calibração para Matriz Particulada

As curvas de calibração para matriz particulada foram feitas com as ASP listadas na Tabela 10 e esses pontos de calibração foram elaborados como descrito na seção 4.8. A Tabela 10 apresenta os valores de massa de cada elemento e o valor da concentração %<sub>m/m</sub>, em cada ASP.

Nesse trabalho, os cálculos e resultados para o elemento Cu serão mostrados detalhadamente, por ser um elemento abundante, e de interesse, nas PCI. Os resultados dos demais elementos – Ag, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn – serão mostrados resumidamente, porque seus cálculos seguem a mesma metodologia utilizada para o Cu. As planilhas de cálculos, das curvas de calibração, dos sete elementos estão no Apêndice I.

A tentativa inicial foi de elaborar uma única curva de calibração, para cada elemento, com as ASP listadas na Tabela 10. Porém, os resultados de R<sup>2</sup> resultaram em valores inferiores a 0,98, indicando resultados inadequados [77]. Também, alguns testes estatísticos como Grubbs, Levene e Anderson-Darling não apresentaram resultados aprovados para as análises estatísticas de uma única curva de calibração. Sendo assim, foi necessário estabelecer três curvas de calibração para Ag, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn: uma curva para concentrações baixas, outra para concentrações médias e uma curva para concentrações altas (Apêndice I). Utilizando o procedimento de medição descrito na seção 4.6 desse trabalho, mediu-se dez vezes todas as ASP, listadas na Tabela 10, e elaboraram-se as curvas de calibração LOW, MED e HI para os elementos Ag, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn. Mas antes de calcular a linearidade foi realizado o teste de Grubbs [69, 70, 74], para identificar se havia valores discrepantes (*outliers*) entre os dados, e o teste de Levene [69, 70, 75], para verificar a homocedasticidade das variâncias, cujos valores estão apresentados na Tabela 16. No teste de Grubbs é analisado se o valor-*p* é maior que 0,05 (nível de significância de 5 %), o que define que os dados analisados são oriundos de uma distribuição de probabilidade normal e, portanto, não existem *outliers* [62, 63, 67]. No teste de

Levene é testado se as variâncias de cada nível são iguais, o que é comprovado se o valor-*p* for maior que 0,05 [69, 70, 75].

Analisando os resultados do teste de Grubbs e do teste de Levene na Tabela 16, observa-se que não existem *outliers* e todos os dados são homocedásticos, portanto pode-se analisar a linearidade da regressão. A Tabela 17 mostra os níveis de concentração utilizados para preparar as curvas de calibração para o Cu e os valores medidos obtidos pelo espectrômetro portátil NITON. Os valores listados, na Tabela 17, foram utilizados para calcular a linearidade (Equação 5) e o  $R^2$  (Equação 6) do Cu [16-18, 55, 68].

Tabela 16 – Resultados dos testes de Grubbs e Levene para as curvas de calibração do método EDXRF para matriz particulada

Elemento	Curva de Calibração	Teste de Grubbs		Teste de Levene	
		Valor- <i>p</i>	Resultado para <i>outliers</i>	Valor- <i>p</i>	Resultado para Homocedasticidade
Ag	LOW	0,576	Sem <i>outliers</i>	0,058	Sim
	MED	0,844	Sem <i>outliers</i>	0,759	Sim
	HI	0,136	Sem <i>outliers</i>	0,337	Sim
Cu	LOW	0,446	Sem <i>outliers</i>	0,233	Sim
	MED	0,617	Sem <i>outliers</i>	0,484	Sim
	HI	0,718	Sem <i>outliers</i>	0,379	Sim
Fe	LOW	0,365	Sem <i>outliers</i>	0,251	Sim
	MED	0,365	Sem <i>outliers</i>	0,164	Sim
	HI	0,302	Sem <i>outliers</i>	0,319	Sim
Ni	LOW	0,862	Sem <i>outliers</i>	0,781	Sim
	MED	1,000	Sem <i>outliers</i>	0,502	Sim
	HI	0,260	Sem <i>outliers</i>	0,365	Sim
Pb	LOW	1,000	Sem <i>outliers</i>	0,590	Sim
	MED	1,000	Sem <i>outliers</i>	0,406	Sim
	HI	0,505	Sem <i>outliers</i>	0,383	Sim
Sn	LOW	0,222	Sem <i>outliers</i>	0,191	Sim
	MED	0,355	Sem <i>outliers</i>	0,489	Sim
	HI	0,070	Sem <i>outliers</i>	0,630	Sim
Zn	LOW	0,621	Sem <i>outliers</i>	0,726	Sim
	MED	0,746	Sem <i>outliers</i>	0,815	Sim
	HI	1,000	Sem <i>outliers</i>	0,981	Sim

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 17 – Dados das curvas de calibração do Cu em matriz particulada

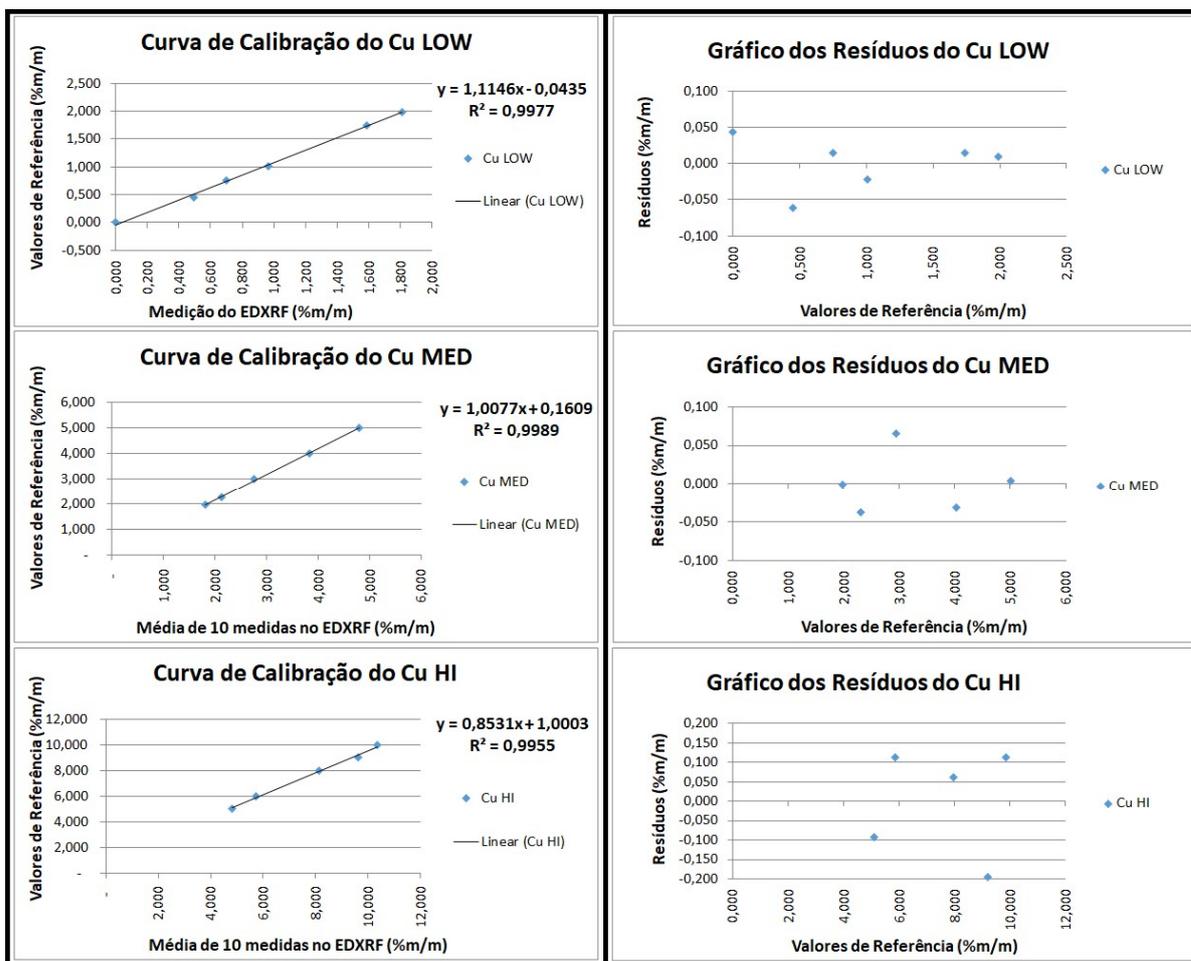
Curva de Calibração	Identificação da Amostra Padrão	Média de Dez Medidas no EDXRF (% <sub>m/m</sub> )	Concentração do MRC (% <sub>m/m</sub> )
Cu LOW	-	0,000	0,000
	ASP-024	0,495	0,447
	ASP-026	0,702	0,753
	ASP-027	0,966	1,011
	ASP-030	1,585	1,738
	ASP-031	1,812	1,985
Cu MED	ASP-031	1,812	1,985
	ASP-032	2,123	2,263
	ASP-034	2,757	3,005
	ASP-036	3,835	3,994
	ASP-035	4,806	5,008
Cu HI	ASP-035	4,806	5,008
	ASP-037	5,713	5,987
	ASP-039	8,148	8,013
	ASP-040	9,615	9,008
	ASP-041	10,367	9,959

Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas de calibração do Cu (Figura 20a), traçadas com os valores dos MRC da Tabela 17 mostram as equações lineares e os coeficientes  $R^2$  calculados. No entanto, a equação de regressão linear (Equação 5), aplicada para calcular a curva de calibração do espectrômetro portátil NITON, tem uma particularidade referente à linearidade. A linearidade dos elementos analisados só é mostrada como um resultado aceitável, se plotar o sinal do instrumento no eixo  $X$  e a concentração do MRC no eixo  $Y$  (Figura 20). Essa é uma recomendação do fabricante, descrita no manual do equipamento [41]. Portanto, em todo esse trabalho, o modelo de regressão linear para o espectrômetro NITON é adaptado, sendo a variável  $Y$  a concentração e a variável  $X$  os valores medidos pelo EDXRF. Os gráficos dos resíduos são mostrados na Figura 20b. As distribuições aleatórias dos resíduos foram confirmadas para todos os elementos analisados, isso indica que cada curva tem origem em uma distribuição normal dos dados.

A Tabela 18 apresenta o resumo com os valores da interceptação do eixo ( $a$ ) e do coeficiente angular ( $b$ ) das curvas de calibração e o valor do  $R^2$  de cada elemento analisado (Apêndice I). Geralmente, para dados espectrométricos, um valor de  $R^2$  maior que 0,98 indica uma boa linearidade [77], e isso foi obtido para todos os elementos químicos analisados.

Figura 20 – Curvas de calibração do Cu em matriz particulada



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 18 – Parâmetros das curvas de calibração e  $R^2$ , de cada elemento químico, do método EDXRF para matriz particulada

(continua)

Elemento	Curva de Calibração	Interceptação do Eixo (a)	Coefficiente Angular (b)	$R^2$
Ag	LOW	0,0650	2,0343	0,9960
	MED	0,4724	1,5709	0,9994
	HI	1,7263	1,1545	0,9891
Cu	LOW	-0,0435	1,1146	0,9977
	MED	0,1609	1,0077	0,9989
	HI	1,0003	0,8531	0,9955
Fe	LOW	-2,3453	0,9270	0,9869
	MED	-2,6063	0,9799	0,9978
	HI	-1,9646	0,8944	0,9974

(conclusão)

Elemento	Curva de Calibração	Interceptação do Eixo ( <i>a</i> )	Coefficiente Angular ( <i>b</i> )	R <sup>2</sup>
Ni	LOW	-0,0132	0,8160	0,9988
	MED	-0,0773	0,8324	0,9987
	HI	0,5682	0,7302	0,9967
Pb	LOW	-0,0302	2,1621	0,9975
	MED	-0,1713	2,2803	0,9975
	HI	1,8463	1,4586	0,9902
Sn	LOW	0,0554	1,3490	0,9970
	MED	0,6484	0,9043	0,9960
	HI	2,0159	0,6318	0,9883
Zn	LOW	-0,0543	0,9166	0,9953
	MED	0,0688	0,8775	0,9989
	HI	0,8537	0,7531	0,9993

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os valores de “*a*” e “*b*” de cada elemento, mostrados na Tabela 18, é possível observar uma grande variação entre os valores, “*a*” variando de -2,6063 a 2,0159 e “*b*” variando de 0,6318 a 2,2803. Portanto, a construção de curvas de calibração com MRC é fundamental para garantir medidas confiáveis, em matriz particulada com o espectrômetro EDXRF. Pois, se as medições fossem feitas com a configuração de fábrica, onde  $a = 0,000$  e  $b = 1,000$ , os resultados teriam erros superiores à 50 % em alguns casos, como para Ag, Pb e Sn.

Caso se observe alguma tendência no gráfico de resíduos, pode haver indício de que o modelo linear seja inadequado [16, 17, 18, 69, 70]. Apesar de não haver indícios de tendência nos gráficos dos resíduos (Figura 20) aplicou-se testes AD para confirmar a distribuição normal dos dados analisados. Os testes AD apresentaram valor-*p* maior que 0,05 e confirmaram que os dados seguem uma distribuição normal para cada curva de calibração [69, 70, 72]. Também se avaliou a linearidade da curva de regressão por meio do teste *F*-Snedecor, na ANOVA da regressão. A linearidade é significativa se  $F_{calc}$  é maior que  $F_{tab}$  na análise feita para a regressão [17, 18, 69, 70, 74, 75]. Na análise da regressão também é avaliado se existe multicolinearidade entre os preditores aplicando-se o teste VIF, se o cálculo de VIF resultar no valor 1 não há multicolinearidade [69, 70]. O último teste aplicado foi o teste DW, com esse teste verifica se há autocorrelação dos resíduos em um modelo de regressão linear. Compara-se o valor de DW com os limites tabelados DL e de DU, se  $DW > DU$  os resíduos não são autocorrelacionados, se  $DL \leq DW \leq DU$  o teste é inconclusivo e se  $DW < DL$  os resíduos são autocorrelacionados [69, 70]. O resultado inconclusivo não permite dizer se existe ou não autocorrelação entre os resíduos. A Tabela 19 resume os testes AD, *F*, VIF e DW para as curvas de calibração dos elementos Ag, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn, usando o software Minitab 17. Observa-se que nas curvas de calibração LOW de Ag e Zn os testes de autocorrelação foram inconclusivos, portanto, nesse caso, observou-se quais os resultados foram obtidos para outros elementos em

curvas LOW e foram observados os resultados do teste nas curvas MED e HI desses elementos. Além disso, observou-se que a distribuição dos resíduos tem comportamento aleatório para as curvas LOW de Ag e Zn (Apêndice I). Essas observações possibilitam concluir que os resíduos dessas curvas não têm autocorrelação, apesar do teste DW ser inconclusivo.

Tabela 19 – Resultados dos testes AD,  $F$ , VIF e DW para as curvas de calibração do método EDXRF para matriz particulada

Elemento	Curva de Calibração	Teste AD		Teste $F$			Teste VIF		Teste DW			
		Valor- $p$	Distribuição Normal	$F_{calc}$	$F_{tab}$	Significativo	VIF	Multicolinearidade	DW	DU	DL	Autocorrelação
Ag	LOW	0,583	Sim	1007	8	Sim	1	Não	1,07123			*
	MED	0,599	Sim	4649	10	Sim	1	Não	2,36648	1,40015	0,61018	Não
	HI	0,648	Sim	272	10	Sim	1	Não	1,99836			Não
Cu	LOW	0,835	Sim	1743	8	Sim	1	Não	2,92319			Não
	MED	0,599	Sim	2795	10	Sim	1	Não	3,36089	1,40015	0,61018	Não
	HI	0,541	Sim	668	10	Sim	1	Não	2,70947			Não
Fe	LOW	0,288	Sim	227	10	Sim	1	Não	2,75974			Não
	MED	0,421	Sim	1342	10	Sim	1	Não	1,97945	1,40015	0,61018	Não
	HI	0,144	Sim	1160	10	Sim	1	Não	2,73835			Não
Ni	LOW	0,253	Sim	3467	8	Sim	1	Não	2,92319			Não
	MED	0,790	Sim	2391	10	Sim	1	Não	2,14956	1,40015	0,61018	Não
	HI	0,822	Sim	919	10	Sim	1	Não	2,46216			Não
Pb	LOW	0,945	Sim	1628	8	Sim	1	Não	2,49429			Não
	MED	0,781	Sim	1192	10	Sim	1	Não	1,91924	1,40015	0,61018	Não
	HI	0,672	Sim	302	10	Sim	1	Não	1,78483			Não
Sn	LOW	0,551	Sim	1313	8	Sim	1	Não	1,42910			Não
	MED	0,725	Sim	742	10	Sim	1	Não	2,72900	1,40015	0,61018	Não
	HI	0,433	Sim	252	10	Sim	1	Não	3,15557			Não
Zn	LOW	0,932	Sim	842	8	Sim	1	Não	1,39005			*
	MED	0,774	Sim	2665	10	Sim	1	Não	3,49303	1,40015	0,61018	Não
	HI	0,832	Sim	4401	10	Sim	1	Não	2,10857			Não

\* Teste inconclusivo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

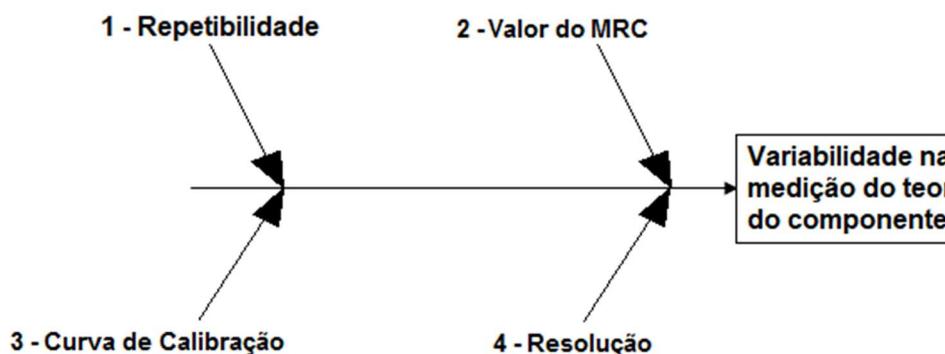
Para todos os elementos analisados, as distribuições aleatórias dos resíduos foram confirmadas nos gráficos de distribuição dos resíduos (Apêndice I), os testes AD confirmam as distribuições normais dos dados, os testes  $F$  mostraram que as linearidades das regressões são significativas, os testes VIF indicaram que não há multicolinearidade dos resíduos e os testes DW estabeleceram que não existe autocorrelação dos resíduos ou foram inconclusivos em apenas duas curvas, das vinte e uma curvas analisadas. Assim, os modelos de regressão linear ajustam-se adequadamente às curvas de calibração para todos os elementos.

Cabe salientar que as curvas de calibração em matriz particulada foram elaboradas nos dois primeiros anos de pesquisa, início de 2018 até final de 2019, e foram utilizadas até quase o final de 2022, inclusive em testes de veracidade do método e medições de amostras sintéticas e reais. Portanto as curvas de calibração do método EDXRF para matriz particulada são estáveis ao longo do tempo, ou seja, não é necessário elaborar curvas com periodicidade reduzida, porém, é necessário manter um procedimento anual ou semestral de verificação das curvas de calibração LOW, MED ou HI, com um ou mais MRC para cada elemento.

### 5.1.2 Cálculos de Incerteza de Medição para Matriz Particulada

Os cálculos de incerteza de medição para matriz particulada, com espectrômetro EDXRF, começam pela elaboração de um diagrama de causa e efeito, diagrama de Ishikawa da Figura 21, para analisar as fontes de incerteza padrão [20, 73, 83, 87].

Figura 21 – Diagrama de Ishikawa das fontes de incerteza padrão para matriz particulada



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como a incerteza de medição não é um valor único que pode ser aplicado em todo o intervalo de indicações de um instrumento de medição, então, nesse trabalho, calculou-se a incerteza de medição mínima  $U(min)$  e a incerteza de medição máxima  $U(max)$ , para cada elemento químico Ag, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn, e para cada curva de calibração LOW, MED e HI (Apêndice II). Em função disso, foi necessário calcular as fontes de incerteza para os dois cálculos de  $U$ . Serão apresentados de forma detalhada os cálculos para o Cu. Para os demais elementos químicos serão mostrados os resultados resumidos. A incerteza de medição mínima  $U(min)$  é calculada com a menor repetibilidade e com a menor incerteza da curva de calibração, considerando todos os pontos das curvas de calibração. Já a incerteza de medição máxima  $U(max)$  é calculada com a maior repetibilidade e com a maior incerteza da curva de calibração,

considerando todos os pontos das curvas de calibração. As fontes de incerteza padrão – valor do MRC e resolução – são iguais para todos os cálculos de  $U(min)$  e  $U(max)$ , em matriz particulada. As planilhas de cálculos de incerteza de medição dos sete elementos estão no Apêndice II.

#### 5.1.2.1 Fontes de Incerteza de Medição para Matriz Particulada

A primeira fonte de incerteza padrão, apresentada no diagrama de Ishikawa na Figura 21, é a incerteza padrão de repetibilidade  $u(s_r) = s(\bar{x}_i)$ , calculada pela Equação 12 e pela Equação 13 [16, 17, 19, 20, 55, 68, 73, 82, 83]. Ela é uma fonte de incerteza Tipo A, determinada a partir de  $n$  observações repetidas e independentes. No caso da matriz particulada,  $n = 10$ . As incertezas padrão de repetibilidade  $u(s_r)$  usadas nos cálculos de  $U(min)$  são apresentadas na Tabela 20 e as  $u(s_r)$  usadas nos cálculos de  $U(max)$  são apresentadas na Tabela 21.

Tabela 20 – Incertezas padrão de repetibilidade para os cálculos de  $U(min)$  da matriz particulada

Elemento	LOW			MED			HI		
	$\bar{x}$	$s(x_i)$	$u(s_r)$	$\bar{x}$	$s(x_i)$	$u(s_r)$	$\bar{x}$	$s(x_i)$	$u(s_r)$
Ag	0,157	0,0110	0,0035	0,980	0,0530	0,0167	2,897	0,0720	0,0228
Cu	0,495	0,0432	0,0137	1,812	0,1237	0,0391	4,806	0,1268	0,0401
Fe	2,937	0,0353	0,0112	4,643	0,0811	0,0256	7,712	0,1091	0,0345
Ni	0,531	0,0235	0,0074	2,477	0,0561	0,0177	6,086	0,1043	0,0330
Pb	0,200	0,0150	0,0047	0,932	0,0499	0,0158	2,242	0,1149	0,0363
Sn	0,235	0,0060	0,0019	1,443	0,0436	0,0138	4,861	0,0981	0,0310
Zn	0,545	0,0234	0,0074	2,163	0,0411	0,0130	5,669	0,0840	0,0266

Resultados expressos em  $\%_{m/m}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 21 – Incertezas padrão de repetibilidade para os cálculos de  $U(max)$  da matriz particulada

Elemento	LOW			MED			HI		
	$\bar{x}$	$s(x_i)$	$u(s_r)$	$\bar{x}$	$s(x_i)$	$u(s_r)$	$\bar{x}$	$s(x_i)$	$u(s_r)$
Ag	0,980	0,0530	0,0167	2,897	0,0720	0,0228	6,176	0,1122	0,0355
Cu	1,812	0,1237	0,0391	4,806	0,1268	0,0401	10,367	0,4570	0,1445
Fe	4,341	0,1495	0,0473	5,400	0,1242	0,0393	13,413	0,3226	0,1020
Ni	2,477	0,0561	0,0177	6,086	0,1043	0,0330	12,952	0,2721	0,0861
Pb	0,932	0,0499	0,0158	2,242	0,1149	0,0363	5,695	0,3031	0,0958
Sn	1,443	0,0436	0,0138	4,861	0,0981	0,0310	12,445	0,3217	0,1017
Zn	2,163	0,0411	0,0130	5,669	0,0840	0,0266	12,131	0,2260	0,0715

Resultados expressos em  $\%_{m/m}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os graus de liberdade para  $u(s_r)$ , primeira fonte de incerteza, são obtidos pela Equação 26 e resultaram no valor 9, para todos os cálculos apresentados na Tabela 20 e na Tabela 21 [16, 17, 19, 20, 55, 68, 73, 82, 83].

$$v_{sr} = n - 1 \quad \text{Equação 26}$$

A segunda fonte de incerteza padrão é o valor do MRC. A incerteza padrão referente ao valor do MRC, ou seja,  $u(MRC)$ , é calculada a partir da incerteza de medição expandida declarada no certificado de calibração do MRC [16, 17, 19, 20, 55, 68, 73, 82, 83]. Como os padrões usados para elaborar as curvas de calibração da matriz particulada são as ASP elaboradas a partir da pesagem dos MRC, foi necessário calcular a  $u(MRC)$  usando a Equação 21, a qual permite calcular a incerteza de uma função matemática. A função matemática ( $f$ ) de cada MRC, em cada amostra sintética particulada (ASP), é a relação entre a massa do elemento químico ( $me$ ) e a massa total da amostra ( $ma$ ), conforme Equação 27. O resultado dessa razão entre massas é um número adimensional, unidade m/m, portanto para transformá-lo na unidade %<sub>m/m</sub>, é necessário multiplicá-lo por 100 %.

$$f(MRC) = \frac{me}{ma} \quad \text{Equação 27}$$

A Equação 28 é o resultado da aplicação da Equação 21 na função descrita na Equação 27.

$$u(MRC) = \sqrt{\left[\frac{\partial f(MRC)}{\partial me}\right]^2 u^2(me) + \left[\frac{\partial f(MRC)}{\partial ma}\right]^2 u^2(ma)} \quad \text{Equação 28}$$

Na solução da Equação 28 foi considerado o valor da massa do elemento ( $me$ ) do MRC igual a 0,8 g, que é a maior massa individual de um elemento que compõe cada ASP listada na Tabela 10. A massa total da amostra ( $ma$ ) é igual a 2 g, pois cada ASP tem aproximadamente a mesma massa final. O coeficiente de sensibilidade de  $me$  é calculado na Equação 29 e o coeficiente de sensibilidade de  $ma$  é calculado na Equação 30, com a derivada parcial sendo calculada a partir da Equação 27.

$$\frac{\partial f(MRC)}{\partial me} = \frac{1}{ma} = \frac{1}{2 \text{ g}} = 0,5 \text{ g}^{-1} \quad \text{Equação 29}$$

$$\frac{\partial f(MRC)}{\partial ma} = -\frac{me}{ma^2} = -\frac{0,8 \text{ g}}{(2 \text{ g})^2} = -0,2 \text{ g}^{-1} \quad \text{Equação 30}$$

A incerteza de medição tanto de  $me$ ,  $u(me)$ , quanto de  $ma$ ,  $u(ma)$ , é a mesma, isso porque foi usada a mesma balança, o mesmo procedimento de medição, o mesmo operador e realizadas nas mesmas condições ambientais. A Figura 22 apresenta a planilha de cálculos de incerteza de medição da massa, medições feitas com a balança analítica Marte modelo AY220.

Figura 22 – Planilha de cálculos de incerteza de medição da massa

Fonte	Valor de Entrada (g)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (g)	$\nu_i$ ou $\nu_{eff}$
Repetibilidade	0,0001	distribuição-t	3,16	0,000037	1,0	0,00004	9
Certificado de calibração da balança	0,0001	normal	2,00	0,000050	1,0	0,00005	infinito
Resolução da balança na pesagem	0,0001	retangular	3,46	0,000029	1,0	0,00003	infinito
Resolução da balança na taragem	0,0001	retangular	3,46	0,000029	1,0	0,00003	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$u_c$	0,00007	153
<b>Erro indicação</b>	0,0002	k=		2,02	U massa	0,0003	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como  $u(me) = u(ma)$ , podemos calculá-los com a mesma equação (Equação 31), usando os valores calculados de  $U(massa)$  e k da Figura 22.

$$u(me) = u(ma) = \frac{U(massa)}{k} = \frac{0,0003}{2,02} = 0,00015 \text{ g} \quad \text{Equação 31}$$

O cálculo de  $u(MRC)$  pela Equação 28, aplicando os valores calculados na Equação 29, na Equação 30 e na Equação 31, é mostrado na Equação 32.

$$u(MRC) = \sqrt{(0,5 \text{ g}^{-1})^2 \cdot (0,00015 \text{ g})^2 + (-0,2 \text{ g}^{-1})^2 \cdot (0,0001 \text{ g})^2} \quad \text{Equação 32}$$

$$u(MRC) = 0,00008 \text{ m/m}$$

A estimativa de  $u(MRC)$ , para todos os elementos, é 0,00008 m/m, em percentual resulta em 0,008 %<sub>m/m</sub>. Portanto, a  $u(MRC)$  para todos os elementos em matriz particulada é 0,008 %<sub>m/m</sub>, nesse caso assume-se que os graus de liberdade  $\nu_{MRC}$  tendem ao valor  $\infty$ .

A terceira fonte de incerteza padrão é a curva de calibração. A incerteza padrão referente à curva de calibração,  $u(cal)$ , é calculada com a Equação 14. A Figura 23 apresenta uma parte da planilha de cálculos da curva de calibração LOW do Cu (Apêndice I), onde o menor valor de  $u(cal)$ , que é 0,016611, é usado para o cálculo  $U(min)$  da curva LOW do Cu. E o maior valor de  $u(cal)$ , que é 0,029778, é usado para o cálculo  $U(max)$  da curva LOW do Cu.

Figura 23 – Parte da planilha dos cálculos da curva de calibração LOW do Cu para matriz particulada

Cu LOW	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	y <sub>calc</sub>	Resíduos	(x̄-x <sub>barra</sub> )	(y <sub>i</sub> -y <sub>barra</sub> )	(x <sub>i</sub> -x <sub>barra</sub> )*(y <sub>i</sub> -y <sub>barra</sub> )	(x̄-x <sub>barra</sub> ) <sup>2</sup>	(y <sub>i</sub> -y <sub>barra</sub> ) <sup>2</sup>	u(cal)
	0,000	0,000	- 0,044	0,0435	- 0,9266	- 0,9892	0,9166094	0,8586	0,9786	0,029778
ASP-024	0,495	0,447	0,509	- 0,0611	- 0,4313	- 0,5418	0,233649635	0,1860	0,2935	0,020184
ASP-026	0,702	0,753	0,739	0,0147	- 0,2248	- 0,2359	0,053017128	0,0505	0,0556	0,017631
ASP-027	0,966	1,011	1,033	- 0,0213	0,0390	0,0222	0,000865078	0,0015	0,0005	0,016611
ASP-030	1,585	1,738	1,723	0,0146	0,6586	0,7487	0,493097637	0,4338	0,5605	0,024166
ASP-031	1,812	1,985	1,976	0,0096	0,8850	0,9960	0,881467851	0,7833	0,9920	0,028863
Média geral	0,927	0,989				Soma	2,57870673	2,3136	2,8807	
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	w	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)			
0,0406	-	0,8307	0,0298	0,0267	6	1,1146	-	0,0435		

Fonte: Elaborado pelo autor.

O número de graus de liberdade  $\nu_{cal}$  da terceira fonte de incerteza padrão é dado pela Equação 33, onde  $w$  é o número de observações independentes, que são usadas para determinar tanto a inclinação como a interseção da equação linear [16, 19, 55, 73]. A curva de calibração LOW do Cu foi feita com 6 pontos de calibração (Figura 23), portanto, nesse caso,  $w = 6$ .

$$\nu_{cal} = w - 2 = 6 - 2 = 4 \quad \text{Equação 33}$$

Os valores de  $u(cal)$  e  $\nu_{cal}$ , para as curvas de calibração LOW, MED e HI, dos elementos Ag, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn são mostrados na Tabela 22 para  $U(min)$  e na Tabela 23 para  $U(max)$ .

Tabela 22 – Incertezas padrão das curvas de calibração para os cálculos de  $U(min)$  em matriz particulada

Elemento	LOW		MED		HI	
	$u(cal)$ em % <sub>m/m</sub>	$\nu_{cal}$	$u(cal)$ em % <sub>m/m</sub>	$\nu_{cal}$	$u(cal)$ em % <sub>m/m</sub>	$\nu_{cal}$
Ag	0,020889	4	0,016804	3	0,119115	3
Cu	0,016611	4	0,021998	3	0,072573	3
Fe	0,045416	3	0,033777	3	0,068483	3
Ni	0,012910	4	0,022534	3	0,057999	3
Pb	0,016804	4	0,032235	3	0,102009	3
Sn	0,020597	4	0,041616	3	0,124455	3
Zn	0,024018	4	0,022013	3	0,025879	3

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 23 – Incertezas padrão das curvas de calibração para os cálculos de  $U(max)$  em matriz particulada

Elemento	LOW		MED		HI	
	$u(cal)$ em % <sub>m/m</sub>	$\nu_{cal}$	$u(cal)$ em % <sub>m/m</sub>	$\nu_{cal}$	$u(cal)$ em % <sub>m/m</sub>	$\nu_{cal}$
Ag	0,032429	4	0,030768	3	0,201412	3
Cu	0,029778	4	0,039359	3	0,119956	3
Fe	0,066599	3	0,057948	3	0,104067	3
Ni	0,022461	4	0,040749	3	0,109137	3
Pb	0,030573	4	0,056454	3	0,196066	3
Sn	0,035010	4	0,077656	3	0,194836	3
Zn	0,042913	4	0,039417	3	0,049058	3

Fonte: Elaborado pelo autor.

A quarta, e última, fonte de incerteza padrão considerada é a incerteza padrão da resolução do NITON,  $u(res)$ . Ela é uma distribuição uniforme retangular, conforme Tabela 6, e é calculada pela Equação 34 [16, 19, 55, 68, 73, 82].

$$u(res) = \frac{0,001}{\sqrt{12}} = 0,000289 \%_{m/m} \quad \text{Equação 34}$$

Assume-se que para uma distribuição uniforme retangular os graus de liberdade  $\nu_{res}$  tendem ao valor  $\infty$  [16, 19, 55, 68, 73, 82].

#### 5.1.2.2 Cálculos da Incerteza Padrão Combinada para Matriz Particulada

Após ter todas as componentes de incerteza, Tipo A e Tipo B, transformadas em incertezas padrão  $u(x_i)$ , podemos combiná-las através da Equação 21 e obter  $u_c(y)$ , a incerteza padrão combinada. Como todos os coeficientes de sensibilidade dos termos  $u(x_i)$  são iguais a 1, pois todas as contribuintes já estão na mesma unidade de medição ( $\%_{m/m}$ ), então pode-se simplificar a Equação 21, transformando-a na Equação 35.

$$u_c(y) = \sqrt{u(s_r)^2 + u(MRC)^2 + u(cal)^2 + u(res)^2} \quad \text{Equação 35}$$

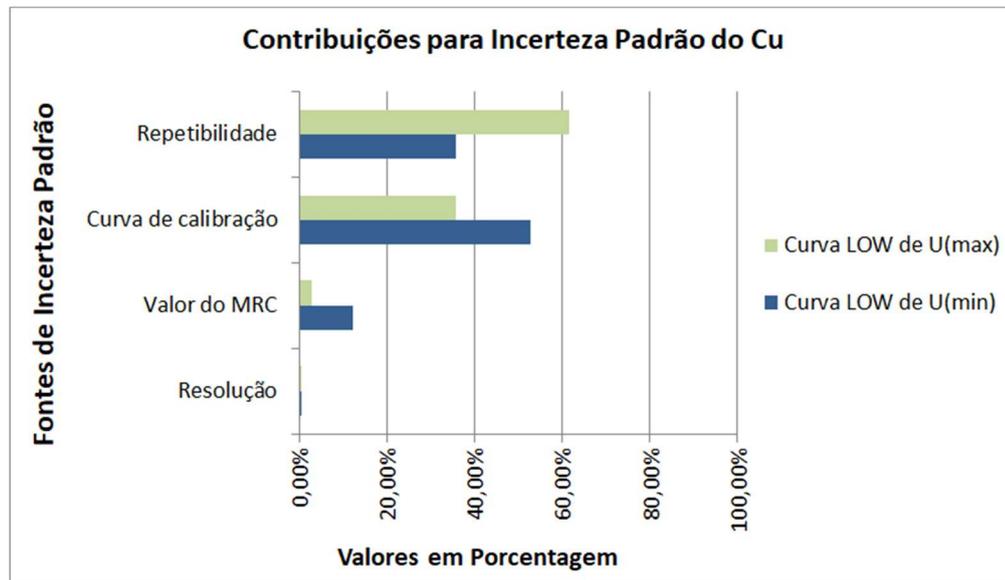
A aplicação da Equação 35, para o cálculo  $U(min)$  da curva LOW do Cu, é apresentada na Equação 36. Já a aplicação da Equação 35, para o cálculo  $U(max)$  da curva LOW do Cu, é representada na Equação 37. Os valores calculados de  $u_c(y)$  para cada elemento, para as curvas de calibração LOW, MED e HI, para  $U(min)$  são mostrados na Tabela 24 e para  $U(max)$  são mostrados na Tabela 25.

$$u_c(y) = \sqrt{0,01365^2 + 0,00800^2 + 0,01661^2 + 0,00029^2} = 0,0229 \%_{m/m} \quad \text{Equação 36}$$

$$u_c(y) = \sqrt{0,03910^2 + 0,00800^2 + 0,02978^2 + 0,00029^2} = 0,0498 \%_{m/m} \quad \text{Equação 37}$$

Segundo o INMETRO [83] e Ellison e Williams [20], durante qualquer cálculo de estimativa da incerteza de medição deve-se controlar os valores das fontes de incertezas de cada grandeza de entrada com a elaboração do gráfico de balanço das incertezas padrão. Nesse tipo de gráfico podem ser observadas, de maneira rápida, clara e objetiva, as fontes que predominam na incerteza de medição de um mensurando em estudo. A Figura 24 apresenta o balanço das incertezas padrão do Cu, tanto para a curva de calibração LOW de  $U(min)$  quanto para a curva de calibração LOW de  $U(max)$ . Nessa figura, podemos ver que as duas maiores fontes de incerteza são a repetibilidade e a curva de calibração, que, somadas, contribuem com mais de 80 % do valor final da incerteza padrão combinada, em ambas as curvas.

Figura 24 – Balanço das incertezas padrão do Cu para as curvas de calibração LOW, em matriz particulada



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.1.2.3 Cálculos das Incertezas de Medição $U(min)$ e $U(max)$ para Matriz Particulada

Primeiramente, calculam-se os graus de liberdade efetivos  $\nu_{eff}$ , através da fórmula de Welch-Satterthwaite (Equação 24), arredondando o valor inteiro para baixo. Os graus de liberdade efetivos  $\nu_{eff}$  para  $U(min)$  da curva LOW do Cu são calculados pela Equação 38 e os  $\nu_{eff}$  para  $U(max)$  da curva LOW do Cu são calculados pela Equação 39.

$$\nu_{eff} = \frac{0,0229^4}{\frac{0,01365^4}{9} + \frac{0,00800^4}{\infty} + \frac{0,01661^4}{4} + \frac{0,00029^4}{\infty}} = 12 \quad \text{Equação 38}$$

$$\nu_{eff} = \frac{0,0498^4}{\frac{0,003910^4}{9} + \frac{0,00800^4}{\infty} + \frac{0,02978^4}{4} + \frac{0,00029^4}{\infty}} = 13 \quad \text{Equação 39}$$

Em segundo lugar, calcula-se o valor de  $k$  usando a Equação 23, que para um intervalo com um nível de confiança de aproximadamente 95,45 % temos  $k$  igual a 2,23 (Equação 40) para  $U(min)$  da curva LOW do Cu, e  $k$  igual a 2,21 (Equação 41) para  $U(max)$  da curva LOW do Cu.

$$k = t_{95,45}(12) = 2,23 \quad \text{Equação 40}$$

$$k = t_{95,45}(13) = 2,21 \quad \text{Equação 41}$$

Finalmente, calculam-se as incertezas de medição  $U(min)$ , Equação 42, e  $U(max)$ , Equação 43, aplicando a Equação 22.

$$U(\min) = 2,23 \times 0,0229 = 0,05 \%_{\text{m/m}} \quad \text{Equação 42}$$

$$U(\max) = 2,21 \times 0,0498 = 0,11 \%_{\text{m/m}} \quad \text{Equação 43}$$

Segundo o INMETRO [82, 83], os cálculos de incerteza de medição devem ser apresentados, de forma organizada, em uma planilha de cálculos de incerteza de medição. A Figura 25 apresenta uma parte da planilha de cálculos de incerteza do Cu, apresentando os cálculos de  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para a curva LOW do Cu em matriz particulada.

As incertezas de medição dos elementos químicos Ag, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn seguiram a mesma metodologia usada para o Cu. A Tabela 24 apresenta um resumo dos parâmetros principais obtidos para o cálculo da incerteza de medição mínima  $U(\min)$ , para cada elemento, a Tabela 25 para a incerteza de medição máxima  $U(\max)$  e o Apêndice II apresenta todas as planilhas de cálculos. Ao analisar os dados obtidos na Tabela 24 e na Tabela 25, verifica-se que as menores incertezas de medição ocorrem, na maioria dos casos, nas curvas de calibração LOW dos sete elementos. Já as curvas de calibração HI possuem as maiores  $U$ . No caso de Ag, Pb e Sn, chegam a ser cerca de sete vezes maiores que as  $U$  das curvas LOW desses elementos. Ao fazer a comparação dos valores de  $U(\min)$ , entre os elementos, nas curvas LOW, também se verifica que existe uma grande variação de valores. A  $U(\min)$  do Fe é quatro vezes maior que a  $U(\min)$  do Ni, em curvas LOW. Dessa forma não se pode atribuir um valor único de incerteza de medição para os elementos por curva de calibração. Fazendo-se necessário sempre o uso de planilhas de cálculos de incerteza nas medições, em matriz particulada, com o uso do espectrômetro EDXRF.

Figura 25 – Planilha de cálculos de incerteza de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para a curva LOW do Cu em matriz particulada

COBRE LOW U(min)							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{eff}$
Repetibilidade	0,0432	distribuição-t	3,16	0,01365	1,0	0,01365	9
Valor do MRC	0,016	normal	2	0,00800	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,01661	normal	1	0,01661	1,0	0,01661	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,00029	1,0	0,00029	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,0229 % m/m	12
<b>Incerteza expandida</b>			k=	2,23	U	0,05 % m/m	

COBRE LOW U(max)							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{eff}$
Repetibilidade	0,1237	distribuição-t	3,16	0,03910	1,0	0,03910	9
Valor do MRC	0,016	normal	2	0,00800	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,02978	normal	1	0,02978	1,0	0,02978	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,00029	1,0	0,0003	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,0498 % m/m	13
<b>Incerteza expandida</b>			k=	2,21	U	0,11 % m/m	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 24 – Parâmetros de incerteza de medição  $U(min)$  para matriz particulada

Elemento	Curva de Calibração	$u_c(y)$ em % <sub>m/m</sub>	$v_{eff}$	$k$	$U(min)$ em % <sub>m/m</sub>
Ag	LOW	0,0226	5	2,65	0,06
	MED	0,0250	11	2,25	0,06
	HI	0,1215	3	3,31	0,40
Cu	LOW	0,0229	12	2,23	0,05
	MED	0,0456	12	2,23	0,10
	HI	0,0833	5	2,65	0,22
Fe	LOW	0,0474	3	3,31	0,16
	MED	0,0432	7	2,43	0,10
	HI	0,0928	4	2,87	0,27
Ni	LOW	0,0169	11	2,25	0,04
	MED	0,0298	8	2,37	0,07
	HI	0,0672	5	2,65	0,18
Pb	LOW	0,0192	6	2,52	0,05
	MED	0,0368	4	2,87	0,11
	HI	0,1086	3	3,31	0,36
Sn	LOW	0,0222	5	2,65	0,06
	MED	0,0446	3	3,31	0,15
	HI	0,1285	3	3,31	0,42
Zn	LOW	0,0264	5	2,65	0,07
	MED	0,0268	6	2,52	0,07
	HI	0,0379	10	2,28	0,09

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 25 – Parâmetros de incerteza de medição  $U(max)$  para matriz particulada

(continua)

Elemento	Curva de Calibração	$u_c(y)$ em % <sub>m/m</sub>	$v_{eff}$	$k$	$U(max)$ em % <sub>m/m</sub>
Ag	LOW	0,0374	6	2,52	0,09
	MED	0,0391	7	2,43	0,09
	HI	0,2047	3	3,31	0,68
Cu	LOW	0,0498	13	2,21	0,11
	MED	0,0568	9	2,32	0,13
	HI	0,1880	10	2,28	0,43
Fe	LOW	0,0821	6	2,52	0,21
	MED	0,0705	6	2,52	0,18
	HI	0,1460	8	2,37	0,35

(conclusão)

Elemento	Curva de Calibração	$u_c(y)$ em % <sub>m/m</sub>	$v_{eff}$	$k$	$U(max)$ em % <sub>m/m</sub>
Ni	LOW	0,0288	9	2,32	0,07
	MED	0,0530	7	2,43	0,13
	HI	0,1392	7	2,43	0,34
Pb	LOW	0,0353	6	2,52	0,09
	MED	0,0676	5	2,65	0,18
	HI	0,2184	4	2,87	0,63
Sn	LOW	0,0385	5	2,65	0,10
	MED	0,0840	4	2,87	0,24
	HI	0,2199	4	2,87	0,63
Zn	LOW	0,0455	5	2,65	0,12
	MED	0,0482	6	2,52	0,12
	HI	0,0871	11	2,25	0,20

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.1.3 Cálculos dos Parâmetros de Validação do Método Analítico EDXRF para Matriz Particulada

Os cálculos dos parâmetros de validação do método EDXRF, em matriz particulada, são:

- seletividade, através da análise por EDXRF dos MRC preparados por pesagem em balança analítica;
- LD e LQ, através da análise por EDXRF dos MRC com concentrações baixas do analito de interesse;
- linearidade e FT, utilizando as curvas de calibração e os valores de LQ;
- veracidade de medição, através do uso dos MRC para cálculos de tendências de medição, erros normalizados e comparação com o uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica;
- precisão, uso dos MRC para cálculos de repetibilidade.

#### 5.1.3.1 Seletividade do Método EDXRF para Matriz Particulada

A seletividade do método EDXRF, em matriz particulada, foi analisada para cada elemento químico – Ag, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn – de quatro a sete níveis diferentes de concentração, usando diversas ASP que não fizeram parte das curvas de calibração e são listadas na Tabela 10. São usadas as ASP que não fizeram parte das curvas para evitar uma correlação de resultados. Outro fator que deve ser analisado é a incerteza relativa  $U_{rel}$ . A  $U_{rel}$  é

a relação entre a incerteza de medição ( $U$ ) e a média das medições ( $\bar{x}$ ), calculada pela Equação 44 [41].

$$U_{rel} = \frac{U}{\bar{x}} \quad \text{Equação 44}$$

Segundo o manual do espectrômetro NITON [41], se o resultado da incerteza relativa for superior a 20 %, o resultado é considerado qualitativo ou semiquantitativo, e se for inferior a 20 % o resultado é quantitativo. A Tabela 26 apresenta os cálculos de seletividade do método EDXRF para matriz particulada, onde os valores das médias, usadas nos cálculos, são corrigidos com o uso das curvas de calibração.

Tabela 26 – Cálculos de seletividade do método EDXRF para matriz particulada

(continua)

Elemento	LOW			MED		HI	
Ag	ASP-025	ASP-030	ASP-029	ASP-013	ASP-033	ASP-040	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,728	1,510	1,771	2,028	2,528	8,547	-
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,68	-
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	12 %	6 %	5 %	4 %	4 %	8 %	-
Cu	ASP-025	ASP-028	ASP-029	ASP-033	-	ASP-038	ASP-021
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,569	1,315	1,581	2,610	-	6,760	7,362
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,11	0,11	0,11	0,13	-	0,43	0,43
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	19 %	8 %	7 %	5 %	-	6 %	6 %
Fe	ASP-028	ASP-029	-	ASP-033	ASP-034	ASP-038	ASP-039
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,954	1,570	-	2,451	3,098	6,661	7,721
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,16	0,16	-	0,18	0,18	0,35	0,35
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	17 %	10 %	-	7 %	6 %	5 %	5 %
Ni	ASP-027	ASP-028	ASP-030	ASP-034	ASP-001	ASP-040	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	1,077	1,230	1,444	2,292	4,896	9,157	-
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,07	0,07	0,07	0,13	0,13	0,34	-
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	7 %	6 %	5 %	6 %	3 %	4 %	-
Pb	ASP-022	ASP-005	ASP-028	ASP-033	ASP-018	ASP-041	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,275	0,564	1,266	2,339	4,057	9,323	-
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,05	0,05	0,05	0,18	0,18	0,63	-
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	18 %	9 %	4 %	8 %	4 %	7 %	-

(conclusão)

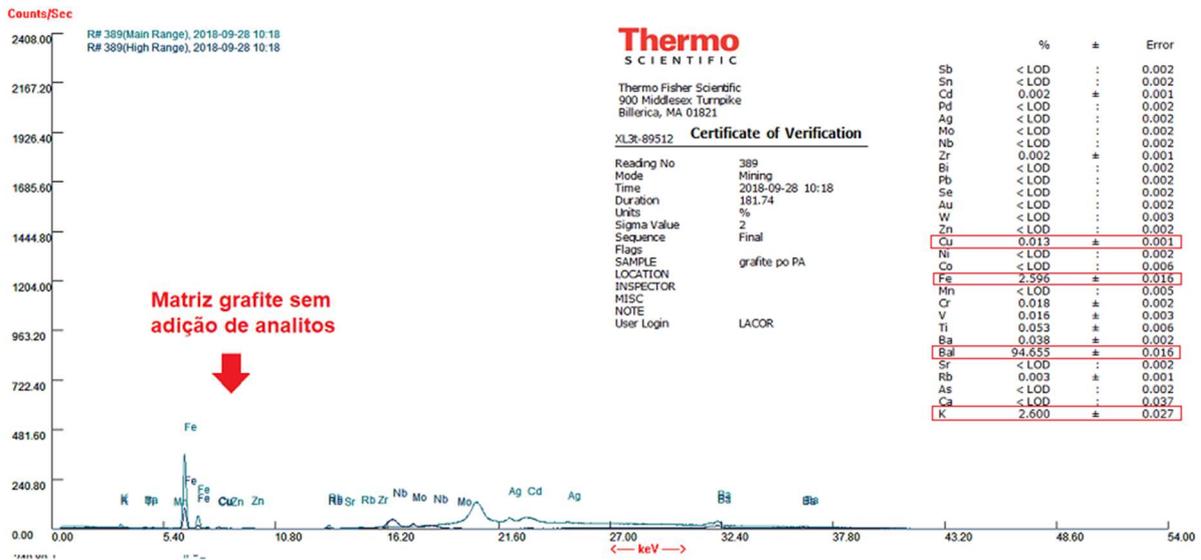
Elemento	LOW			MED		HI	
	ASP-018	ASP-030	-	ASP-020	-	ASP-039	-
Sn	ASP-018	ASP-030	-	ASP-020	-	ASP-039	-
$\bar{x}$ (%m/m)	0,633	1,792	-	2,386	-	7,967	-
$U_{lab}$ (%m/m)	0,10	0,10	-	0,24	-	0,63	-
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	16 %	6 %	-	10 %	-	8 %	-
Zn	ASP-026	ASP-031	-	ASP-021	-	ASP-041	-
$\bar{x}$ (%m/m)	0,484	1,715	-	2,508	-	9,133	-
$U_{lab}$ (%m/m)	0,07	0,07	-	0,12	-	0,20	-
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	14 %	4 %	-	5 %	-	2 %	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

As  $U_{rel}$ , na Tabela 26, foram calculadas pela Equação 44 [16, 41], usando as incertezas de medição, calculadas conforme seção 5.1.2 desse trabalho, e as médias amostrais de cada nível, com dez medições ( $n$ ) em cada MRC. Segundo o manual do NITON, se  $U_{rel} \leq 20\%$  o resultado é considerado quantitativo. Porém, se  $U_{rel} > 20\%$  o resultado é considerado qualitativo ou semiquantitativo [41]. Pode-se observar nos cálculos da Tabela 26 que os resultados foram qualificados como quantitativos, pois todos os  $U_{rel}$  são menores que 20 %, para todos os elementos químicos analisados. Portanto o estudo de seletividade do método EDXRF para matriz particulada é considerado aprovado. Também pode-se observar que as incertezas relativas são maiores nas menores concentrações dos elementos (curvas LOW) e são numericamente menores nas maiores concentrações (curvas MED e HI), isso é condizente com o estudo de De França *et al.* [88].

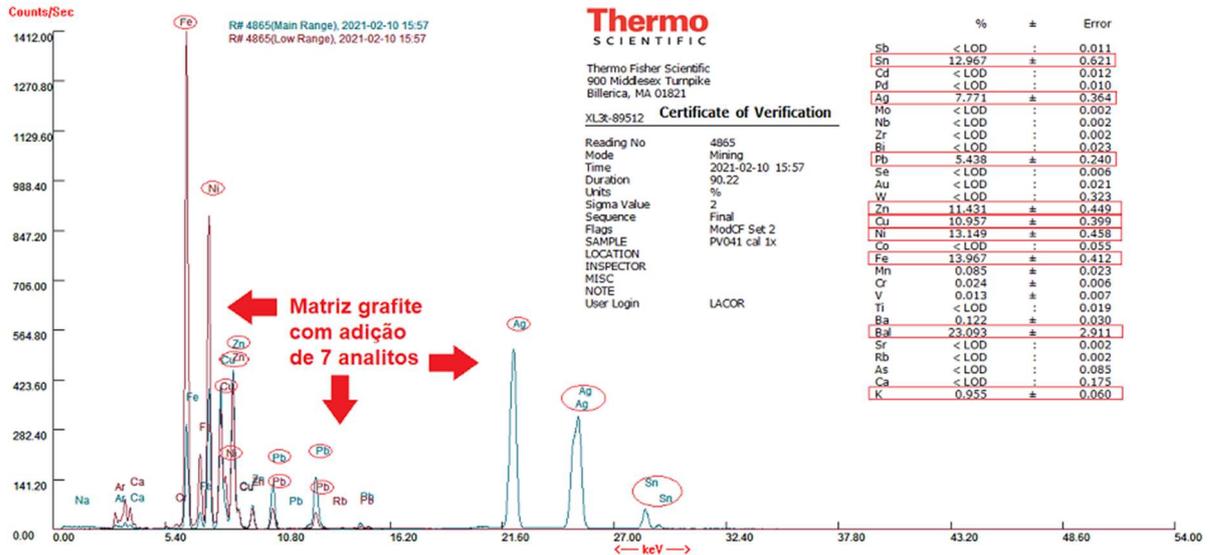
Outra maneira de analisar a seletividade desse método é através da comparação entre o gráfico de espectros da matriz grafite sem adição de analitos (Figura 26) e o gráfico de espectros da adição dos sete analitos à matriz grafite (ASP-041), conforme mostra a Figura 27. Analisando os dois gráficos, observa-se que, na Figura 27, os únicos raios X característicos diferentes, em relação à Figura 26, são dos sete analitos adicionados à matriz grafite, circulados na Figura 27. A análise dos resultados numéricos mostra que, na medição da matriz grafite sem analitos (Figura 26) e sem aplicação de curvas de calibração, está presente o “*bal*” (grafite) e potássio (K) em valores superiores ao LD, e os analitos de interesse Fe e Cu. As medições foram feitas sem as curvas de calibração, se aplicarmos as curvas do Fe e do Cu (Tabela 18) os valores corrigidos seriam inferiores aos LQ calculados na Tabela 27 e, portanto, não são relevantes. Já na análise da adição de analitos ao grafite (Figura 27), observa-se que surgiram valores maiores que o LD para os sete analitos, além do “*bal*” e do K, valores coerentes com os valores da ASP-041 preparada por pesagem em balança analítica. Portanto essa análise gráfica, juntamente com os cálculos de  $U_{rel}$ , apresentados na Tabela 26, confirmam a seletividade do método EDXRF em matriz líquida. Observando que esses valores, apresentados na Figura 27, ainda não são os valores corrigidos pelas curvas de calibração.

Figura 26 – Gráfico dos espectros da matriz grafite sem adição de analitos, com os raios X característicos dos elementos e resultados numéricos da análise espectrométrica



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27 – Gráfico dos espectros da adição dos sete analitos à matriz grafite (ASP-041), com os raios X característicos dos elementos e resultados numéricos da análise espectrométrica



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.1.3.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação do Método EDXRF para Matriz Particulada

Nesse trabalho, os cálculos de LD e LQ foram feitos com os resultados das ASP com concentrações de analito próximas do LD esperado, para cada elemento químico (Tabela 10). As medições nas ASP foram realizadas, sob condições de repetibilidade, com dez medições independentes em cada ASP, e são válidas apenas para a matriz particulada. As medições foram

feitas usando o mesmo procedimento de medição, incluindo qualquer etapa de preparação da amostra e do instrumento. Para as ASP, com baixa concentração do analito, o LD é estimado usando a Equação 2 em combinação com a Equação 3. Na Equação 3, o valor  $t$  da distribuição unilateral de Student, para  $n = 10$  e  $\alpha = 0,05$ , é 1,83 e o valor  $t$  para  $\beta = 0,05$  também é 1,83. Portanto a Equação 3 pode ser reescrita conforme Equação 45 [16-18, 54, 67].

$$LD = 3,66 \cdot \frac{s_0}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação 45}$$

Já o LQ é calculado pela Equação 4, com um fator de multiplicação ( $k_Q$ ) igual a 10. Esse valor é recomendado pela IUPAC [16-18, 54, 67]. A Tabela 27 apresenta o estudo de LD e LQ do método EDXRF para a matriz particulada, utilizando valores corrigidos pelas curvas de calibração LOW para as ASP. Cabe ressaltar que os valores de LD e LQ são sensíveis a algumas condições, como o número de medições, configurações do equipamento, erros instrumentais, imperfeições da amostra, diferenças entre procedimentos de análise e tipo de matriz. Portanto, os valores calculados de LD e LQ, na Tabela 27, são válidos apenas para o método EDXRF para a matriz particulada, conforme o procedimento de medição descrito nessa tese.

Tabela 27 – Valores calculados de LD e LQ do método EDXRF para matriz particulada

Parâmetro	Ag	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
$n = 1$	0,370	0,434	0,386	0,430	0,378	0,362	0,482
$n = 2$	0,376	0,502	0,387	0,414	0,372	0,385	0,438
$n = 3$	0,364	0,426	0,337	0,427	0,391	0,370	0,404
$n = 4$	0,417	0,545	0,421	0,429	0,452	0,379	0,464
$n = 5$	0,421	0,509	0,391	0,397	0,424	0,375	0,452
$n = 6$	0,376	0,538	0,332	0,406	0,437	0,374	0,432
$n = 7$	0,354	0,523	0,432	0,454	0,359	0,359	0,428
$n = 8$	0,403	0,566	0,358	0,388	0,432	0,381	0,454
$n = 9$	0,388	0,555	0,360	0,434	0,398	0,374	0,443
$n = 10$	0,376	0,488	0,369	0,423	0,372	0,370	0,455
$s_0$	0,0224	0,0481	0,0327	0,0192	0,0324	0,0080	0,0214
$s'_0 = s_0/\sqrt{n}$	0,0071	0,0152	0,0104	0,0061	0,0102	0,0025	0,0068
$LD = 3,66 \times s'_0$	0,026	0,056	0,038	0,022	0,038	0,009	0,025
$LQ = 10 \times s'_0$	0,071	0,152	0,104	0,061	0,102	0,025	0,068

Todos os valores da tabela são expressos em %<sub>m/m</sub>. Os LD e os LQ são arredondados para a resolução do NITON.

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.1.3.3 Linearidade e Faixa de Trabalho do Método EDXRF para Matriz Particulada

Os estudos de linearidade, apresentados na seção 5.1.1 desse trabalho, demonstraram que o método EDXRF para matriz particulada é linear na faixa de trabalho estabelecida, para todos os elementos analisados. Na Tabela 19 foram apresentadas as linearidades e todas ficaram com o  $R^2 > 0,98$ , isso indica uma boa linearidade [77]. Foram elaborados também os gráficos

dos resíduos, de cada elemento químico analisado, e observou-se que havia um comportamento aleatório em suas distribuições espaciais (Apêndice I). Na Figura 20 são apresentados os gráficos dos resíduos do Cu, nas curvas de calibração LOW, MED e HI, e pode-se observar que não há uma tendência nesses gráficos, confirmando as linearidades das curvas de calibração [16-18, 70, 76]. As linearidades e os gráficos dos resíduos das curvas de calibração LOW, MED e HI dos sete elementos estão calculadas e apresentadas nas planilhas no Apêndice I.

A faixa de trabalho é o intervalo entre a menor e a maior concentração do analito que pode ser medido, através de um procedimento, com um nível confiável de precisão, exatidão, linearidade e incerteza [16-18, 68]. O limite inferior da faixa de trabalho é o valor LQ para os elementos Ag, Cu, Ni, Pb, e Zn porque, para esses elementos, o valor LQ está dentro da curva de calibração e a incerteza de medição mínima  $U(min)$  é inferior ao LQ. No entanto, para o elemento Sn, o LQ calculado foi de 0,025 %<sub>m/m</sub> e a  $U(min)$  calculada foi de 0,06 %<sub>m/m</sub>, portanto o limite inferior da FT do Sn foi ajustado para 0,060 %<sub>m/m</sub>. No caso do Fe, o limite inferior da faixa de trabalho é um valor maior que o LQ calculado, porque a curva de calibração não passa pelo ponto zero (0;0). Portanto, para o Fe, o limite inferior da faixa de trabalho é o ponto inicial da curva de calibração, corrigido pela aplicação dos parâmetros da curva de calibração da Tabela 19, no caso, o valor corrigido é 0,382 %<sub>m/m</sub>. Já o limite superior da faixa de trabalho é o último ponto da curva de calibração, também corrigido pela aplicação dos parâmetros da curva de calibração da Tabela 19 [16-18, 68]. Tudo que foi descrito nesse parágrafo é aplicável para as curvas de calibração LOW, do método EDXRF para matriz particulada. Mas, para as curvas de calibração MED e HI, o limite inferior da faixa de trabalho é o primeiro ponto da curva de calibração e o limite superior é o último ponto da curva de calibração, também com valores corrigidos. A Tabela 28 apresenta um sumário das faixas de trabalho, para cada elemento químico, determinadas pelo método EDXRF para matriz particulada e no Apêndice I são apresentadas as planilhas de cálculos dessas FT corrigidas pelas curvas de calibração.

Tabela 28 – Valores das faixas de trabalho do método EDXRF para matriz particulada

Elemento	LOW (% <sub>m/m</sub> )	MED (% <sub>m/m</sub> )	HI (% <sub>m/m</sub> )
Ag	0,071 – 2,016	2,016 – 4,993	4,993 – 9,970
Cu	0,152 – 1,985	1,985 – 5,008	5,008 – 9,959
Fe	0,382 – 1,998	1,998 – 4,969	4,969 – 9,975
Ni	0,061 – 2,037	2,037 – 4,991	4,991 – 9,969
Pb	0,102 – 2,032	2,032 – 4,990	4,990 – 10,019
Sn	0,060 – 1,984	1,984 – 4,985	4,985 – 9,979
Zn	0,068 – 1,994	1,994 – 5,066	5,066 – 9,992

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.1.3.4 Veracidade de Medição do Método EDXRF para Matriz Particulada

A veracidade nesse estudo foi determinada através do uso dos MRC para cálculos de tendências de medição, erros normalizados e comparação com o uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica [16-18].

O INMETRO [17] e Magnusson e Örnemark [18] descrevem que a tendência de medição pode ser expressa, em termos absolutos, pela Equação 7, onde os cálculos devem ser feitos com no mínimo dez replicatas. Os valores de  $\bar{x}_{ref}$  são os valores admitidos como valores de referência pelo uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica, na unidade %<sub>m/m</sub>, conforme Tabela 10. Já os valores de  $U_{ref}$  são as incertezas de medição no uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica, conforme Figura 22. Esses valores são usados nos cálculos de tendência. Nesses cálculos de tendência, somente foram medidos MRC que não fizeram parte das curvas de calibração e estão listados na Tabela 10.

Já o cálculo de  $E_n$  foi feito com a Equação 9 usando os valores obtidos pelo uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica e listados na Tabela 10 [16, 17, 68], onde  $\bar{x}$  é a média das medições com o espectrômetro EDXRF e  $U_{lab}$  é a incerteza de medição do espectrômetro EDXRF, conforme Tabela 25. O  $E_n$  foi calculado para verificar se as medidas, obtidas pelo espectrômetro EDXRF, estavam próximas dos valores médios calculados para os MRC. Se  $|E_n| \leq 1$ , considera-se que o resultado da medição é adequado [17]. A Tabela 29 apresenta os cálculos de veracidade do método EDXRF para matriz particulada. Pode-se observar que todos os valores de  $|E_n|$  foram menores que 1 e confirmaram a adequação dos resultados para todos os elementos químicos analisados. Portanto o estudo de veracidade de medição, do método EDXRF para matriz particulada, é considerado aprovado.

Tabela 29 – Cálculos de veracidade do método EDXRF para matriz particulada

(continua)

Elemento	LOW			MED		HI	
	ASP-025	ASP-030	ASP-029	ASP-013	ASP-033	ASP-040	-
Ag	ASP-025	ASP-030	ASP-029	ASP-013	ASP-033	ASP-040	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,728	1,510	1,771	2,028	2,528	8,547	-
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,68	-
$\bar{x}_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,741	1,503	1,728	1,975	2,494	7,964	-
$U_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	-
$B$ (% <sub>m/m</sub> )	-0,01	0,01	0,04	0,05	0,03	0,58	-
$E_n$	-0,143	0,078	0,465	0,584	0,382	0,858	-

Elemento	ASP-025	ASP-028	ASP-029	ASP-033	-	ASP-038	ASP-021
	Cu	ASP-025	ASP-028	ASP-029	ASP-033	-	ASP-038
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,569	1,315	1,581	2,610	-	6,760	7,362
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,11	0,11	0,11	0,13	-	0,43	0,43
$\bar{x}_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,474	1,239	1,510	2,493	-	7,007	7,438
$U_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,016	0,016	0,016	0,016	-	0,016	0,016
$B$ (% <sub>m/m</sub> )	0,10	0,08	0,07	0,12	-	-0,25	-0,08
$E_n$	0,855	0,686	0,639	0,893	-	-0,574	-0,177

(continuação)

Elemento	LOW			MED		HI	
	ASP-028	ASP-029	-	ASP-033	ASP-034	ASP-038	ASP-039
Fe	ASP-028	ASP-029	-	ASP-033	ASP-034	ASP-038	ASP-039
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,954	1,570	-	2,451	3,098	6,661	7,721
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,16	0,16	-	0,18	0,18	0,35	0,35
$\bar{x}_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,988	1,525	-	2,515	3,021	6,947	7,958
$U_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,016	0,016	-	0,016	0,016	0,016	0,016
$B$ (% <sub>m/m</sub> )	-0,03	0,04	-	-0,06	0,08	-0,29	-0,24
$E_n$	-0,208	0,278	-	-0,358	0,424	-0,818	-0,674
Ni	ASP-027	ASP-028	ASP-030	ASP-034	ASP-001	ASP-040	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	1,077	1,230	1,444	2,292	4,896	9,157	-
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,07	0,07	0,07	0,13	0,13	0,34	-
$\bar{x}_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	1,047	1,242	1,487	2,257	4,999	8,985	-
$U_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	-
$B$ (% <sub>m/m</sub> )	0,03	-0,01	-0,04	0,03	-0,10	0,17	-
$E_n$	0,410	-0,165	-0,590	0,263	-0,785	0,506	-
Pb	ASP-022	ASP-005	ASP-028	ASP-033	ASP-018	ASP-041	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,275	0,564	1,266	2,339	4,057	9,323	-
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,05	0,05	0,05	0,18	0,18	0,63	-
$\bar{x}_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,234	0,520	1,293	2,244	3,959	9,020	-
$U_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	-
$B$ (% <sub>m/m</sub> )	0,04	0,04	-0,03	0,09	0,10	0,30	-
$E_n$	0,785	0,840	-0,504	0,525	0,542	0,480	-
Sn	ASP-018	ASP-030	-	ASP-020	-	ASP-039	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,633	1,792	-	2,386	-	7,967	-
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,10	0,10	-	0,24	-	0,63	-
$\bar{x}_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,603	1,763	-	2,474	-	7,986	-
$U_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,016	0,016	-	0,016	-	0,016	-
$B$ (% <sub>m/m</sub> )	0,03	0,03	-	-0,09	-	-0,02	-
$E_n$	0,291	0,293	-	-0,369	-	-0,031	-

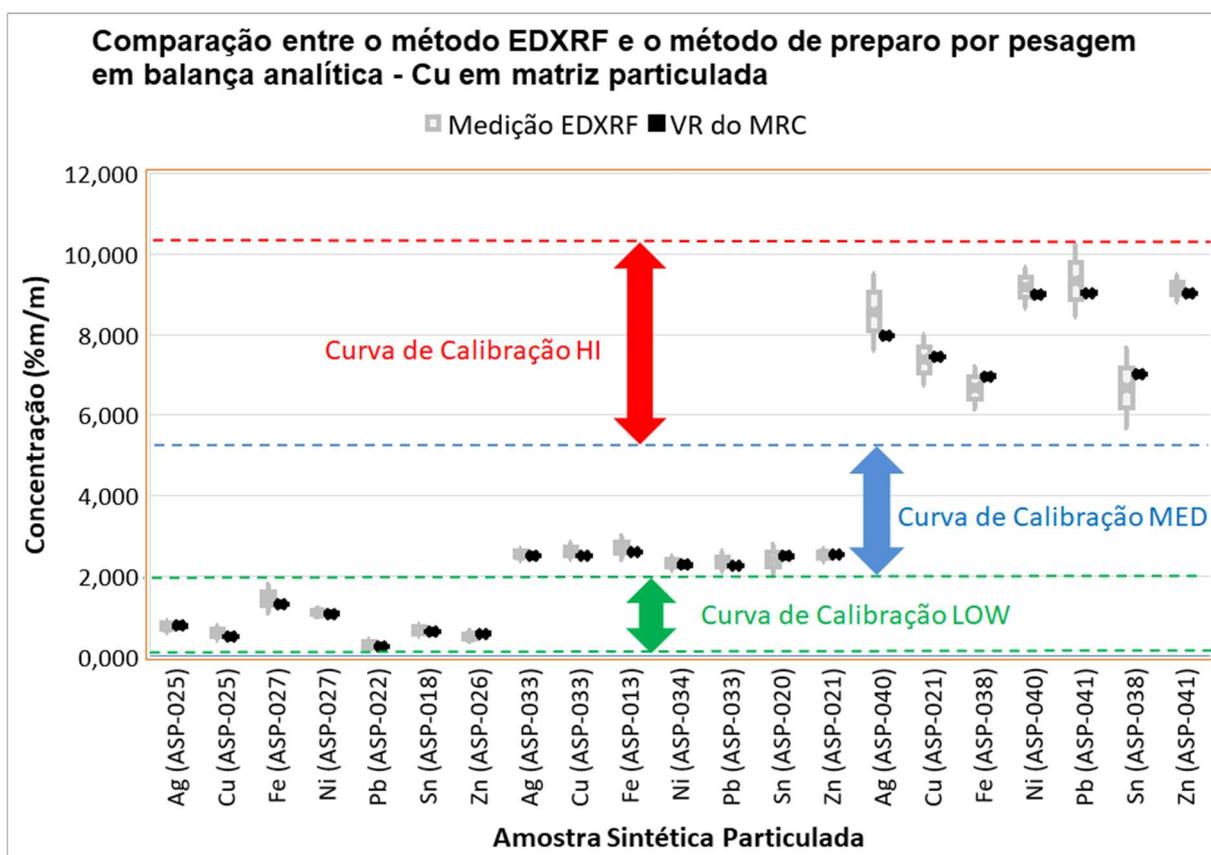
(conclusão)

Elemento	LOW			MED		HI	
	ASP-026	ASP-031	-	ASP-021	-	ASP-041	-
Zn	ASP-026	ASP-031	-	ASP-021	-	ASP-041	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,484	1,715	-	2,508	-	9,133	-
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,07	0,07	-	0,12	-	0,20	-
$\bar{x}_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,548	1,721	-	2,519	-	9,004	-
$U_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,016	0,016	-	0,016	-	0,016	-
$B$ (% <sub>m/m</sub> )	-0,06	-0,01	-	-0,01	-	0,13	-
$E_n$	-0,900	-0,089	-	-0,093	-	0,645	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

A avaliação da veracidade de medição, usando a comparação com o uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica, tem por objetivo verificar o grau de proximidade dos resultados obtidos pelos dois métodos. Os resultados da medição de Ag, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn nas ASP, que não fizeram parte das curvas de calibração listadas na Tabela 29, são apresentados na forma gráfica na Figura 28.

Figura 28 – Gráfico de comparação entre o método EDXRF e o uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica – na medição do Cu em matriz particulada



Fonte: Elaborado pelo autor.

A média das medições de cada elemento, em cada amostra, é identificada nos gráficos como sendo a marcação da posição central de cada indicação e os limites de cada indicação, extremos das linhas verticais, representam  $\pm U$  (incerteza de medição). Como a incerteza de medição dos valores de referência dos MRC (VR do MRC) são valores muito baixos, no gráfico (Figura 28) fica difícil de detectar a indicação das linhas verticais que representam  $\pm U$  de cada elemento, em cada amostra. Essas considerações servem para análise e compreensão dos demais gráficos de comparações de resultados apresentados nessa tese.

Analisando os resultados, apresentados na Figura 28, não se observam diferenças visuais significativas entre os resultados de cada amostra. Para investigar se existe diferença significativa entre as médias, tanto com o método EDXRF quanto com os MRC preparados por pesagem em balança analítica (VR do MRC), foi realizado um teste de hipótese com ANOVA de um fator (*One-Way ANOVA*), no software Minitab 17, para cada elemento químico em cada amostra. A Tabela 30 resume os resultados do teste de hipótese *One-Way ANOVA* para a primeira amostra (Ag – ASP-025) da Figura 28. O resultado do teste indicou que não há diferença significativa entre as médias para essa amostra porque o valor- $p = 0,895$  é maior que 0,05, aceitando-se a hipótese nula e concluindo que as médias obtidas pelos dois métodos são iguais com um nível de confiança de 95 %.

Tabela 30 – Teste de hipótese *One-Way ANOVA* para os dois métodos usados na determinação de Ag da amostra ASP-025

Fonte	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática (MQR)	Valor- $p$
Método	1	0,000255	0,000255	0,895
Erro	4	0,052108	0,013027	-
Total	5	0,052363	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram feitos testes de hipótese para todas as amostras representadas na Figura 28. A Tabela 31 resume os resultados obtidos para essas amostras. Analisando os resultados dos valores- $p$  pode-se verificar que todos os resultados foram maiores que o nível de significância de 0,05 e, portanto, não há diferenças significativas entre as médias, obtidas pelos dois métodos, para cada amostra analisada.

Tabela 31 – Testes de hipótese *One-Way ANOVA* para as curvas de calibração LOW, MED e HI

(continua)

Elemento	Curva de Calibração LOW		Curva de Calibração MED		Curva de Calibração HI	
	Amostra	Valor- $p$	Amostra	Valor- $p$	Amostra	Valor- $p$
Ag	ASP-025	0,895	ASP-033	0,712	ASP-040	0,350
Cu	ASP-025	0,393	ASP-033	0,404	ASP-021	0,846
Fe	ASP-027	0,524	ASP-013	0,576	ASP-038	0,402

(conclusão)

Elemento	Curva de Calibração LOW		Curva de Calibração MED		Curva de Calibração HI	
	Amostra	Valor-p	Amostra	Valor-p	Amostra	Valor-p
Ni	ASP-027	0,644	ASP-034	0,761	ASP-040	0,589
Pb	ASP-022	0,680	ASP-033	0,562	ASP-041	0,595
Sn	ASP-018	0,742	ASP-020	0,700	ASP-038	0,576
Zn	ASP-026	0,467	ASP-021	0,918	ASP-041	0,534

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.1.3.5 Precisão de Medição do Método EDXRF para Matriz Particulada

A precisão foi determinada por meio da repetibilidade, sendo expressa pelo desvio padrão de repetibilidade ( $s_r$ ) e pelo desvio padrão relativo de repetibilidade ( $DPR_r$ ) [16-18]. A repetibilidade, do método EDXRF para matriz particulada, foi obtida com o mesmo procedimento de medição, o mesmo operador, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições climáticas, o mesmo local, o mesmo objeto, durante um curto período de tempo [16, 17, 18, 68]. Os valores dos  $s_r$ , com dez repetições, e os valores calculados dos  $DPR_r$ , obtidos de acordo com a Equação 10, são apresentados na Tabela 32 para as curvas de calibração LOW, MED e HI. Os critérios de aceitação da repetibilidade são descritos por AOAC [81] e especificados na Tabela 5. Todos os  $DPR_r$  estão dentro dos desvios aceitos, como se pode observar nos resultados apresentados na Tabela 32, portanto o método EDXRF está aprovado quanto à repetibilidade.

Tabela 32 – Cálculos de repetibilidade do método EDXRF para matriz particulada

(continua)

Elemento	LOW	MED	HI
Ag	ASP-025	ASP-034	ASP-040
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,728	2,966	8,547
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0215	0,0487	0,1646
$DPR_r$ (%)	3,0	1,6	1,9
Critério de Aceitação (%)	3,7	2,7	2,7
Cu	ASP-025	ASP-035	ASP-040
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,569	5,005	9,203
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0213	0,1278	0,1749
$DPR_r$ (%)	3,7	2,6	1,9
Critério de Aceitação (%)	3,7	2,7	2,7
Fe	ASP-027	ASP-033	ASP-038
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	1,471	2,451	6,661
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0404	0,0656	0,1155
$DPR_r$ (%)	2,7	2,7	1,7
Critério de Aceitação (%)	2,7	2,7	2,7

(conclusão)

Elemento	LOW	MED	HI
Ni	ASP-027	ASP-034	ASP-040
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	1,077	2,292	9,157
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0229	0,0386	0,1117
DPR <sub>r</sub> (%)	2,1	1,7	1,2
Critério de Aceitação (%)	2,7	2,7	2,7
Pb	ASP-005	ASP-033	ASP-038
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,564	2,339	6,767
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0188	0,0458	0,1367
DPR <sub>r</sub> (%)	3,3	2,0	2,0
Critério de Aceitação (%)	3,7	2,7	2,7
Sn	ASP-018	ASP-020	ASP-039
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,633	2,386	7,967
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0213	0,0430	0,0913
DPR <sub>r</sub> (%)	3,4	1,8	1,1
Critério de Aceitação (%)	3,7	2,7	2,7
Zn	ASP-031	ASP-021	ASP-041
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	1,715	2,508	9,133
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0367	0,0249	0,2371
DPR <sub>r</sub> (%)	2,1	1,0	2,6
Critério de Aceitação (%)	2,7	2,7	2,7

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.1.4 Análises Espectrométricas das Amostras Reais das PCI de LED com o Método EDXRF para Matriz Particulada

Com a validação do método EDXRF para matriz particulada feita e aprovada, nos requisitos analisados conforme o documento DOQ-CGCRE-08 [17] e o guia *EURACHEM* [18], é possível utilizar o método, de forma quantitativa, para medir as amostras reais das PCI de LED (ARP). As ARP foram descritas na seção 4.1 desse trabalho, e o método de medição utilizado para medi-las foi detalhado na seção 4.6. As ARP foram medidas cinco vezes, sempre misturando e homogeneizando a amostra, antes de cada medição, com o agitador mecânico Biomixer. Na Tabela 33 são apresentados os resultados das análises das quinze amostras, oriundas de cinco fabricantes, com três amostras de cada fabricante. São relatadas as médias amostrais, corrigidas pelas curvas de calibração, e as incertezas de medição, calculadas para cada elemento em cada amostra. Foram feitos os cálculos de incerteza de medição conforme seção 5.1.2. Já na Tabela 34 os resultados das análises são apresentados agrupados por fabricante. Tanto na Tabela 33 quanto na Tabela 34, as incertezas de medição são apresentadas arredondadas com um ou dois algarismos significativos, e cada valor médio é compatibilizado com o mesmo número de casas decimais da incerteza de medição [20]. As planilhas de

medições das quinze amostras reais particuladas, com os cálculos de incerteza de medição de cada amostra, estão no Apêndice III.

Tabela 33 – Resultados das análises individuais das amostras reais com o método EDXRF para matriz particulada

Fabricante	Amostra	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn
A	ARP-01	5,6 ± 1,2	0,21 ± 0,07	0,20 ± 0,10	3,91 ± 0,61	1,43 ± 0,33
	ARP-02	6,9 ± 2,5	0,34 ± 0,15	0,18 ± 0,09	5,11 ± 0,84	1,50 ± 0,59
	ARP-03	7,06 ± 0,88	0,26 ± 0,07	0,24 ± 0,09	4,50 ± 0,45	1,98 ± 0,18
B	ARP-04	5,9 ± 1,0	0,14 ± 0,08	0,31 ± 0,10	5,8 ± 1,0	-
	ARP-05	7,9 ± 2,5	0,17 ± 0,08	0,42 ± 0,22	6,9 ± 1,5	-
	ARP-06	8,0 ± 3,5	0,17 ± 0,11	0,41 ± 0,12	8,2 ± 2,5	-
C	ARP-07	8,2 ± 1,2	0,15 ± 0,07	5,53 ± 0,84	3,20 ± 0,49	-
	ARP-08	9,9 ± 1,6	0,18 ± 0,08	5,80 ± 0,95	3,54 ± 0,62	-
	ARP-09	8,2 ± 1,2	0,17 ± 0,07	4,8 ± 1,2	2,72 ± 0,46	-
D	ARP-10	6,3 ± 1,4	0,26 ± 0,10	0,47 ± 0,12	5,3 ± 1,1	-
	ARP-11	3,37 ± 0,79	0,21 ± 0,11	0,25 ± 0,09	3,50 ± 0,38	-
	ARP-12	5,1 ± 1,2	0,19 ± 0,10	0,23 ± 0,09	4,7 ± 1,4	-
E	ARP-13	5,17 ± 0,60	0,12 ± 0,07	0,39 ± 0,12	6,4 ± 1,0	-
	ARP-14	7,8 ± 2,6	0,13 ± 0,08	0,46 ± 0,15	8,1 ± 1,4	-
	ARP-15	5,7 ± 2,5	0,14 ± 0,12	0,38 ± 0,14	6,9 ± 2,3	-

Todos os valores da tabela são expressos em %<sub>m/m</sub>. Valores assinalados com “-” são menores que os limites inferiores das faixas de trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 34 – Resultados, agrupados por fabricante, das análises das amostras reais com o método EDXRF para matriz particulada

Fabricante	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn
A	6,5 ± 1,0	0,27 ± 0,08	0,20 ± 0,09	4,50 ± 0,51	1,64 ± 0,29
B	7,3 ± 1,5	0,16 ± 0,07	0,38 ± 0,11	7,0 ± 1,2	-
C	8,8 ± 1,0	0,17 ± 0,07	5,38 ± 0,64	3,16 ± 0,40	-
D	4,9 ± 1,1	0,22 ± 0,08	0,32 ± 0,11	4,52 ± 0,84	-
E	6,2 ± 1,4	0,13 ± 0,07	0,41 ± 0,10	7,1 ± 1,1	-

Todos os valores da tabela são expressos em %<sub>m/m</sub>. Valores assinalados com “-” são menores que os limites inferiores das faixas de trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 33 observa-se que Ag e Fe são inferiores aos LQ, respectivamente, 0,071 %<sub>m/m</sub> e 0,382 %<sub>m/m</sub>, portanto não foram relatados

seus resultados, assim como o Zn para os fabricantes B, C, D e E, com resultados inferiores ao LQ de 0,068 %<sub>m/m</sub>. Pode-se observar também que os resultados são da mesma ordem de grandeza, resultados com valores na mesma casa decimal, quando consideramos a análise do mesmo elemento, em três amostras do mesmo fabricante. Isso indica que o método EDXRF para matriz particulada é quantitativo nas medições de amostras reais particuladas.

Quanto aos valores das incertezas de medição podemos notar que, em alguns elementos de algumas ARP, os valores são maiores que em outras ARP. Isso é um reflexo do tamanho da partícula que é exposta à janela de medição do espectrômetro NITON, cujo diâmetro é de 10 mm. Sendo que as partículas das ARP foram 100 % passantes em malha de 1 mm na cominuição, conforme descrito em 4.1. Isso resulta em grande variação das medidas sempre que a amostra é novamente homogeneizada e misturada antes de cada nova medição. Segundo Beckhoff *et al.* [15], um tamanho de partícula adequado é um valor inferior a 50 µm (< 300 mesh), para evitar erros de medição com XRF [15]. Portanto os erros de medição nas ARP são muito mais influenciados pelo tamanho de partícula do que pelo método desenvolvido. Os resultados dos erros normalizados, obtidos com as ASP com tamanho de partículas menores que 150 µm, apresentados na Tabela 29 e na Figura 28, mostram que as medições com o EDXRF são compatíveis aos valores obtidos com o uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica. Dessa forma, observa-se que o espectrômetro portátil NITON mede adequadamente a concentração %<sub>m/m</sub> com tamanhos de partículas ≤ 150 µm. Portanto, para obter resultados em amostras reais semelhantes aos resultados obtidos com amostras sintéticas (Figura 28) é necessário conseguir uma maior cominuição das amostras reais.

Outra descoberta interessante nos resultados refere-se ao fabricante C, pois ele é o único que ainda usa uma grande quantidade de Pb nas soldas, sendo que atualmente as soldas das PCI devem ser isentas desse metal perigoso. Dessa forma, sendo a solda uma liga Pb-Sn, as quantidades de Sn apresentadas nas ARP, do fabricante C, são menores que nos outros fabricantes. Isso porque, segundo Callister e Rethwisch [40], algumas das ligas para soldas isentas de chumbo, usadas pelos outros quatro fabricantes, podem ter mais de 90 % de Sn.

## 5.2 RESULTADOS DO MÉTODO EDXRF PARA MATRIZ LÍQUIDA

Inicialmente, as amostras reais particuladas (ARP) e algumas amostras sintéticas particuladas (ASP), foram lixiviadas em água régia, transformando as ARP em amostras reais líquidas (ARL) e as ASP em amostras sintéticas líquidas (ASL), conforme descrito na seção 4.3. Na sequência elaborou-se as curvas de calibração e realizou-se os cálculos de incerteza de medição para matriz líquida. Após essas etapas pode-se efetuar os cálculos dos parâmetros de validação do método EDXRF para matriz líquida. Com o método EDXRF em matriz líquida validado, realizou-se as análises espectrométricas das ASL e das ARL no espectrômetro portátil NITON e no espectrômetro de bancada ICP-OES e compararam-se os resultados obtidos com esses dois métodos.

Na matriz líquida, diferentemente da matriz particulada, observou-se, nas medições iniciais, que o volume de amostra líquida interferia nos resultados obtidos com o EDXRF. Portanto, foi feito um estudo sobre a influência do volume de amostra líquida, exposto aos raios

X do espectrômetro EDXRF, nos resultados analíticos. Nesse estudo, mediu-se os MRC de 1000 mg/L, listados na Tabela 11, em volumes variando de 1,6 até 4,8 mL. As medições foram feitas sem uso de curvas de calibração e são informadas na Tabela 35.

Tabela 35 – Estudo da influência do volume de amostra líquida para o método EDXRF

Elemento	1,6 mL	2,4 mL	3,2 mL	4,0 mL	4,8 mL
Ag	0,041 % <sub>m/m</sub>	0,043 % <sub>m/m</sub>	0,043 % <sub>m/m</sub>	0,044 % <sub>m/m</sub>	0,045 % <sub>m/m</sub>
Au	0,154 % <sub>m/m</sub>	0,132 % <sub>m/m</sub>	0,118 % <sub>m/m</sub>	0,115 % <sub>m/m</sub>	0,110 % <sub>m/m</sub>
Cu	0,228 % <sub>m/m</sub>	0,181 % <sub>m/m</sub>	0,157 % <sub>m/m</sub>	0,146 % <sub>m/m</sub>	0,142 % <sub>m/m</sub>
Fe	0,230 % <sub>m/m</sub>	0,159 % <sub>m/m</sub>	0,134 % <sub>m/m</sub>	0,123 % <sub>m/m</sub>	0,120 % <sub>m/m</sub>
Ni	0,213 % <sub>m/m</sub>	0,159 % <sub>m/m</sub>	0,131 % <sub>m/m</sub>	0,122 % <sub>m/m</sub>	0,114 % <sub>m/m</sub>
Pb	0,179 % <sub>m/m</sub>	0,165 % <sub>m/m</sub>	0,157 % <sub>m/m</sub>	0,148 % <sub>m/m</sub>	0,145 % <sub>m/m</sub>
Sn	0,053 % <sub>m/m</sub>	0,057 % <sub>m/m</sub>	0,061 % <sub>m/m</sub>	0,062 % <sub>m/m</sub>	0,065 % <sub>m/m</sub>
Zn	0,208 % <sub>m/m</sub>	0,172 % <sub>m/m</sub>	0,150 % <sub>m/m</sub>	0,141 % <sub>m/m</sub>	0,132 % <sub>m/m</sub>

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os dados da Tabela 35, pode-se constatar que existe uma grande variação nos resultados, isso em função do volume de amostra que é medido com o espectrômetro EDXRF. Para os elementos Ag e Sn ocorre um aumento da concentração quando aumentamos o volume de líquido, mas para os outros elementos Au, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn ocorre o oposto, uma diminuição da concentração. Foi realizado um teste estatístico com um projeto fatorial de dois fatores “*Two-Way* ANOVA” no software Minitab 17, para avaliar se há diferenças significativas entre os resultados [16, 69, 70, 76]. Um fator analisado foi o volume de amostra líquida e o outro fator analisado foi o elemento, usando elementos com variação negativa de concentração em função do aumento do volume analisado (Au, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn). Os valores de Ag e Sn não foram analisados juntos pois poderiam mascarar os resultados, por apresentarem uma curva de tendência oposta. A Tabela 36 representa os resultados do teste ANOVA no estudo da influência do volume de amostra líquida para o método EDXRF.

Tabela 36 – Teste *Two-Way* ANOVA no estudo da influência do volume de amostra líquida para o método EDXRF

Fator	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQR)	Valor- <i>p</i>
Elemento	0,0173101	5	0,003462	0,000
Volume (mL)	0,0662105	4	0,0165526	0,000
Interação Elemento*Volume (mL)	0,0099206	20	0,000496	0,000
Erro	0,0035707	60	0,000060	
Total	0,0970118	89		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na ANOVA, o fator é significativo se o valor- $p$  é menor que 0,05 ( $\alpha = 5\%$ ), para um nível de confiança de 95% [16, 69, 70, 76]. No fator “volume (mL)” observa-se que o valor- $p$  é menor que 0,05, logo o efeito do fator controlável “volume (mL)” é significativo, com um nível de confiança de 95%. Desta forma, a hipótese de igualdade das médias dos cinco níveis (1,6 mL, 2,4 mL, 3,2 mL, 4,0 mL e 4,8 mL) é rejeitada, portanto é necessário fazer uma comparação múltipla de médias (CMM) para identificar quais médias possuem diferenças significativas (DS) e quais médias não possuem DS [69, 70, 76]. São diversos métodos de CMM: Duncan, Tukey, Scheffé, Bartlett, nesse caso optou-se pela utilização do método Duncan [69, 70, 76]. No método Duncan considera-se que as médias diferem entre si quando são originárias de populações diferentes, ou seja, que as curvas em torno das médias não estão sobrepostas. Nesse caso a diferença entre as médias é considerada significativa se seu valor for superior ao limite de decisão (Ld), calculado como sendo 3 desvios padrão experimentais das médias  $s(\bar{x}_i)$ , Equação 46 [69, 70, 76].

$$Ld = 3 \cdot s(\bar{x}_i) = 3 \cdot \frac{\sqrt{MQR}}{\sqrt{n_c}} \quad \text{Equação 46}$$

Onde MQR é a média quadrática e  $n_c$  é o número de repetições para cada nível do fator sob análise.

O valor de Ld é calculado pela MQR do erro que é igual 0,000060, na Tabela 36, e pelo número de repetições em cada nível que é 18, razão entre o número total de medições (90 medições) e o número de níveis do fator volume (5 níveis), o resultado do cálculo é 0,0055 %<sub>m/m</sub>, conforme Equação 47.

$$Ld = 3 \cdot \frac{\sqrt{0,000060}}{\sqrt{18}} = 0,0055 \%_{m/m} \quad \text{Equação 47}$$

A Tabela 37 apresenta as médias de concentração em cada nível do fator volume, as diferenças entre as médias e o resultado da CMM, sendo DS uma diferença significativa e DNS uma diferença não significativa.

Tabela 37 – Comparação múltipla de médias para o fator volume (mL)

Volume (mL)	Concentração média (% <sub>m/m</sub> )	Diferença entre médias	Limite de decisão (% <sub>m/m</sub> )	Resultado da CMM
1,6	0,202	0,0407	0,0055	DS
2,4	0,161	0,0202		DS
3,2	0,141	0,0087		DS
4,0	0,133	0,0053		DNS
4,8	0,127	-		-

Fonte: Elaborado pelo autor.

O resultado da CMM foi que a diferença não é significativa (DNS) entre as médias das concentrações nos volumes de 4 mL e 4,8 mL. Nesse trabalho, optou-se por padronizar as

medições com 4 mL, cuja decisão foi cautelosa a fim de evitar que haja vazamento pelo colar do porta-amostra.

### 5.2.1 Elaboração das Curvas de Calibração para Matriz Líquida

Foram elaboradas as curvas de calibração para matriz líquida do método EDXRF e curvas de calibração para o método de referência ICP-OES.

#### 5.2.1.1 Elaboração das Curvas de Calibração para Matriz Líquida do Método EDXRF

Assim como foi feito no método EDXRF para matriz particulada, no método EDXRF para matriz líquida serão mostrados, detalhadamente, os resultados para o elemento Cu. Os resultados dos demais elementos – Ag, Au, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn – serão mostrados resumidamente, pois seus cálculos são realizados de forma análoga e estão nas planilhas de cálculos no Apêndice IV. Na matriz líquida também tentou-se elaborar uma única curva de calibração, para cada elemento, porém, com exceção de Au, os resultados de  $R^2$  apresentaram valores inferiores a 0,98, indicando resultados inadequados [77]. Também, alguns testes estatísticos como Grubbs, Levene e Anderson-Darling não apresentaram resultados aprovados para as análises estatísticas de uma única curva de calibração.

No caso da matriz líquida, foi necessário estabelecer duas curvas de calibração para Ag, duas curvas de calibração para Pb e três curvas de calibração para Cu, Fe, Ni, Sn e Zn. Para Au foi feita uma única curva de calibração, porque a única solução padrão monoelementar existente utilizada foi a ASL-201, conforme Tabela 11 e Tabela 12. Utilizando o procedimento de medição, descrito na seção 4.7 desse trabalho, mediu-se três vezes as ASL, listadas na Tabela 12. O número de medições menores que na matriz particulada foi possível porque os resultados do método EDXRF para matriz líquida têm uma variabilidade muito menor. Para o Cu foram elaboradas três curvas de calibração,  $LOW_{liq}$ ,  $MED_{liq}$  e  $HI_{liq}$ .

Antes de calcular a linearidade foram realizados o teste de Grubbs [69, 70, 74], para identificar se havia valores discrepantes (*outliers*) entre os dados, e o teste de Levene [69, 70, 75], para verificar a homocedasticidade das variâncias. Conforme se observa na Tabela 38, não existem *outliers* e todos os dados são homocedásticos, portanto pode-se analisar a linearidade da regressão. A Tabela 39 apresenta os níveis de concentração utilizados para preparar as curvas de calibração do Cu e os valores medidos obtidos pelo espectrômetro portátil EDXRF. A linearidade (Equação 5) e o  $R^2$  (Equação 6) do Cu foram calculados com os dados da [16-18, 55, 68]. Ressalta-se que, na equação linear do NITON, o sinal de instrumento é plotado no eixo  $X$  e a concentração do MRC no eixo  $Y$ , conforme descreve o manual do equipamento [41].

Tabela 38 – Resultados dos testes de Grubbs e Levene para as curvas de calibração do método EDXRF para matriz líquida

Elemento	Curva de Calibração	Teste de Grubbs		Teste de Levene	
		Valor-p	Resultado para outliers	Valor-p	Resultado para Homocedasticidade
Ag	LOW <sub>liq</sub>	0,557	Sem outliers	0,368	Sim
	MED <sub>liq</sub>	0,280	Sem outliers	0,678	Sim
Au	LOW <sub>liq</sub>	0,079	Sem outliers	0,130	Sim
Cu	LOW <sub>liq</sub>	0,884	Sem outliers	0,492	Sim
	MED <sub>liq</sub>	0,994	Sem outliers	0,160	Sim
	HI <sub>liq</sub>	0,080	Sem outliers	0,369	Sim
Fe	LOW <sub>liq</sub>	1,000	Sem outliers	0,711	Sim
	MED <sub>liq</sub>	1,000	Sem outliers	0,196	Sim
	HI <sub>liq</sub>	0,063	Sem outliers	0,443	Sim
Ni	LOW <sub>liq</sub>	0,975	Sem outliers	0,322	Sim
	MED <sub>liq</sub>	0,382	Sem outliers	0,195	Sim
	HI <sub>liq</sub>	0,383	Sem outliers	0,715	Sim
Pb	LOW <sub>liq</sub>	0,194	Sem outliers	0,185	Sim
	MED <sub>liq</sub>	0,601	Sem outliers	0,374	Sim
Sn	LOW <sub>liq</sub>	0,744	Sem outliers	0,719	Sim
	MED <sub>liq</sub>	1,000	Sem outliers	0,230	Sim
	HI <sub>liq</sub>	0,168	Sem outliers	0,349	Sim
Zn	LOW <sub>liq</sub>	1,000	Sem outliers	0,431	Sim
	MED <sub>liq</sub>	0,059	Sem outliers	0,184	Sim
	HI <sub>liq</sub>	0,604	Sem outliers	0,288	Sim

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 29a apresenta as curvas de calibração do Cu em matriz líquida, exibindo as equações lineares e os coeficientes  $R^2$  calculados. Já a Figura 29b ilustra os gráficos dos resíduos, mostrando a distribuição aleatória dos mesmos, confirmando a linearidade das curvas de calibração do Cu em matriz líquida [16-18, 70, 76, 86]. As distribuições aleatórias dos resíduos foram confirmadas para todos os elementos analisados (Apêndice IV), indicando que os modelos de regressão linear são adequados para todos os elementos analisados em matriz líquida.

A Tabela 40 apresenta o resumo com os valores da interceptação do eixo ( $a$ ) e do coeficiente angular ( $b$ ) das curvas de calibração, assim como o  $R^2$  dos elementos Ag, Au, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn.

Tabela 39 – Dados das curvas de calibração do Cu em matriz líquida

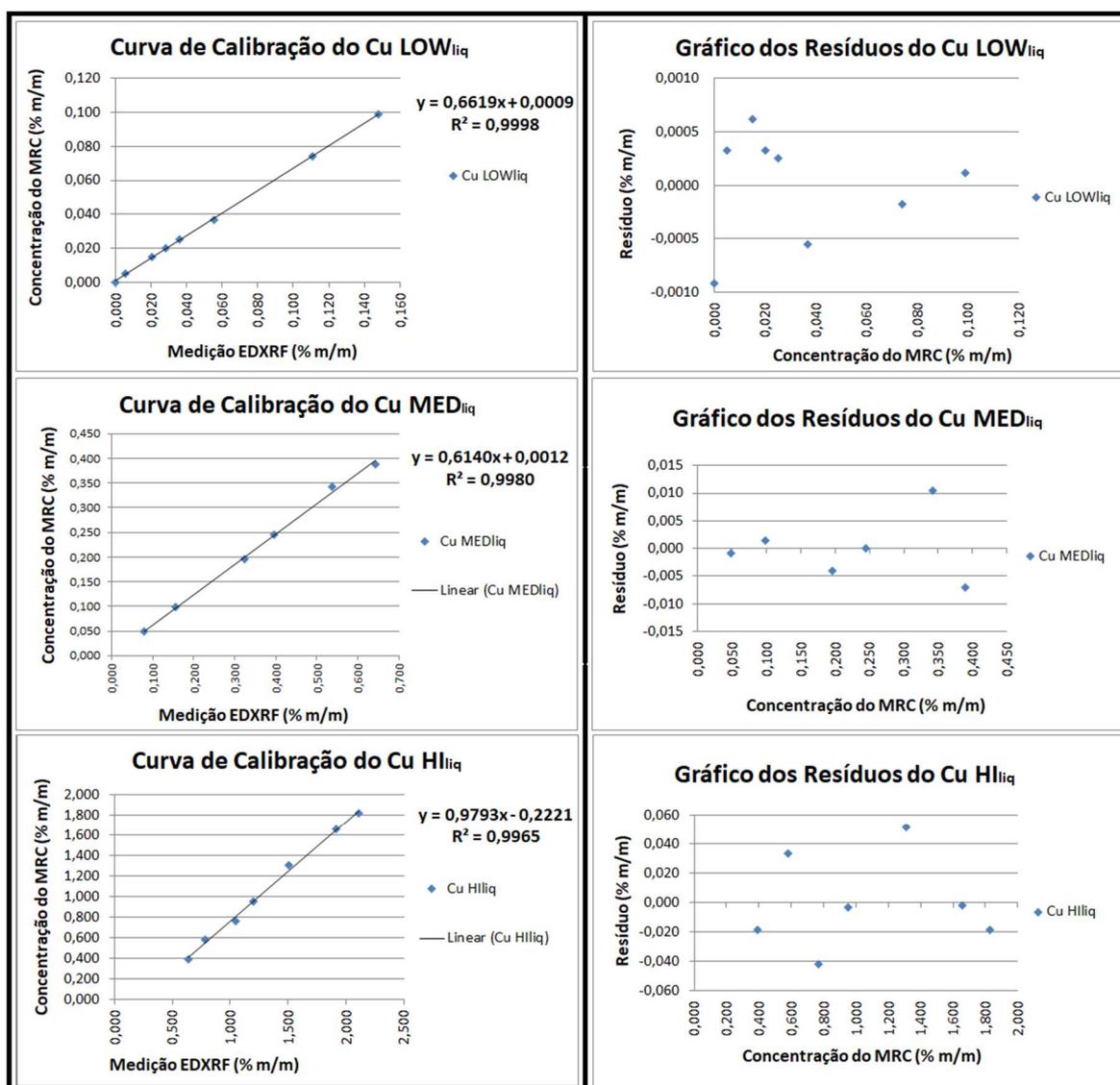
Curva de Calibração	Identificação da Amostra Padrão	Média de Três Medidas no EDXRF (% <sub>m/m</sub> )	Concentração do MRC (% <sub>m/m</sub> )
Cu LOW <sub>liq</sub>	-	0,000	0,000
	ASL-311	0,006	0,005
	ASL-309	0,020	0,015
	ASL-308	0,028	0,020
	ASL-306	0,036	0,025
	ASL-304	0,055	0,037
	ASL-302	0,111	0,074
	ASL-301	0,148	0,099
Cu MED <sub>liq</sub>	ASL-336	0,079	0,049
	ASL-335	0,157	0,099
	ASL-334	0,324	0,196
	ASL-333	0,397	0,245
	ASL-331	0,538	0,342
	ASL-330	0,643	0,389
Cu HI <sub>liq</sub>	ASL-330	0,643	0,389
	ASL-329	0,784	0,579
	ASL-327	1,052	0,766
	ASL-325	1,200	0,950
	ASL-324	1,510	1,309
	ASL-322	1,920	1,656
	ASL-321	2,110	1,826

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os valores de "a" e "b" de cada elemento, mostrados na Tabela 40, observa-se que existe uma ampla faixa de valores, "a" varia de -0,2808 a 0,1711 e "b" varia de 0,6014 a 2,4157. Dessa forma, o uso de curvas de calibração, originadas nos MRC, é fundamental na garantia da qualidade de resultados com o espectrômetro portátil NITON. Se usarmos a configuração original do equipamento,  $a = 0,000$  e  $b = 1,000$ , para calcular a variável de medição, os erros podem chegar a 50 % [86].

Além disso, comparando os valores de "a", interceptação com o eixo Y, das curvas LOW<sub>liq</sub>, é possível prever diferenças nos limites inferiores das faixas de trabalho dessas curvas. Os limites inferiores das faixas de trabalho dos elementos Fe e Ni, das curvas LOW<sub>liq</sub>, serão maiores do que dos outros elementos, pois possuem os maiores valores de "a", sendo 0,0159 para o Fe e 0,0176 para o Ni [86].

Figura 29 – Curvas de calibração do Cu em matriz líquida



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 40 – Parâmetros das curvas de calibração e  $R^2$ , de cada elemento químico, do método EDXRF para matriz líquida

(continua)

Elemento	Curva de Calibração	Interceptação do Eixo (a)	Coefficiente Angular (b)	$R^2$
Ag	LOW <sub>liq</sub>	-0,0006	2,2347	0,9996
	MED <sub>liq</sub>	-0,0074	2,4157	0,9992
Au	LOW <sub>liq</sub>	0,0000	0,8523	0,9999
Cu	LOW <sub>liq</sub>	0,0009	0,6619	0,9998
	MED <sub>liq</sub>	0,0012	0,6140	0,9980
	Hliq	-0,2221	0,9793	0,9965

(conclusão)

Elemento	Curva de Calibração	Interceptação do Eixo (a)	Coefficiente Angular (b)	R <sup>2</sup>
Fe	LOW <sub>liq</sub>	0,0159	0,6546	0,9948
	MED <sub>liq</sub>	0,0114	0,6874	0,9996
	HI <sub>liq</sub>	-0,2808	1,0218	0,9992
Ni	LOW <sub>liq</sub>	0,0176	0,6631	0,9967
	MED <sub>liq</sub>	0,0149	0,6938	0,9966
	HI <sub>liq</sub>	-0,1634	0,8858	0,9901
Pb	LOW <sub>liq</sub>	0,0003	0,6690	0,9999
	MED <sub>liq</sub>	-0,0141	0,7139	0,9988
Sn	LOW <sub>liq</sub>	-0,0003	1,5913	0,9995
	MED <sub>liq</sub>	0,0087	1,6141	0,9982
	HI <sub>liq</sub>	0,1711	1,2747	0,9944
Zn	LOW <sub>liq</sub>	0,0004	0,7122	0,9998
	MED <sub>liq</sub>	-0,0189	0,8039	0,9983
	HI <sub>liq</sub>	-0,1877	0,9777	0,9979

Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar de não haver indícios de tendência nos gráficos dos resíduos do método EDXRF em matriz líquida (Apêndice IV), aplicou-se testes AD para confirmar a distribuição normal dos dados analisados. Os testes AD apresentaram valor-*p* maior que 0,05 e confirmaram que os dados seguem uma distribuição normal para cada curva de calibração [69, 70, 72]. Também se avaliou a linearidade da curva de regressão por meio do teste *F*-Snedecor, na ANOVA da regressão. A linearidade é significativa se  $F_{calc}$  é maior que  $F_{tab}$  na análise feita para a regressão [17, 18, 69, 70, 74, 75]. Na análise da regressão também foi avaliado se existe multicolinearidade entre os preditores aplicando-se o teste VIF. Nesse caso não há multicolinearidade se VIF é igual a 1 [69, 70]. O último teste aplicado foi de DW que verificou se há autocorrelação dos resíduos em um modelo de regressão linear. A Tabela 41 resume os testes AD, *F*, VIF e DW para as curvas de calibração dos elementos Ag, Au, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn, usando o software Minitab 17.

Para todos os elementos analisados, as distribuições aleatórias dos resíduos foram confirmadas nos gráficos de distribuição dos resíduos (Apêndice IV), os testes AD confirmam as distribuições normais dos dados, os testes *F* mostraram que as linearidades das regressões são significativas, os testes VIF indicaram que não há multicolinearidade dos resíduos e os testes DW estabeleceram que não existe autocorrelação dos resíduos. Assim, os modelos de regressão linear ajustam-se adequadamente às curvas de calibração para todos os elementos medidos em matriz líquida.

Cabe salientar que as curvas de calibração em matriz líquida foram elaboradas nos dois primeiros anos de pesquisa, início de 2018 até final de 2019, e foram utilizadas até quase o final de 2022, inclusive em testes de veracidade do método e medições de amostras sintéticas e reais.

Dessa forma, verifica-se que essas curvas são estáveis ao longo do tempo, e, portanto, não é necessário elaborar curvas com periodicidade reduzida, mas deve-se manter um procedimento anual ou semestral de verificação das curvas de calibração  $LOW_{liq}$ ,  $MED_{liq}$  ou  $HI_{liq}$ , com um ou mais MRC para cada elemento. Essa é uma grande vantagem desse método em relação aos métodos de referência de espectrometria ótica (OES) que sugerem que as calibrações sejam feitas a cada lote de análise de amostras ou diariamente [89].

Tabela 41 – Resultados dos testes AD,  $F$ , VIF e DW para as curvas de calibração do método EDXRF para matriz líquida

Elemento	Curva de Calibração	Teste AD		Teste $F$			Teste VIF		Teste DW			
		Valor- $p$	Distribuição Normal	$F_{calc}$	$F_{tab}$	Significativo	VIF	Multicolinearidade	DW	DU	DL	Autocorrelação
Ag	$LOW_{liq}$	0,725	Sim	15109	6	Sim	1	Não	2,91828	1,33238	0,76290	Não
	$MED_{liq}$	0,897	Sim	3906	10	Sim	1	Não	2,23978	1,40015	0,61018	Não
Au	$LOW_{liq}$	0,742	Sim	67991	6	Sim	1	Não	2,21086	1,33238	0,76290	Não
Cu	$LOW_{liq}$	0,136	Sim	27446	6	Sim	1	Não	1,40238	1,33238	0,76290	Não
	$MED_{liq}$	0,887	Sim	1980	8	Sim	1	Não	2,61835	1,40015	0,61018	Não
	$HI_{liq}$	0,763	Sim	1415	7	Sim	1	Não	2,56448	1,35635	0,69955	Não
Fe	$LOW_{liq}$	0,552	Sim	763	8	Sim	1	Não	2,99365	1,40015	0,61018	Não
	$MED_{liq}$	0,943	Sim	9516	8	Sim	1	Não	3,60069	1,40015	0,61018	Não
	$HI_{liq}$	0,493	Sim	3688	10	Sim	1	Não	2,19340	1,40015	0,61018	Não
Ni	$LOW_{liq}$	0,859	Sim	914	10	Sim	1	Não	2,98871	1,40015	0,61018	Não
	$MED_{liq}$	0,921	Sim	1156	8	Sim	1	Não	2,06710	1,40015	0,61018	Não
	$HI_{liq}$	0,558	Sim	403	8	Sim	1	Não	1,56863	1,40015	0,61018	Não
Pb	$LOW_{liq}$	0,053	Sim	58074	6	Sim	1	Não	1,55227	1,31988	0,82428	Não
	$MED_{liq}$	0,919	Sim	2412	10	Sim	1	Não	1,80871	1,40015	0,61018	Não
Sn	$LOW_{liq}$	0,436	Sim	10479	7	Sim	1	Não	1,50162	1,35635	0,69955	Não
	$MED_{liq}$	0,955	Sim	2171	8	Sim	1	Não	1,94451	1,40015	0,61018	Não
	$HI_{liq}$	0,737	Sim	708	8	Sim	1	Não	1,37892	1,40015	0,61018	Não
Zn	$LOW_{liq}$	0,268	Sim	32420	7	Sim	1	Não	2,79477	1,35635	0,69955	Não
	$MED_{liq}$	0,533	Sim	2294	8	Sim	1	Não	1,43119	1,40015	0,61018	Não
	$HI_{liq}$	0,848	Sim	1911	8	Sim	1	Não	1,34003	1,40015	0,61018	Não

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.1.2 Elaboração das Curvas de Calibração para Matriz Líquida do Método de Referência ICP-OES

As curvas de calibração do ICP-OES foram feitas com as soluções padrão monoelementares (MRC), listadas na Tabela 9, e com os valores de concentrações listados na Tabela 11. Foram elaboradas curvas de calibração com doze pontos de diluição em ppm de: 0,100; 0,250; 0,500; 1,000; 2,500; 5,000; 7,500; 10,000; 12,500; 15,000; 17,500 e 20,000. As diluições dos MRC para ICP-OES foram realizadas com água ultrapura tipo I, utilizando vidrarias classe A, previamente descontaminadas, que são para uso exclusivo em curvas de calibração do equipamento ICP-OES. Também se utilizou micropipeta calibrada com pontas descartáveis e balança analítica Marte, resolução de 0,1 mg, também com certificado de calibração. As curvas de calibração foram feitas para três comprimentos de onda de cada elemento, conforme Tabela 42 [30-32, 37-39].

Tabela 42 – Comprimentos de onda dos elementos (MRC monoelementares) usados nas elaborações das curvas de calibração do ICP-OES

Elemento	1º comprimento de onda (nm)	2º comprimento de onda (nm)	3º comprimento de onda (nm)
Ag	328,068	338,289	546,550
Au	208,207	242,794	267,594
Cu	223,009	324,754	327,395
Fe	234,350	238,204	259,940
Ni	216,555	230,299	231,604
Pb	220,353	283,305	405,781
Sn	189,925	242,950	283,998
Zn	202,548	206,200	213,857

Fonte: Elaborado pelo autor.

Utilizou-se soluções padrão para ICP-OES (MRC) que não participaram da elaboração destas curvas de calibração, conforme Tabela 13, para verificar o comprimento de onda mais próximo dos valores certificados para esses elementos. No caso do Sn, utilizou-se um ponto de diluição da solução padrão monoelementar para ICP-OES (MRC) diferente dos pontos que participaram da elaboração da curva de calibração do Sn. Na Tabela 42 estão hachurados os comprimentos de onda que estabeleceram resultados mais exatos. As curvas de calibração desses comprimentos de onda foram usadas para determinar as concentrações desses elementos nas análises multielementares por ICP-OES. Mediu-se cada ponto das curvas de calibração com cinco repetições e foi elaborada uma curva de calibração para cada elemento no comprimento de onda ( $\lambda$ ) destacado (hachurado) na Tabela 42.

A Tabela 43 apresenta os níveis de concentração utilizados para preparar as curvas de calibração do Cu e os valores de intensidade de sinal obtidos pelo ICP-OES. A linearidade foi calculada pela Equação 5 e o  $R^2$  foi calculado pela Equação 6, para cada elemento [16-18, 55, 68]. Ressalta-se que, na equação linear do ICP-OES, diferentemente do EDXRF, o sinal do

instrumento é plotado no eixo  $Y$  e a concentração do MRC no eixo  $X$ , para obter a intensidade de sinal (sinal instrumental) em função da concentração das medições. A curva de calibração tem passagem forçada pela interseção  $X = 0,000$  e  $Y = 0,000$ .

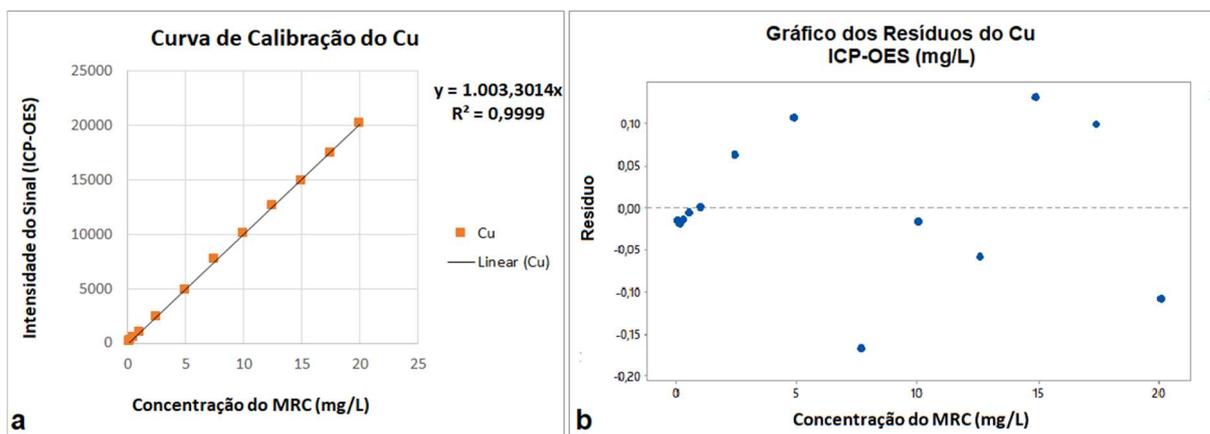
Tabela 43 – Dados das curvas de calibração do Cu para matriz líquida do ICP-OES

Curva de Calibração	Identificação da Amostra Padrão	Média de Cinco Medidas no ICP-OES (intensidade de sinal)	Concentração do MRC (mg/L)
Cu ( $\lambda = 223,009$ nm)	Cu_1	106,16	0,100
	Cu_2	249,36	0,250
	Cu_3	492,29	0,500
	Cu_4	987,65	1,000
	Cu_5	2432,66	2,500
	Cu_6	4899,38	5,000
	Cu_7	7686,97	7,500
	Cu_8	10045,86	10,000
	Cu_9	12599,75	12,500
	Cu_10	14920,12	15,000
	Cu_11	17462,79	17,500
	Cu_12	20182,13	20,000

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 30a apresenta a curva de calibração do Cu para matriz líquida no ICP-OES, exibindo a equação linear e o coeficiente  $R^2$  calculado. Já a Figura 30b ilustra o gráfico dos resíduos, mostrando a distribuição aleatória dos mesmos, confirmando a linearidade das curvas de calibração do Cu para matriz no ICP-OES [16-18, 70, 76]. As distribuições aleatórias dos resíduos foram confirmadas para todos os elementos analisados, indicando que os modelos de regressão linear são adequados para todos os elementos analisados por ICP-OES.

Figura 30 – Curvas de calibração do Cu para o ICP-OES



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 44 apresenta os comprimentos de onda, os valores das intercepções do eixo (*a*) e dos coeficientes angulares (*b*) das curvas de calibração, assim como os R<sup>2</sup> dos elementos Ag, Au, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn.

Tabela 44 – Comprimentos de onda, parâmetros das curvas de calibração e R<sup>2</sup> de cada elemento químico para o ICP-OES

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Intercepção do Eixo ( <i>a</i> )	Coefficiente Angular ( <i>b</i> )	R <sup>2</sup>
Ag	328,068	0,000000	8632,5311	0,9991
Au	242,794	0,000000	726,8802	0,9998
Cu	223,009	0,000000	1003,3014	0,9999
Fe	234,350	0,000000	1467,3524	0,9993
Ni	230,299	0,000000	1818,1186	0,9995
Pb	220,353	0,000000	566,2096	0,9997
Sn	189,925	0,000000	134,5616	0,9994
Zn	206,200	0,000000	4312,3798	0,9995

Fonte: Elaborado pelo autor.

A determinação da concentração de cada medição feita com o ICP-OES foi obtida considerando a curva de calibração, através da aplicação do inverso do coeficiente angular ( $1/b$ ) à intensidade do sinal (*y*) e multiplicando o resultado pelo fator de diluição (FD), conforme Equação 48.

$$C(mg/L) = \left(\frac{1}{b}\right) \cdot y \cdot FD \quad \text{Equação 48}$$

## 5.2.2 Cálculos de Incerteza de Medição para Matriz Líquida

Os cálculos da incerteza de medição para matriz líquida, com espectrômetro EDXRF, são semelhantes aos cálculos feitos para matriz particulada, descritos na seção 5.1.2 desse trabalho. As fontes de incerteza padrão são as mesmas, conforme o diagrama de Ishikawa da Figura 21. Serão apresentados de forma mais detalhada os cálculos de incerteza de medição para o Cu, para os demais elementos serão mostrados os resultados resumidos. As planilhas de cálculos de incerteza de medição dos oito elementos estão no Apêndice V.

### 5.2.2.1 Fontes de Incerteza de Medição para Matriz Líquida

A primeira fonte de incerteza padrão, para matriz líquida, é a incerteza padrão de repetibilidade  $u(s_r) = s(\bar{x}_i)$ , calculada pela Equação 13 em conjunto com a Equação 12, determinada com  $n = 3$  [16, 17, 19, 20, 55, 68, 73, 82, 83]. Os dados para os cálculos de  $U(\min)$  são apresentados na Tabela 45 e os dados para os cálculos de  $U(\max)$  na Tabela 46.

Tabela 45 – Incertezas padrão de repetibilidade para os cálculos de  $U(\min)$  da matriz líquida

Ele- mento	LOW <sub>liq</sub>			MED <sub>liq</sub>			HI <sub>liq</sub>		
	$\bar{x}$	$s(x_i)$	$u(s_r)$	$\bar{x}$	$s(x_i)$	$u(s_r)$	$\bar{x}$	$s(x_i)$	$u(s_r)$
Ag	0,005	0,00057	0,000328	0,044	0,00058	0,000333	-	-	-
Au	0,012	0,00058	0,000333	-	-	-	-	-	-
Cu	0,006	0,00058	0,000333	0,079	0,00058	0,000333	0,643	0,00379	0,002186
Fe	0,008	0,00100	0,000577	0,125	0,00153	0,000882	0,830	0,01308	0,007550
Ni	0,011	0,00115	0,000667	0,120	0,00100	0,000577	0,840	0,00600	0,003464
Pb	0,003	0,00058	0,000333	0,150	0,00115	0,000667	-	-	-
Sn	0,005	0,00058	0,000333	0,062	0,00058	0,000333	0,420	0,00289	0,001667
Zn	0,005	0,00058	0,000333	0,072	0,00115	0,000667	0,864	0,00451	0,002603

Resultados expressos em %<sub>m/m</sub>.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 46 – Incertezas padrão de repetibilidade para os cálculos de  $U(\max)$  da matriz líquida

Ele- mento	LOW <sub>liq</sub>			MED <sub>liq</sub>			HI <sub>liq</sub>		
	$\bar{x}$	$s(x_i)$	$u(s_r)$	$\bar{x}$	$s(x_i)$	$u(s_r)$	$\bar{x}$	$s(x_i)$	$u(s_r)$
Ag	0,044	0,00058	0,000333	0,189	0,00115	0,000667	-	-	-
Au	0,113	0,00153	0,000882	-	-	-	-	-	-
Cu	0,148	0,00100	0,000577	0,643	0,00379	0,002186	2,110	0,00379	0,002186
Fe	0,125	0,00153	0,000882	0,830	0,01308	0,007550	2,066	0,01308	0,007550
Ni	0,121	0,00100	0,000577	0,840	0,00600	0,003464	2,215	0,00351	0,002028
Pb	0,150	0,00115	0,000667	0,660	0,00058	0,000333	-	-	-
Sn	0,062	0,00058	0,000333	0,420	0,00289	0,001667	1,333	0,00289	0,001667
Zn	0,138	0,00100	0,000577	0,864	0,00451	0,002603	2,066	0,00451	0,002603

Resultados expressos em %<sub>m/m</sub>.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os graus de liberdade para  $u(s_r)$  são obtidos pela Equação 26. Como todas as medições foram repetidas três vezes, o resultado de  $\nu_{s_r}$  é igual a 2 para todos os elementos e para todas as curvas de calibração, em matriz líquida [16, 17, 19, 20, 55, 68, 73, 82, 83].

A segunda fonte de incerteza padrão, para matriz líquida, é o valor do MRC. A incerteza padrão referente ao valor do MRC, ou seja,  $u(MRC)$ , é calculada a partir da incerteza de medição expandida declarada no certificado do padrão ( $U$ ) e do valor de  $k$ , conforme Equação 20 [16, 17, 19, 20, 55, 68, 73, 82, 83]. Para as curvas de calibração LOW<sub>liq</sub> utiliza-se os dados apresentados na Tabela 11. Para as curvas MED<sub>liq</sub> e HI<sub>liq</sub>, elaboradas a partir da pesagem dos MRC em pó P.A., foi necessário elaborar uma planilha de cálculos de incerteza do valor do MRC ( $U_{MRC}$ ).

A Figura 31 apresenta a  $U(MRC)$  calculada para as curvas Cu MED<sub>liq</sub> e Cu HI<sub>liq</sub>. Os cálculos apresentados na planilha foram feitos usando desde a Equação 12 até a Equação 24, conforme descrito na seção 3.6 desse trabalho. Considerou-se a função matemática da concentração ( $C$ ) como sendo a relação da massa do elemento MRC – massa corrigida (Tabela 14) – e o volume final também informado na Tabela 14. Os cálculos para os outros elementos seguiram a mesma metodologia e a mesma planilha de cálculos utilizadas para o Cu.

Figura 31 – Planilha de cálculos de  $U(MRC)$  para as curvas MED<sub>liq</sub> e HI<sub>liq</sub> do Cu, em matriz líquida



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



**PLANILHA DE CÁLCULOS DE INCERTEZA U(MRC) para Cu MED e Cu HI**

Fonte	Valor de Entrada (g)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (g)	$\nu_i$ ou $\nu_{eff}$
Repetibilidade	0,0002	distribuição-t	3,16	0,000063	1,0	0,00006	9
Certificado de calibração da balança	0,0001	normal	2,00	0,000050	1,0	0,00005	infinito
Resolução da balança na pesagem	0,0001	retangular	3,46	0,000029	1,0	0,00003	infinito
Resolução da balança na taragem	0,0001	retangular	3,46	0,000029	1,0	0,00003	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$u_c$	0,00009	37
<b>Erro indicação</b>	0,0002	$k=$	2,07	$U_{massa}$		<b>0,0004</b>	

m (massa elemento em mg)	4.961.2
densidade (g/mL)	1.085
incerteza do balão (L)	0.00015
balão (L)	0.25
dC/dm	4
dC/dV	-79378.72
u(m) em mg = U <sub>massa</sub> /k	0.20
u(V) em L = incerteza do balão/k	0.000075
u <sub>c</sub> (MRC) em mg/L	6.01
U (MRC) em mg/L	12

<b>U (MRC) em % m/m</b>	<b>0,0011</b>
<b>u<sub>c</sub> (MRC) em % m/m</b>	<b>0,00055</b>
<b>k</b>	<b>2,00</b>
<b><math>\nu_{MRC}</math></b>	<b>infinito</b>

$$u_c^2(C \text{ mg/L}) = \left(\frac{\partial C}{\partial m}\right)^2 \times u^2(m) + \left(\frac{\partial C}{\partial V}\right)^2 \times u^2(V)$$

$$\frac{\partial C}{\partial m} = \frac{1}{V} \quad \frac{\partial C}{\partial V} = \frac{-m}{V^2}$$

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 47 apresenta os dados de  $U(MRC)$  em mg/L,  $U(MRC)$  em %<sub>m/m</sub>,  $u(MRC)$  em mg/L,  $u(MRC)$  em %<sub>m/m</sub>,  $k$  e  $\nu_{MRC}$ , para todos os elementos e para todas as curvas de calibração, em matriz líquida.

A terceira fonte de incerteza padrão, que é a incerteza padrão referente à curva de calibração  $u(cal)$ , considera a correlação entre a interceptação do eixo ( $a$ ) e o coeficiente angular ( $b$ ) da equação linear (Equação 5), e é estimada segundo INMETRO [19] e RMRS [73] pela Equação 14. A metodologia de cálculo é a mesma utilizada para a matriz particulada e detalhada na seção 5.1.2.1 desse trabalho.

A Figura 32 apresenta uma parte da planilha de cálculos da curva de calibração LOW<sub>liq</sub> do Cu (Apêndice IV), onde o menor valor de  $u(cal)$ , que é 0,000197, é usado para o cálculo  $U(min)$  da curva LOW<sub>liq</sub> do Cu. E o maior valor de  $u(cal)$ , que é 0,000436, é usado para o cálculo  $U(max)$  da curva LOW<sub>liq</sub> do Cu.

Tabela 47 – Incertezas de medição, incertezas padrão e graus de liberdade dos valores dos MRC em matriz líquida

Elemento	Curva de Calibração	$U(MRC)$ mg/L	$U(MRC)$ % <sub>m/m</sub>	$u(MRC)$ mg/L	$u(MRC)$ % <sub>m/m</sub>	$k$	$\nu_{MRC}$
Ag	LOW <sub>liq</sub>	4	0,0004	2	0,0002	2	$\infty$
	MED <sub>liq</sub>	6	0,0006	3	0,0003	2	$\infty$
Au	LOW <sub>liq</sub>	4	0,0004	2	0,0002	2	$\infty$
Cu	LOW <sub>liq</sub>	5	0,0005	2,5	0,00025	2	$\infty$
	MED <sub>liq</sub> e HI <sub>liq</sub>	12	0,0011	6	0,00055	2	$\infty$
Fe	LOW <sub>liq</sub>	4	0,0004	2	0,0002	2	$\infty$
	MED <sub>liq</sub> e HI <sub>liq</sub>	12	0,0011	6	0,00055	2	$\infty$
Ni	LOW <sub>liq</sub>	5	0,0005	2,5	0,00025	2	$\infty$
	MED <sub>liq</sub> e HI <sub>liq</sub>	12	0,0011	6	0,00055	2	$\infty$
Pb	LOW <sub>liq</sub>	4	0,0004	2	0,0002	2	$\infty$
	MED <sub>liq</sub>	6	0,0006	3	0,0003	2	$\infty$
Sn	LOW <sub>liq</sub>	4	0,0004	2	0,0002	2	$\infty$
	MED <sub>liq</sub> e HI <sub>liq</sub>	12	0,0011	6	0,00055	2	$\infty$
Zn	LOW <sub>liq</sub>	5	0,0005	2,5	0,00025	2	$\infty$
	MED <sub>liq</sub> e HI <sub>liq</sub>	12	0,0011	6	0,00055	2	$\infty$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32 –Parte da planilha de cálculos da curva de calibração LOW<sub>liq</sub> do Cu

Cu LOW <sub>liq</sub>	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	Resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	(xi-xbarra)*(yi-ybarra)	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	u(cal)
	0,000	0,000	0,001	-0,0009	-0,0505	-0,0344	0,00173737	0,002554	0,001182	0,000281674
ASL-311	0,006	0,005	0,005	0,0003	-0,0449	-0,0294	0,001318203	0,002014	0,000863	0,00026591
ASL-309	0,020	0,015	0,014	0,0006	-0,0302	-0,0194	0,000585286	0,000913	0,000375	0,000230493
ASL-308	0,028	0,020	0,020	0,0003	-0,0222	-0,0144	0,000319245	0,000493	0,000207	0,000215482
ASL-306	0,036	0,025	0,025	0,0003	-0,0145	-0,0094	0,000136328	0,000211	0,000088	0,000204779
ASL-304	0,055	0,037	0,038	-0,0005	0,0048	0,0026	1,25781E-05	0,000023	0,000007	0,000197294
ASL-302	0,111	0,074	0,074	-0,0002	0,0601	0,0396	0,002382453	0,003615	0,001570	0,000310277
ASL-301	0,148	0,099	0,099	0,0001	0,0975	0,0646	0,006298245	0,009498	0,004176	0,000436114
Média gera	0,0505	0,0344				Soma	0,012789708	0,0193	0,0085	
S	r(a,b)	u(a)	u(b)	w	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)			
0,0006	-	0,7169	0,0003	0,0040	8	0,6619	0,0009			

Fonte: Elaborado pelo autor.

O número de graus de liberdade  $\nu_{cal}$  da terceira fonte de incerteza padrão é dado pela Equação 33, onde  $w$  é o número de observações independentes que são usadas para determinar tanto a inclinação como a interseção de uma linha reta pelo método da regressão linear [16, 19, 55, 73].

Os valores de  $u(cal)$  e  $\nu_{cal}$  para as curvas de calibração LOW<sub>liq</sub>, MED<sub>liq</sub> e HI<sub>liq</sub>, dos elementos Ag, Au, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn são mostrados na Tabela 48 para  $U(min)$  e na Tabela 49 para  $U(max)$ .

Tabela 48 – Incertezas padrão das curvas de calibração para os cálculos de  $U(min)$  em matriz líquida

Elemento	LOW <sub>liq</sub>		MED <sub>liq</sub>		HI <sub>liq</sub>	
	$u(cal)$ em % <sub>m/m</sub>	$v_{cal}$	$u(cal)$ em % <sub>m/m</sub>	$v_{cal}$	$u(cal)$ em % <sub>m/m</sub>	$v_{cal}$
Ag	0,000260	6	0,002018	3	-	-
Au	0,000125	6	-	-	-	-
Cu	0,000197	6	0,002764	4	0,013734	5
Fe	0,001037	4	0,001694	4	0,008360	3
Ni	0,000876	3	0,004759	4	0,023610	4
Pb	0,000138	7	0,002608	3	-	-
Sn	0,000365	5	0,004143	4	0,015580	4
Zn	0,000192	5	0,004738	4	0,009759	4

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 49 – Incertezas padrão das curvas de calibração para os cálculos de  $U(max)$  em matriz líquida

Elemento	LOW <sub>liq</sub>		MED <sub>liq</sub>		HI <sub>liq</sub>	
	$u(cal)$ em % <sub>m/m</sub>	$v_{cal}$	$u(cal)$ em % <sub>m/m</sub>	$v_{cal}$	$u(cal)$ em % <sub>m/m</sub>	$v_{cal}$
Ag	0,000524	6	0,003532	3	-	-
Au	0,000239	6	-	-	-	-
Cu	0,000436	6	0,004804	4	0,024611	5
Fe	0,001887	4	0,003058	4	0,014497	3
Ni	0,001493	3	0,009231	4	0,039294	4
Pb	0,000319	7	0,004664	3	-	-
Sn	0,000662	5	0,007859	4	0,028619	4
Zn	0,000397	5	0,009201	4	0,017482	4

Fonte: Elaborado pelo autor.

A quarta, e última, fonte de incerteza padrão, é a incerteza padrão da resolução do NITON, designada por  $u(res)$  e é igual a 0,000289 %<sub>m/m</sub>, com  $v_{res}$  tendendo ao valor  $\infty$ , conforme descrito na seção 5.1.2.1 desse trabalho.

#### 5.2.2.2 Cálculos da Incerteza Padrão Combinada para Matriz Líquida

A incerteza padrão combinada  $u_c(y)$  é obtida a partir da combinação das fontes de incerteza padrão:  $u(s_r)$ ,  $u(MRC)$ ,  $u(cal)$  e  $u(res)$ . Essas são as fontes de incerteza identificadas para a matriz líquida. Como todos os coeficientes de sensibilidade das fontes de incerteza são iguais a 1, pois todas as contribuintes já estão na unidade de medição %<sub>m/m</sub>, pode-se simplificar a Equação 21 e utilizar a Equação 35. O cálculo de  $u_c(y)$  para  $U(min)$ , da curva

LOW<sub>liq</sub> do Cu, é apresentado na Equação 49 e o cálculo de  $u_c(y)$  para  $U(max)$ , da curva LOW<sub>liq</sub> do Cu, é mostrado na Equação 50. Os valores calculados de  $u_c(y)$  para cada elemento, para as curvas de calibração LOW<sub>liq</sub>, MED<sub>liq</sub> e HI<sub>liq</sub>, para  $U(min)$  são mostrados na Tabela 50 e para  $U(max)$  são mostrados na Tabela 51.

$$u_c(y) = \sqrt{0,000333^2 + 0,000246^2 + 0,000197^2 + 0,000289^2} \quad \text{Equação 49}$$

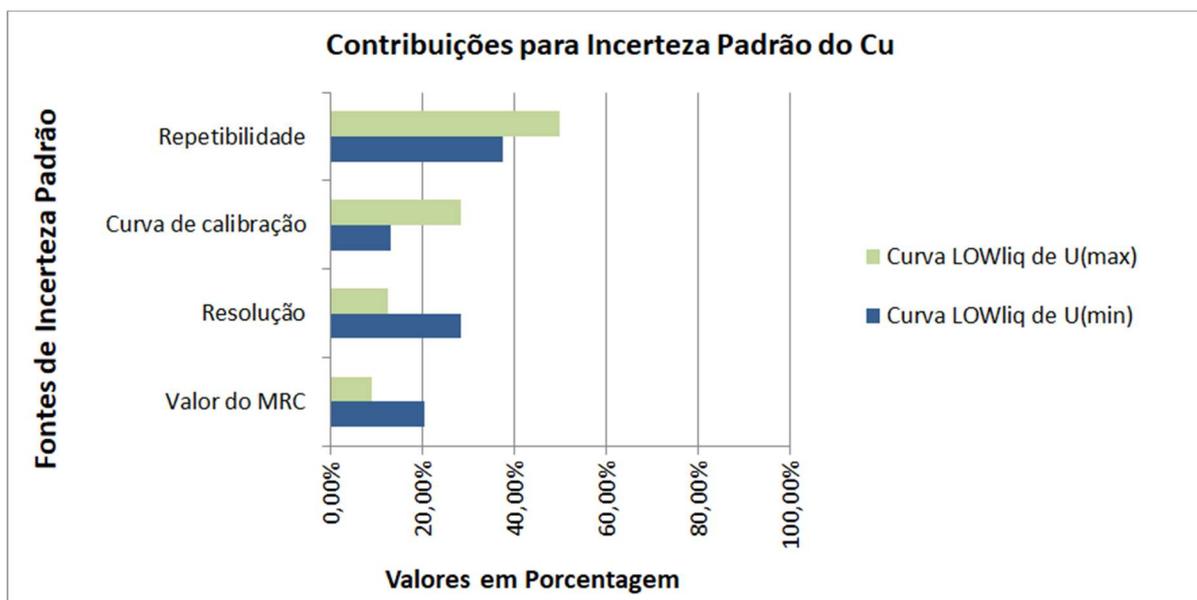
$$u_c(y) = 0,000542 \%_{m/m}$$

$$u_c(y) = \sqrt{0,000577^2 + 0,000246^2 + 0,000436^2 + 0,000289^2} \quad \text{Equação 50}$$

$$u_c(y) = 0,000817 \%_{m/m}$$

O balanço das incertezas padrão do Cu, para a curva de calibração LOW<sub>liq</sub> de  $U(min)$  e para a curva LOW<sub>liq</sub> de  $U(max)$ , apresentado na Figura 33, mostra que a maior fonte de incerteza é a repetibilidade. Também pode-se observar que as outras três fontes de incerteza: curva de calibração, resolução e valor do MRC têm contribuições semelhantes para a composição da incerteza combinada calculada. Comparando com o balanço de incertezas padrão do Cu para a matriz particulada (Figura 24) observa-se que na matriz líquida as contribuições da resolução e do valor do MRC são em percentuais mais significativos. Isso ocorre porque a incerteza padrão da matriz líquida é próxima do valor de uma resolução do NITON, enquanto a incerteza padrão da matriz particulada é no mínimo vinte duas vezes maior que uma resolução do NITON.

Figura 33 – Balanço das incertezas padrão do Cu para as curvas de calibração LOW<sub>liq</sub>



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.2.3 Cálculos das Incertezas de Medição $U(min)$ e $U(max)$ para Matriz Líquida

Inicialmente, calculam-se os graus de liberdade efetivos  $\nu_{eff}$  (Equação 24), arredondando o valor inteiro para baixo. Os graus de liberdade efetivos  $\nu_{eff}$ , para  $U(min)$  da

curva  $LOW_{liq}$  do Cu, é calculado pela Equação 51 e  $v_{eff}$ , para  $U(max)$  da curva  $LOW_{liq}$  do Cu, é calculado pela Equação 52.

$$v_{eff} = \frac{0,000542^4}{\frac{0,000333^4}{2} + \frac{0,000246^4}{\infty} + \frac{0,000197^4}{6} + \frac{0,000289^4}{\infty}} = 13 \quad \text{Equação 51}$$

$$v_{eff} = \frac{0,000817^4}{\frac{0,000577^4}{2} + \frac{0,000246^4}{\infty} + \frac{0,000436^4}{6} + \frac{0,000289^4}{\infty}} = 7 \quad \text{Equação 52}$$

Em seguida, calcula-se o valor de  $k$  usando a Equação 23, que para um intervalo com um nível de confiança de aproximadamente 95,45 % temos  $k$  igual a 2,21 (Equação 53), para  $U(min)$  da curva  $LOW_{liq}$  do Cu, e  $k$  igual a 2,43 (Equação 54), para  $U(max)$  da curva  $LOW_{liq}$  do Cu.

$$k = t_{95,45}(13) = 2,21 \quad \text{Equação 53}$$

$$k = t_{95,45}(7) = 2,43 \quad \text{Equação 54}$$

Finalmente, calcula-se a incerteza de medição  $U(min)$  da curva  $LOW_{liq}$  do Cu (Equação 55) e  $U(max)$  da curva  $LOW_{liq}$  do Cu (Equação 56), baseando-se na Equação 22.

$$U(min) = 2,21 \times 0,000542 = 0,001 \%_{m/m} \quad \text{Equação 55}$$

$$U(max) = 2,43 \times 0,000817 = 0,002 \%_{m/m} \quad \text{Equação 56}$$

A Figura 34 apresenta uma parte da planilha de cálculos de incerteza do Cu em matriz líquida, apresentando os cálculos de  $U(min)$  e  $U(max)$  para a curva  $LOW_{liq}$  do Cu [82, 83].

As incertezas de medição dos elementos químicos Ag, Au, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn seguiram a mesma metodologia usada para o Cu em matriz líquida. A Tabela 50 apresenta um resumo dos parâmetros principais obtidos para o cálculo da incerteza de medição mínima  $U(min)$ , para cada elemento, a Tabela 51 para a incerteza de medição máxima  $U(max)$  e o Apêndice V apresenta as planilhas de cálculos. Ao analisar os dados obtidos na Tabela 50 e na Tabela 51, verifica-se que as menores incertezas de medição são nas curvas de calibração  $LOW_{liq}$  dos elementos Ag, Au, Cu, Pb, Sn e Zn, sendo o valor de uma resolução do espectrômetro EDXRF, mas as menores incertezas do Fe e do Ni são dez vezes maiores que dos outros elementos. Já as curvas de calibração  $HI_{liq}$  possuem as maiores incertezas, a maior incerteza de medição para o Ni é vinte e seis vezes maior que a sua menor incerteza. Portanto, não se pode atribuir um valor único de incerteza de medição para os elementos por curva de calibração, sendo sempre necessário fazer o uso de planilhas de cálculos de incerteza nas medições, em matriz líquida, com o uso do espectrômetro EDXRF.

Figura 34 – Planilha de incerteza de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para a curva  $LOW_{liq}$  do Cu

LOW <sub>liq</sub> do Cu - U(min)							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v$ ou $v_{ef}$
Repetibilidade	0,00058	distribuição-t	1,73	0,000333	1,0	0,000333	2
Valor do MRC	0,00049	normal	2,00	0,000246	1,0	0,000246	infinito
Curva de calibração	0,000197	normal	1	0,000197	1,0	0,000197	6
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
Incerteza combinada					$U_c$	0,000542 % m/m	13
Incerteza expandida		$k=$	2,21		U	0,001 % m/m	

LOW <sub>liq</sub> do Cu - U(max)							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v$ ou $v_{ef}$
Repetibilidade	0,00100	distribuição-t	1,73	0,000577	1,0	0,000577	2
Valor do MRC	0,00049	normal	2,00	0,000246	1,0	0,000246	infinito
Curva de calibração	0,000436	normal	1	0,000436	1,0	0,000436	6
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
Incerteza combinada					$U_c$	0,000817 % m/m	7
Incerteza expandida		$k=$	2,43		U	0,002 % m/m	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 50 – Parâmetros de incerteza de medição  $U(\min)$  para matriz líquida

Elemento	Curva de Calibração	$u_c(y)$ em % <sub>m/m</sub>	$v_{eff}$	$k$	$U(\min)$ em % <sub>m/m</sub>
Ag	LOW <sub>liq</sub>	0,000545	13	2,21	0,001
	MED <sub>liq</sub>	0,002086	3	3,31	0,007
Au	LOW <sub>liq</sub>	0,000498	9	2,32	0,001
Cu	LOW <sub>liq</sub>	0,000542	13	2,21	0,001
	MED <sub>liq</sub>	0,002853	4	2,87	0,01
	HI <sub>liq</sub>	0,013921	5	2,65	0,04
Fe	LOW <sub>liq</sub>	0,001237	6	2,52	0,003
	MED <sub>liq</sub>	0,002012	6	2,52	0,005
	HI <sub>liq</sub>	0,011282	4	2,87	0,03
Ni	LOW <sub>liq</sub>	0,001164	6	2,52	0,003
	MED <sub>liq</sub>	0,004835	4	2,87	0,01
	HI <sub>liq</sub>	0,023871	4	2,87	0,07
Pb	LOW <sub>liq</sub>	0,000503	10	2,28	0,001
	MED <sub>liq</sub>	0,002723	3	3,31	0,009
Sn	LOW <sub>liq</sub>	0,000604	13	2,21	0,001
	MED <sub>liq</sub>	0,004202	4	2,87	0,01
	HI <sub>liq</sub>	0,015682	4	2,87	0,04
Zn	LOW <sub>liq</sub>	0,000541	13	2,21	0,001
	MED <sub>liq</sub>	0,004826	4	2,87	0,01
	HI <sub>liq</sub>	0,010120	4	2,87	0,03

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 51 – Parâmetros de incerteza de medição  $U(max)$  para matriz líquida

Elemento	Curva de Calibração	$u_c(y)$ em % <sub>m/m</sub>	$\nu_{eff}$	$k$	$U(max)$ em % <sub>m/m</sub>
Ag	LOW <sub>liq</sub>	0,000712	13	2,21	0,002
	MED <sub>liq</sub>	0,003618	3	3,31	0,01
Au	LOW <sub>liq</sub>	0,00978	3	3,31	0,003
Cu	LOW <sub>liq</sub>	0,000817	7	2,43	0,002
	MED <sub>liq</sub>	0,005315	5	2,65	0,01
	HI <sub>liq</sub>	0,024715	5	2,65	0,07
Fe	LOW <sub>liq</sub>	0,002112	5	2,65	0,006
	MED <sub>liq</sub>	0,008170	2	4,53	0,04
	HI <sub>liq</sub>	0,016357	4	2,87	0,05
Ni	LOW <sub>liq</sub>	0,001646	4	2,87	0,005
	MED <sub>liq</sub>	0,009880	5	2,65	0,03
	HI <sub>liq</sub>	0,039351	4	2,87	0,11
Pb	LOW <sub>liq</sub>	0,000818	4	2,87	0,002
	MED <sub>liq</sub>	0,004692	3	3,31	0,02
Sn	LOW <sub>liq</sub>	0,000819	10	2,28	0,002
	MED <sub>liq</sub>	0,008058	4	2,87	0,02
	HI <sub>liq</sub>	0,028674	4	2,87	0,08
Zn	LOW <sub>liq</sub>	0,000797	6	2,52	0,002
	MED <sub>liq</sub>	0,009583	4	2,87	0,03
	HI <sub>liq</sub>	0,017686	4	2,87	0,05

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.3 Cálculos dos Parâmetros de Validação do Método Analítico EDXRF para Matriz Líquida

Os cálculos dos parâmetros de validação do método EDXRF, em matriz líquida, são semelhantes aos feitos para a matriz particulada. São calculados: seletividade, LD, LQ, linearidade, FT, veracidade de medição e precisão de medição.

#### 5.2.3.1 Seletividade do Método EDXRF para Matriz Líquida

A seletividade do método EDXRF, em matriz líquida, foi calculada para cada elemento químico: Ag, Au, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn. O estudo de seletividade foi feito com diversos MRC, listados na Tabela 12 e na Tabela 15. Esses MRC não fizeram parte das curvas de calibração e seus valores foram corrigidos com o uso das curvas de calibração. A seletividade foi avaliada através dos resultados dos cálculos das  $U_{rel}$  e os resultados são apresentados na Tabela 52. As  $U_{rel}$ , na Tabela 52, foram calculadas pela Equação 44 [16, 41], usando as incertezas de medição,

calculadas conforme seção 5.2.2 desse trabalho, e as médias amostrais de cada nível (Tabela 52).

Tabela 52 – Cálculos de seletividade do método EDXRF para matriz líquida

(continua)

Elemento	LOW <sub>liq</sub>			MED <sub>liq</sub>		HI <sub>liq</sub>	
Ag	ASL-110	ASL-107	ASL-103	ASL-126	ASL-124	-	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,015	0,028	0,073	0,145	0,245	-	-
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,002	0,002	0,002	0,01	0,01	-	-
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	13 %	7 %	3 %	7 %	4 %	-	-
Au	ASL-210	ASL-206	ASL-202	-	-	-	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,025	0,050	0,087	-	-	-	-
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,003	0,003	0,003	-	-	-	-
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	12 %	6 %	3 %	-	-	-	-
Cu	ASL-307	ASL-305	ASL-303	ASL-301	ASL-332	ASL-328	ASL-323
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,022	0,031	0,050	0,092	0,298	0,652	1,537
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,002	0,002	0,002	0,01	0,01	0,07	0,07
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	9 %	6 %	4 %	11 %	3 %	11 %	5 %
Fe	ASL-405	ASL-403	-	ASL-433	ASL-431	ASL-428	ASL-424
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,052	0,072	-	0,340	0,433	0,643	1,344
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,006	0,006	-	0,04	0,04	0,05	0,05
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	12 %	8 %	-	12 %	9 %	5 %	2 %
Ni	ASL-505	ASL-503	-	ASL-537	ASL-531	ASL-528	ASL-522
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,049	0,073	-	0,206	0,521	0,869	1,719
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,005	0,005	-	0,03	0,03	0,11	0,11
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	10 %	7 %	-	15 %	6 %	13 %	6 %
Pb	ASL-609	ASL-607	ASL-603	ASL-626	ASL-624	-	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,010	0,015	0,050	0,146	0,242	-	-
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,002	0,002	0,002	0,02	0,02	-	-
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	20 %	13 %	4 %	14 %	8 %	-	-
Sn	ASL-707	ASL-705	ASL-704	ASL-738	ASL-732	ASL-729	ASL-723
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,019	0,029	0,049	0,196	0,528	0,803	1,483
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,002	0,002	0,002	0,02	0,02	0,08	0,08
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	11 %	7 %	4 %	10 %	4 %	10 %	5 %

(conclusão)

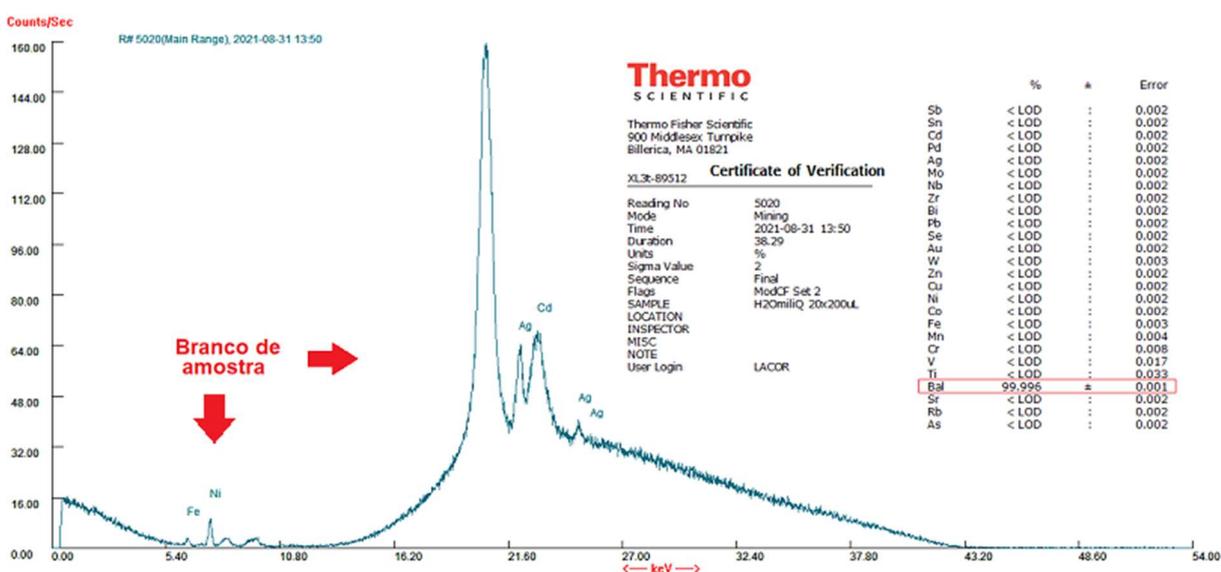
Elemento	LOW <sub>liq</sub>			MED <sub>liq</sub>		HI <sub>liq</sub>	
	ASL-806	ASL-803	-	ASL-834	ASL-830	ASL-828	ASL-824
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,014	0,050	-	0,211	0,594	0,872	1,318
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,002	0,002	-	0,03	0,03	0,05	0,05
$U_{rel} = U_{lab}/\bar{x}$	14 %	4 %	-	14 %	5 %	6 %	4 %

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar, nos cálculos da Tabela 52, que os resultados foram qualificados como quantitativos, pois todas as  $U_{rel}$  foram menores que 20 %, para todos os elementos químicos analisados [16, 41]. Portanto o estudo de seletividade do método EDXRF para matriz líquida é considerado aprovado. Também pode-se observar que as incertezas relativas são maiores nas menores concentrações dos elementos (curvas LOW<sub>liq</sub>), sendo que as incertezas relativas ficaram menores nas maiores concentrações (curvas MED<sub>liq</sub> e HI<sub>liq</sub>), condizente com o estudo de De França *et al.* [88].

Também podemos verificar a seletividade através da comparação entre o gráfico de espectros do branco de amostra, no caso a análise de 4 mL de água ultrapura tipo I, apresentado na Figura 35, e o gráfico da adição de analito Cu ao branco de amostra, no caso a ASL-303 de  $501 \pm 5$  mg/L, conforme mostra a Figura 36.

Figura 35 – Gráfico dos espectros do branco de amostra, com os raios X característicos dos elementos e resultados numéricos da análise espectrométrica

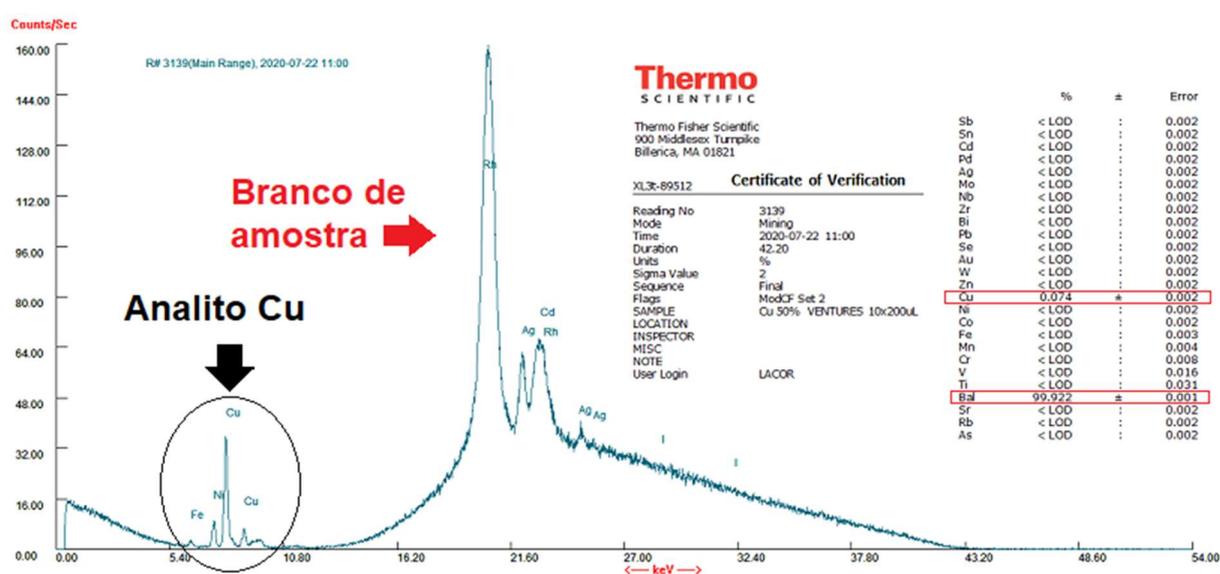


Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os dois gráficos, observa-se que na Figura 36 os únicos raios X característicos diferentes, em relação à Figura 35, são do Cu, circulado na Figura 36. Também pode-se observar que os resultados no branco de amostra apresentaram apenas valores para “bal”, soma dos elementos leves que compõe a água como o hidrogênio e o oxigênio. Mas, no

gráfico da adição do analito Cu ao branco de amostra, apareceu nos resultados o “bal”, referente ao branco, e o valor de 0,074 %<sub>m/m</sub>, concentração do Cu. Corrigindo o valor com a curva LOW<sub>liq</sub> do Cu (Tabela 40), transformando em mg/L (Equação 25) e calculando a incerteza de medição, conforme seção 5.2, resulta em 506 ± 14 mg/L. Esse valor está dentro da faixa de valores do MRC, ASL-303, que é de 501 ± 5 mg/L, já citado na Tabela 12. Os demais elementos, em matriz líquida, apresentaram resultados semelhantes ao Cu. Esses estudos gráficos contribuem com os cálculos de  $U_{rel}$ , apresentados na Tabela 52, e confirmam a seletividade do método EDXRF em matriz líquida.

Figura 36 – Gráfico dos espectros da adição de Cu ao branco de amostra (ASL-303), com os raios X característicos dos elementos e resultados numéricos da análise espectrométrica



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.3.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação do Método EDXRF para Matriz Líquida

Os cálculos de LD e LQ foram feitos medindo-se as ASL com concentrações de analito próximas do LD esperado, listadas na Tabela 12, e seguem a mesma metodologia dos cálculos em matriz particulada, conforme seção 5.1.3.2. O LD é estimado usando a Equação 45 e o LQ é calculado pela Equação 4, com um fator de multiplicação ( $k_Q$ ) igual a 10 [16-18, 54, 67, 86].

A Tabela 53 apresenta um resumo dos cálculos de LD e LQ do método EDXRF para matriz líquida. Todos os valores de LD para o método EDXRF resultaram em 0,001 %<sub>m/m</sub> para os oito elementos em matriz líquida. Esses valores são mínimos, pois são a própria resolução do equipamento. Já os valores de LQ calculados ficaram na faixa de duas a quatro resoluções do equipamento, valores considerados baixos, se compararmos com a resolução do NITON [86]. Inclusive a incerteza de medição mínima  $U(\min)$  para matriz líquida possui valores inferiores aos LQ calculados dos oito elementos analisados. Portanto esses LQ calculados são válidos para determinar o limite inferior da FT de cada elemento.

Tabela 53 – Valores calculados de LD e LQ do método EDXRF para matriz líquida

Parâmetro	Ag	Au	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
$s_0$	0,0006	0,0006	0,0005	0,0012	0,0009	0,0005	0,0006	0,0005
$s'_0 = s_0/\sqrt{10}$	0,0002	0,0002	0,0002	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002
$LD = 3,66 \times s'_0$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$LQ = 10 \times s'_0$	0,002	0,002	0,002	0,004	0,003	0,002	0,002	0,002

Todos os valores da tabela são expressos em %<sub>m/m</sub>. Os LD e os LQ são arredondados para a resolução do NITON.

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.3.3 Linearidade e Faixa de Trabalho do Método EDXRF para Matriz Líquida

Os estudos de linearidade, apresentados na seção 5.2.1 desse trabalho, demonstraram que o método EDXRF para matriz líquida é linear para todos os elementos analisados. Na Tabela 40, todas as linearidades têm  $R^2 > 0,99$ , isso é um indicativo de uma boa linearidade [77, 86]. Os gráficos dos resíduos (Apêndice IV), de todos os elementos químicos analisados, apresentaram também comportamentos aleatórios em suas distribuições espaciais, confirmando as linearidades das curvas de calibração [16-18, 70, 76, 86]. Na Figura 29 são apresentados os gráficos de resíduos da curva de calibração do Cu, onde não se observa tendências.

A faixa de trabalho possui um limite inferior, que é o valor LQ, e um limite superior, que é o último ponto da curva de calibração, ambos corrigidos pela aplicação dos parâmetros da curva de calibração da Tabela 40 [16-18, 68, 86]. A Tabela 54 apresenta as faixas de trabalho, para cada elemento químico, determinadas pelo método EDXRF para matriz líquida. As linearidades e os gráficos dos resíduos das curvas de calibração LOW<sub>liq</sub>, MED<sub>liq</sub> e HI<sub>liq</sub> estão calculadas e apresentadas de forma mais detalhada nas planilhas no Apêndice IV.

Tabela 54 – Valores das faixas de trabalho do método EDXRF para matriz líquida

Elemento	LOW <sub>liq</sub> (% <sub>m/m</sub> )	MED <sub>liq</sub> (% <sub>m/m</sub> )	HI <sub>liq</sub> (% <sub>m/m</sub> )
Ag	0,002 – 0,097	0,098 – 0,454	-
Au	0,002 – 0,097	-	-
Cu	0,002 – 0,099	0,099 – 0,389	0,389 – 1,826
Fe	0,020 – 0,099	0,099 – 0,582	0,582 – 1,846
Ni	0,025 – 0,099	0,099 – 0,585	0,585 – 1,854
Pb	0,002 – 0,100	0,100 – 0,461	-
Sn	0,002 – 0,097	0,097 – 0,676	0,676 – 1,832
Zn	0,002 – 0,099	0,099 – 0,684	0,684 – 1,847

Fonte: Elaborado pelo autor.

O limite inferior do Fe e do Ni, na Tabela 54, não é o LQ, porque as curvas de calibração LOW<sub>liq</sub> do Fe e do Ni não têm o ponto de calibração (0;0). Em função disso, os limites inferiores do Fe e do Ni são os valores corrigidos do primeiro ponto de cada curva de calibração, no caso,

0,020 %<sub>m/m</sub> e 0,025 %<sub>m/m</sub>, respectivamente [86]. Isso também ocorre em todas as curvas  $MED_{liq}$  e  $HI_{liq}$ , onde o limite inferior da faixa de trabalho é o primeiro ponto da curva de calibração e o limite superior é o último ponto da curva de calibração, ambos com valores corrigidos.

#### 5.2.3.4 Veracidade de Medição do Método EDXRF para Matriz Líquida

A veracidade nesse estudo foi determinada por meio dos cálculos de tendência de medição (Equação 7) e erros normalizados (Equação 9), com uso dos MRC. Também foi avaliada a veracidade através da comparação de resultados da matriz líquida com os resultados obtidos com o método de referência ICP-OES [16-18]. Nesses cálculos de tendência somente foram medidos MRC que não fizeram parte das curvas de calibração. Esses MRC estão listados na Tabela 12 e na Tabela 15.

A Tabela 55 apresenta os cálculos de veracidade do método EDXRF para matriz líquida, onde observa-se que os valores de  $|E_n|$  foram menores que 1 e confirmaram a adequação dos resultados, para todos os elementos químicos analisados. Portanto o estudo de veracidade de medição, do método EDXRF para matriz líquida, é considerado aprovado.

Tabela 55 – Cálculos de veracidade do método EDXRF para matriz líquida

(continua)

Elemento	LOW <sub>liq</sub>			MED <sub>liq</sub>		HI <sub>liq</sub>	
Ag	ASL-110	ASL-107	ASL-103	ASL-126	ASL-124	-	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,015	0,028	0,073	0,145	0,245	-	-
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,002	0,002	0,002	0,01	0,01	-	-
$\bar{x}_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,015	0,030	0,074	0,146	0,238	-	-
$U_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0002	0,0003	0,0007	0,0005	0,0005	-	-
$B$ (% <sub>m/m</sub> )	0,000	-0,002	-0,001	-0,001	0,007	-	-
$E_n$	0,000	-0,989	-0,469	-0,100	0,699	-	-
Au	ASL-210	ASL-206	ASL-202	-	-	-	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,025	0,050	0,087	-	-	-	-
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,003	0,003	0,003	-	-	-	-
$\bar{x}_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,025	0,049	0,088	-	-	-	-
$U_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0003	0,0005	0,0009	-	-	-	-
$B$ (% <sub>m/m</sub> )	0,000	0,001	-0,001	-	-	-	-
$E_n$	0,000	0,329	-0,320	-	-	-	-
Cu	ASL-307	ASL-305	ASL-303	ASL-301	ASL-332	ASL-328	ASL-323
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,022	0,031	0,050	0,092	0,298	0,652	1,537
$U_{lab}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,002	0,002	0,002	0,01	0,01	0,07	0,07
$\bar{x}_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,022	0,030	0,050	0,099	0,293	0,673	1,484
$U_{ref}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0002	0,0003	0,0005	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011
$B$ (% <sub>m/m</sub> )	0,000	0,001	0,000	-0,007	0,005	-0,021	0,053
$E_n$	0,000	0,494	0,000	-0,696	0,497	-0,300	0,761

(conclusão)

Elemento	LOW <sub>liq</sub>			MED <sub>liq</sub>		HI <sub>liq</sub>	
	ASL-405	ASL-403	-	ASL-433	ASL-431	ASL-428	ASL-424
Fe	ASL-405	ASL-403	-	ASL-433	ASL-431	ASL-428	ASL-424
$\bar{x}$ (%m/m)	0,052	0,072	-	0,340	0,433	0,643	1,344
$U_{lab}$ (%m/m)	0,006	0,006	-	0,04	0,04	0,05	0,05
$\bar{x}_{ref}$ (%m/m)	0,050	0,074	-	0,343	0,439	0,677	1,320
$U_{ref}$ (%m/m)	0,0005	0,0007	-	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011
$B$ (%m/m)	0,002	-0,002	-	-0,003	-0,006	-0,034	0,024
$E_n$	0,332	-0,331	-	-0,075	-0,150	-0,680	0,480

Elemento	LOW <sub>liq</sub>			MED <sub>liq</sub>		HI <sub>liq</sub>	
	ASL-505	ASL-503	-	ASL-537	ASL-531	ASL-528	ASL-522
Ni	ASL-505	ASL-503	-	ASL-537	ASL-531	ASL-528	ASL-522
$\bar{x}$ (%m/m)	0,049	0,073	-	0,206	0,521	0,869	1,719
$U_{lab}$ (%m/m)	0,005	0,005	-	0,03	0,03	0,11	0,11
$\bar{x}_{ref}$ (%m/m)	0,050	0,074	-	0,198	0,538	0,868	1,680
$U_{ref}$ (%m/m)	0,0005	0,0007	-	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011
$B$ (%m/m)	-0,001	-0,001	-	0,008	-0,017	0,001	0,039
$E_n$	-0,199	-0,198	-	0,266	-0,566	0,009	0,355

Elemento	LOW <sub>liq</sub>			MED <sub>liq</sub>		HI <sub>liq</sub>	
	ASL-609	ASL-607	ASL-603	ASL-626	ASL-624	-	-
Pb	ASL-609	ASL-607	ASL-603	ASL-626	ASL-624	-	-
$\bar{x}$ (%m/m)	0,010	0,015	0,050	0,146	0,242	-	-
$U_{lab}$ (%m/m)	0,002	0,002	0,002	0,02	0,02	-	-
$\bar{x}_{ref}$ (%m/m)	0,010	0,015	0,050	0,147	0,240	-	-
$U_{ref}$ (%m/m)	0,0001	0,0002	0,0005	0,0005	0,0005	-	-
$B$ (%m/m)	0,000	0,000	0,000	-0,001	0,002	-	-
$E_n$	0,000	0,000	0,000	-0,050	0,100	-	-

Elemento	LOW <sub>liq</sub>			MED <sub>liq</sub>		HI <sub>liq</sub>	
	ASL-707	ASL-705	ASL-704	ASL-738	ASL-732	ASL-729	ASL-723
Sn	ASL-707	ASL-705	ASL-704	ASL-738	ASL-732	ASL-729	ASL-723
$\bar{x}$ (%m/m)	0,019	0,029	0,049	0,196	0,528	0,803	1,483
$U_{lab}$ (%m/m)	0,002	0,002	0,002	0,02	0,02	0,08	0,08
$\bar{x}_{ref}$ (%m/m)	0,020	0,030	0,049	0,197	0,534	0,769	1,489
$U_{ref}$ (%m/m)	0,0002	0,0003	0,0005	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011
$B$ (%m/m)	-0,001	-0,001	0,000	-0,001	-0,006	0,034	-0,006
$E_n$	-0,498	-0,494	0,000	-0,050	-0,300	0,425	-0,075

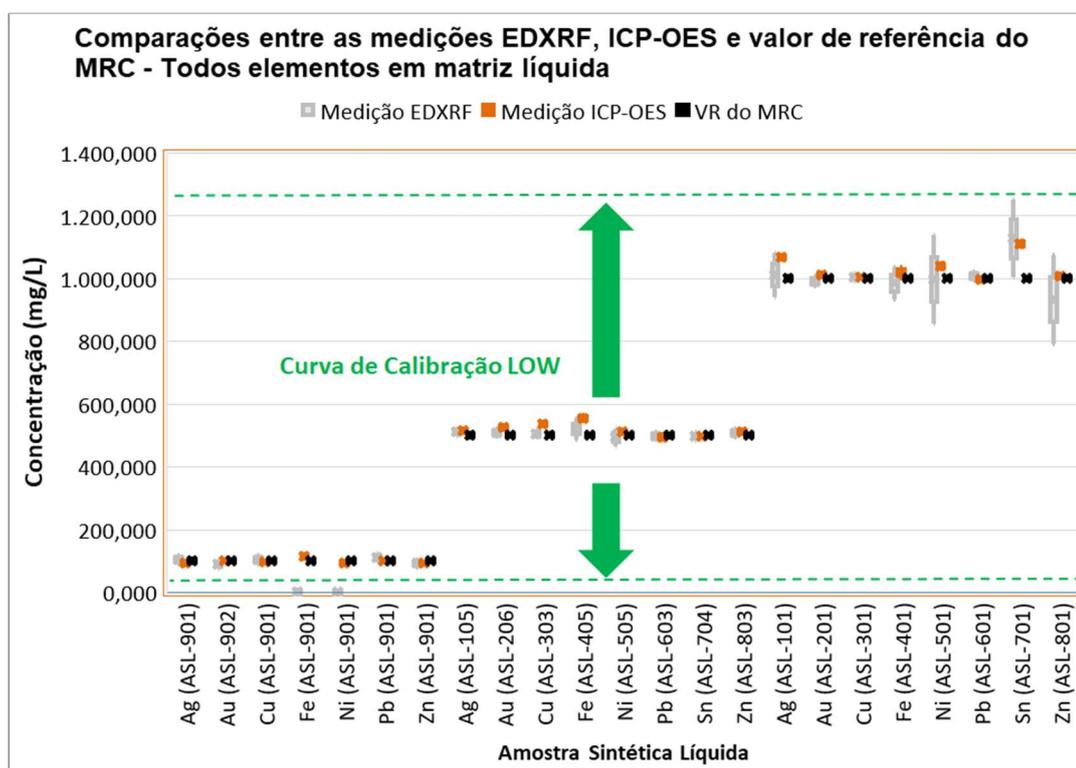
  

Elemento	LOW <sub>liq</sub>			MED <sub>liq</sub>		HI <sub>liq</sub>	
	ASL-806	ASL-803	-	ASL-834	ASL-830	ASL-828	ASL-824
Zn	ASL-806	ASL-803	-	ASL-834	ASL-830	ASL-828	ASL-824
$\bar{x}$ (%m/m)	0,014	0,050	-	0,211	0,594	0,872	1,318
$U_{lab}$ (%m/m)	0,002	0,002	-	0,03	0,03	0,05	0,05
$\bar{x}_{ref}$ (%m/m)	0,015	0,050	-	0,200	0,589	0,872	1,327
$U_{ref}$ (%m/m)	0,0002	0,0005	-	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011
$B$ (%m/m)	-0,001	0,000	-	0,011	0,005	0,000	-0,009
$E_n$	-0,499	0,000	-	0,366	0,167	0,000	-0,180

Fonte: Elaborado pelo autor.

A avaliação da veracidade de medição para  $LOW_{liq}$ , usando a comparação com método de referência ICP-OES, tem por objetivo verificar o grau de proximidade dos resultados obtidos pelos dois métodos. As ASL, usadas na avaliação das curvas  $LOW_{liq}$ , são os MRC com valores de referência (VR) oriundos dos certificados das soluções padrão monoelementares determinadas por ICP-OES, sendo descritas na Tabela 12 e na Tabela 13. Essas ASL foram medidas com o EDXRF, usando as curvas de calibração para matriz líquida. As ASL também foram medidas com o ICP-OES, configurado com curvas de calibração feitas com 12 pontos, usando os MRC monoelementares para ICP-OES, conforme item 5.2.1.2. Na Tabela 9 e na Tabela 11 estão as características de cada um desses MRC. A avaliação da veracidade de medição, de cada curva  $MED_{liq}$  e  $HI_{liq}$ , foi feita usando as ASL elaboradas a partir dos MRC em pó (Tabela 8), lixiviadas, diluídas em água ultrapura tipo I e medidas com vidrarias classe A, micropipeta e balança analítica. Essas ASL preparadas por pesagem em balança analítica são descritas na Tabela 15 e foram medidas com o EDXRF, usando as curvas de calibração para matriz líquida, e foram medidas com o ICP-OES. A Figura 37 apresenta os resultados para a curva  $LOW_{liq}$  e a Figura 38 apresenta os resultados para as curvas  $MED_{liq}$  e  $HI_{liq}$  dos oito elementos analisados.

Figura 37 – Comparação entre o método EDXRF, o método ICP-OES e o valor de referência do MRC, em cada curva  $LOW_{liq}$  de cada elemento

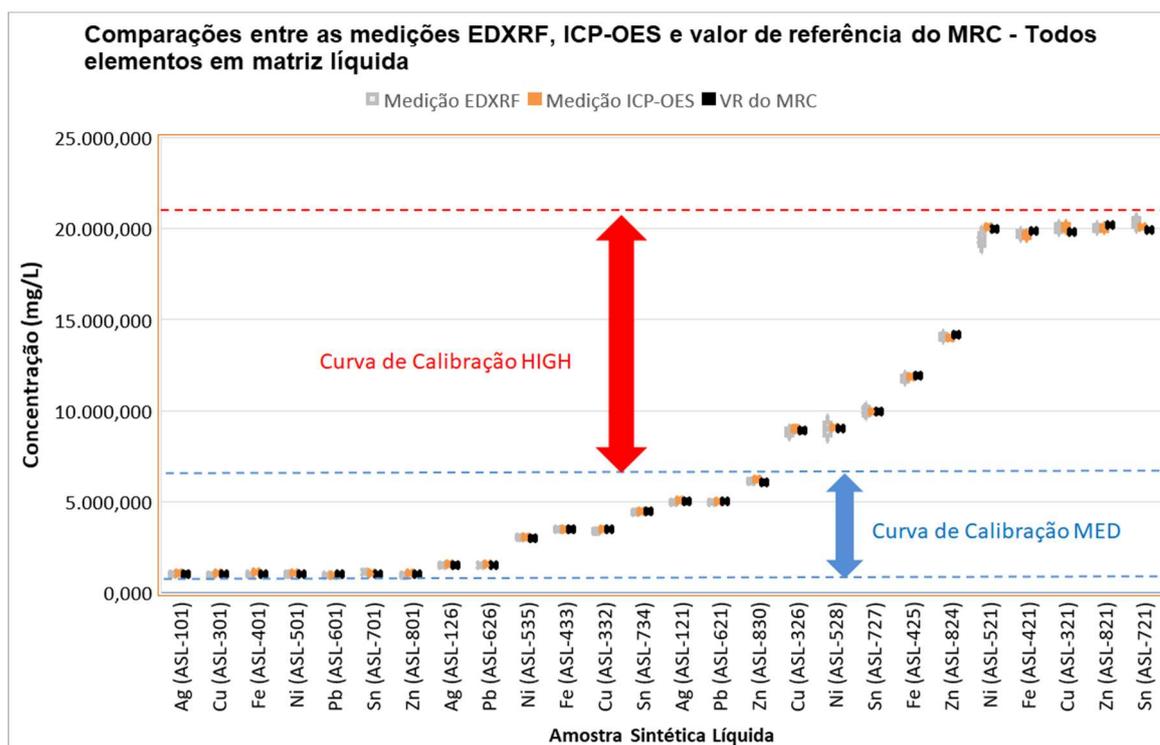


Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os resultados apresentados na Figura 37 e na Figura 38 não se observam diferenças visuais significativas entre os resultados de cada amostra. Para investigar se existe diferença significativa entre as médias do método EDXRF, as médias do método ICP-OES e as médias dos MRC preparados por pesagem em balança analítica (VR do MRC), foi realizado

um teste de hipótese com *One-Way* ANOVA, no software Minitab 17, para cada elemento químico em cada amostra. A Tabela 56 sumariza os resultados do teste de hipótese *One-Way* ANOVA para a primeira amostra, Ag (ASL-901), da Figura 37. O resultado do teste indicou que não há diferença significativa entre as médias para essa amostra porque o valor- $p = 0,158$  é maior que 0,05, aceitando-se a hipótese nula e concluindo que as médias obtidas pelos três métodos são iguais com um nível de confiança de 95 %.

Figura 38 – Comparação entre o método EDXRF, o método ICP-OES e os MRC preparados por pesagem em balança analítica, nas curvas MED<sub>liq</sub> e HI<sub>liq</sub>



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 56 – Teste de hipótese *One-Way* ANOVA para os três métodos usados para Ag na amostra ASL-901

Fonte	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática (MQR)	Valor- $p$
Método	2	324,6	162,3	0,158
Erro	6	382,7	63,8	-
Total	8	707,2	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram feitos testes de hipótese para alguns elementos em cada curva de calibração, na Figura 37 e na Figura 38. A Tabela 57 sumariza os resultados obtidos para essas amostras. Analisando os valores- $p$  pode-se verificar que todos os resultados foram maiores que o nível de

significância de 0,05 e, portanto, não há diferenças significativas entre as médias obtidas pelos três métodos em cada amostra analisada.

Tabela 57 – Testes de hipótese *One-Way* ANOVA para as curvas de calibração  $LOW_{liq}$ ,  $MED_{liq}$  e  $HI_{liq}$

Elemento	Curva de Calibração $LOW_{liq}$		Curva de Calibração $MED_{liq}$		Curva de Calibração $HI_{liq}$	
	Amostra	Valor- <i>p</i>	Amostra	Valor- <i>p</i>	Amostra	Valor- <i>p</i>
Ag	ASL-901	0,158	ASL-126	0,756	-	-
Au	ASL-902	0,161	-	-	-	-
Cu	ASL-901	0,289	ASL-332	0,371	ASL-326	0,656
Fe	ASL-401	0,473	ASL-433	0,652	ASL-425	0,630
Ni	ASL-505	0,566	ASL-535	0,902	ASL-528	0,979
Pb	ASL-901	0,148	ASL-626	0,769	-	-
Sn	ASL-704	0,911	ASL-734	0,547	ASL-727	0,992
Zn	ASL-901	0,445	ASL-830	0,187	ASL-824	0,677

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.3.5 Precisão de Medição do Método EDXRF para Matriz Líquida

A precisão foi determinada por meio da repetibilidade, sendo expressa pelo desvio padrão de repetibilidade ( $s_r$ ) e pelo desvio padrão relativo de repetibilidade ( $DPR_r$ ) [16-18]. A repetibilidade, do método EDXRF para matriz líquida, foi obtida com o mesmo procedimento de medição, o mesmo operador, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições climáticas, o mesmo local, o mesmo objeto, durante um curto período de tempo [16-18, 68]. Os valores dos  $s_r$ , com dez replicatas, e os valores calculados dos  $DPR_r$ , obtidos de acordo com a Equação 10, são apresentados na Tabela 58 para as curvas de calibração  $LOW_{liq}$ ,  $MED_{liq}$  e  $HI_{liq}$ . Somente foram medidas dez replicatas nessas concentrações que foram usadas para os cálculos de repetibilidade. Os critérios de aceitação da repetibilidade são descritos por AOAC [81] e especificados na Tabela 5. Todos os  $DPR_r$  estão dentro dos desvios aceitos, como se pode observar nos resultados apresentados na Tabela 58, portanto o método EDXRF está aprovado quanto à repetibilidade.

Tabela 58 – Cálculos de repetibilidade do método EDXRF para matriz líquida

(continua)

Elemento	$LOW_{liq}$	$MED_{liq}$	$HI_{liq}$
Ag	ASL-101	ASL-121	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,044	0,189	-
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0003	0,0019	-
$DPR_r$ (%)	0,7	1,0	-
Critério de Aceitação (%)	5,3	3,7	-

(continuação)

<b>Elemento</b>	<b>LOW<sub>liq</sub></b>	<b>MED<sub>liq</sub></b>	<b>HI<sub>liq</sub></b>
Au	ASL-201	-	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,113	-	-
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0013	-	-
DPR <sub>r</sub> (%)	1,2	-	-
Critério de Aceitação (%)	5,3	-	-
Cu	ASL-301	ASL-334	ASL-321
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,148	0,324	2,110
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0011	0,0106	0,0056
DPR <sub>r</sub> (%)	0,7	3,3	0,3
Critério de Aceitação (%)	5,3	3,7	2,7
Fe	ASL-401	ASL-431	ASL-421
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,125	0,613	2,066
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0014	0,0216	0,0089
DPR <sub>r</sub> (%)	1,1	3,5	0,4
Critério de Aceitação (%)	3,7	3,7	2,7
Ni	ASL-501	ASL-531	ASL-521
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,121	0,729	2,215
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0012	0,0038	0,0079
DPR <sub>r</sub> (%)	1,0	0,5	0,4
Critério de Aceitação (%)	3,7	3,7	2,7
Pb	ASL-601	ASL-621	-
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,150	0,660	-
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0010	0,0020	-
DPR <sub>r</sub> (%)	0,6	0,3	-
Critério de Aceitação (%)	3,7	3,7	-
Sn	ASL-701	ASL-732	ASL-721
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,062	0,322	1,333
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0008	0,0062	0,0060
DPR <sub>r</sub> (%)	1,3	1,9	0,4
Critério de Aceitação (%)	5,3	3,7	2,7

(conclusão)

Elemento	LOW <sub>liq</sub>	MED <sub>liq</sub>	HI <sub>liq</sub>
Zn	ASL-801	ASL-830	ASL-821
$\bar{x}$ (% <sub>m/m</sub> )	0,138	0,762	2,066
$s_r$ (% <sub>m/m</sub> )	0,0012	0,0035	0,0075
DPR <sub>r</sub> (%)	0,9	0,5	0,4
Critério de Aceitação (%)	3,7	3,7	2,7

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.2.4 Análises Espectrométricas das Amostras Sintéticas Líquidas com o Método EDXRF para Matriz Líquida e com o Método de Referência ICP-OES

As amostras sintéticas particuladas ASP-012, ASP-017 e ASP-023, que foram usadas nas medições da matriz particulada (Apêndice VI) transformaram-se em amostras sintéticas líquidas ASL-012, ASL-017 e ASL-023, através do processo de lixiviação e filtragem, conforme descrito na seção 4.9, e foram medidas com o método EDXRF para matriz líquida (Apêndice VII) para comparação de resultados de ambas as matrizes. Também são comparados os valores de ambas as matrizes com os valores obtidos pelo uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica (Tabela 10). Na Tabela 59 são apresentados os resultados das análises das três ASL com o método EDXRF em matriz líquida, sendo os cálculos de incerteza de medição efetuados conforme metodologia descrita na seção 5.2.2. O Apêndice VI apresenta os valores médios e as incertezas de medição calculadas para as amostras ASP-012, ASP-017 e ASP-023. Já o Apêndice VII mostra os cálculos dos valores medidos e suas incertezas de medição para as amostras ASL-012, ASL-017 e ASL-023.

Tabela 59 – Resultados das análises das amostras sintéticas líquidas

Amostra	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn
ASL-012	0,018 ± 0,002	0,052 ± 0,005	0,013 ± 0,002	-	0,005 ± 0,002
	(186 ± 21)	(528 ± 49)	(133 ± 24)		(50 ± 21)
	[2,39 ± 0,27]	[6,77 ± 0,63]	[1,71 ± 0,31]		[0,64 ± 0,27]
ASL-017	0,011 ± 0,002	-	0,011 ± 0,002	-	0,011 ± 0,002
	(108 ± 21)	-	(111 ± 24)		(117 ± 21)
	[1,38 ± 0,27]	-	[1,42 ± 0,30]		[1,49 ± 0,27]
ASL-023	0,005 ± 0,002	-	0,004 ± 0,002	0,010 ± 0,002	0,009 ± 0,002
	(51 ± 21)	-	(46 ± 24)	(103 ± 20)	(97 ± 21)
	[0,64 ± 0,26]	-	[0,57 ± 0,30]	[1,29 ± 0,25]	[1,21 ± 0,26]

Valores diretos são em %<sub>m/m</sub> no líquido, entre parênteses em mg/L, entre colchetes convertidos em %<sub>m/m</sub> da massa original da amostra particulada. Valores “-” são menores que os limites inferiores das faixas de trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 60 apresenta a comparação de resultados obtidos das três amostras oriundas de MRC, medidas com o uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica e com os métodos EDXRF para matriz particulada (Apêndice VI) e para matriz líquida (Apêndice VII).

Tabela 60 – Comparação de resultados do uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica com os métodos EDXRF em matriz particulada e em matriz líquida

Amostra	Método	Ag	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
ASP-012	Preparo por Pesagem	3,74 ± 0,01	2,52 ± 0,01	0,19 ± 0,01	7,50 ± 0,01	1,82 ± 0,01	-	0,76 ± 0,01
ASL-012	Matriz Líquida	-	2,39 ± 0,27	-	6,77 ± 0,63	1,71 ± 0,31	-	0,64 ± 0,27
ASP-012	Matriz Particulada	3,51 ± 0,20	2,48 ± 0,21	-	6,76 ± 0,67	1,84 ± 0,15	-	0,69 ± 0,20
ASP-017	Preparo por Pesagem	1,78 ± 0,01	1,48 ± 0,01	1,50 ± 0,01	1,59 ± 0,01	1,54 ± 0,01	-	1,63 ± 0,01
ASL-017	Matriz Líquida	-	1,38 ± 0,27	-	-	1,42 ± 0,30	-	1,49 ± 0,27
ASP-017	Matriz Particulada	1,85 ± 0,26	1,58 ± 0,19	1,64 ± 0,36	1,75 ± 0,12	1,71 ± 0,24	-	1,72 ± 0,20
ASP-023	Preparo por Pesagem	1,98 ± 0,01	0,74 ± 0,01	1,05 ± 0,01	0,50 ± 0,01	0,63 ± 0,01	1,49 ± 0,01	1,35 ± 0,01
ASL-023	Matriz Líquida	-	0,64 ± 0,26	-	-	0,57 ± 0,30	1,29 ± 0,25	1,21 ± 0,26
ASP-023	Matriz Particulada	1,81 ± 0,18	0,64 ± 0,17	1,03 ± 0,65	0,51 ± 0,10	0,66 ± 0,14	1,23 ± 0,16	1,35 ± 0,20

Todos os valores da tabela são convertidos em %<sub>m/m</sub> da massa original da amostra particulada para comparação de resultados. Valores assinalados com “-” são menores que os limites inferiores das faixas de trabalho.

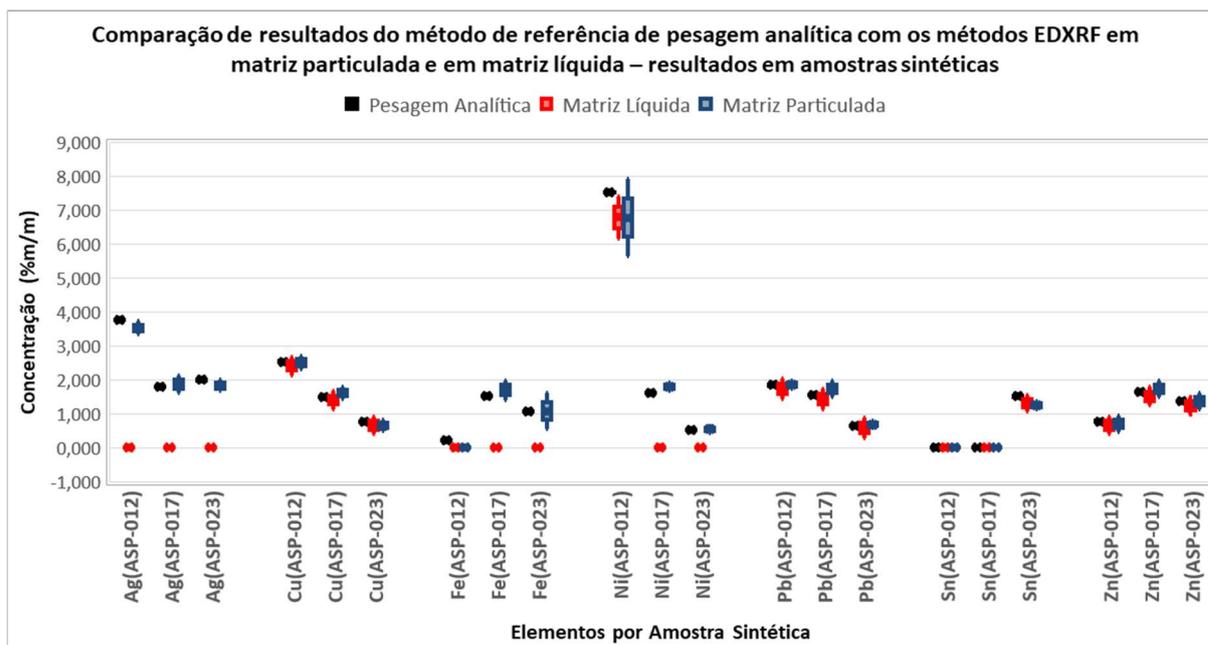
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 39 representa graficamente a comparação de resultados, feita entre o uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica com os métodos EDXRF em matriz particulada e em matriz líquida – resultados em amostras sintéticas.

Analisando os resultados de Ag, na Tabela 60 e na Figura 39, podemos observar que não ocorreu lixiviação em água régia e, portanto, a prata formou um composto (precipitado de cloreto de prata) que ficou retido no papel filtro durante a filtração. Por isso que na matriz líquida os resultados são menores que o LQ de Ag. Nas amostras particuladas (pó metálico), os valores obtidos de Ag pelo uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica e pelo método EDXRF para matriz particulada são próximos. Quanto aos resultados do Cu, Pb, Sn e Zn observa-se que os valores não possuem diferenças significativas entre os três métodos. No caso do Fe, verifica-se que os resultados em matriz líquida ficaram abaixo do limite inferior da faixa de trabalho e, portanto, não foram relatados. Nas amostras particuladas deveria ter no mínimo 2,8 %<sub>m/m</sub> de Fe para, após lixiviação, poder ficar acima do limite inferior da faixa de

trabalho do Fe em matriz líquida, que é 0,020 %<sub>m/m</sub>. O caso do Ni é semelhante, a amostra particulada deveria ter, no mínimo, 3,2 %<sub>m/m</sub> de Ni para poder, após lixiviação, ficar acima do limite inferior da faixa de trabalho do Ni em matriz líquida, ou seja, 0,025 %<sub>m/m</sub>. Por isso que a amostra ASP-012 apresenta resultados para o Ni na matriz líquida, mas as outras duas amostras não apresentam.

Figura 39 – Comparação entre os métodos EDXRF para matriz líquida e para matriz particulada, resultados em amostras sintéticas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando os resultados apresentados na Figura 39 não se observam diferenças visuais significativas entre os resultados de cada amostra. Portanto, para determinar que não existe diferença significativa entre as médias do método EDXRF para matriz particulada, do método EDXRF para matriz líquida e dos MRC preparados por pesagem em balança analítica, foi realizado um teste de hipótese com *One-Way* ANOVA, no software Minitab 17, para cada elemento químico em cada amostra. A Tabela 61 sumariza os resultados do teste de hipótese *One-Way* ANOVA para a primeira amostra da Figura 39, Cu (ASP-012). O resultado do teste foi que não há diferença significativa entre as médias para essa amostra porque o valor- $p = 0,585$  é maior que 0,05, aceitando-se a hipótese nula e concluindo que as médias obtidas pelos três métodos são iguais com um nível de confiança de 95 %. Foram feitos testes de hipótese para todas as amostras representadas na Figura 39. A Tabela 62 resume os resultados obtidos para essas amostras.

Analisando todos os resultados dos valores- $p$  (Tabela 62) pode-se verificar que eles foram maiores que o nível de significância de 0,05 e, portanto, não há diferenças significativas entre as médias, obtidas pelos três métodos, para cada amostra analisada.

Tabela 61 – Teste de hipótese *One-Way* ANOVA para os três métodos usados para Cu na amostra ASP-012

Fonte	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática (MQR)	Valor- <i>p</i>
Método	2	0,02790	0,01395	0,585
Erro	6	0,14252	0,02375	-
Total	8	0,17042	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 62 – Testes de hipótese *One-Way* ANOVA para as amostras ASP-012, ASP-017 e ASP-023

Elemento	Amostra	Valor- <i>p</i>	Amostra	Valor- <i>p</i>	Amostra	Valor- <i>p</i>
Ag		0,107*		0,650*		0,151*
Cu		0,585		0,309		0,587
Fe		-		0,332*		0,975*
Ni	ASP-012	0,376	ASP-017	0,059*	ASP-023	0,745*
Pb		0,417		0,202		0,646
Sn		-		0,424*		0,115
Zn		0,735		0,329		0,572

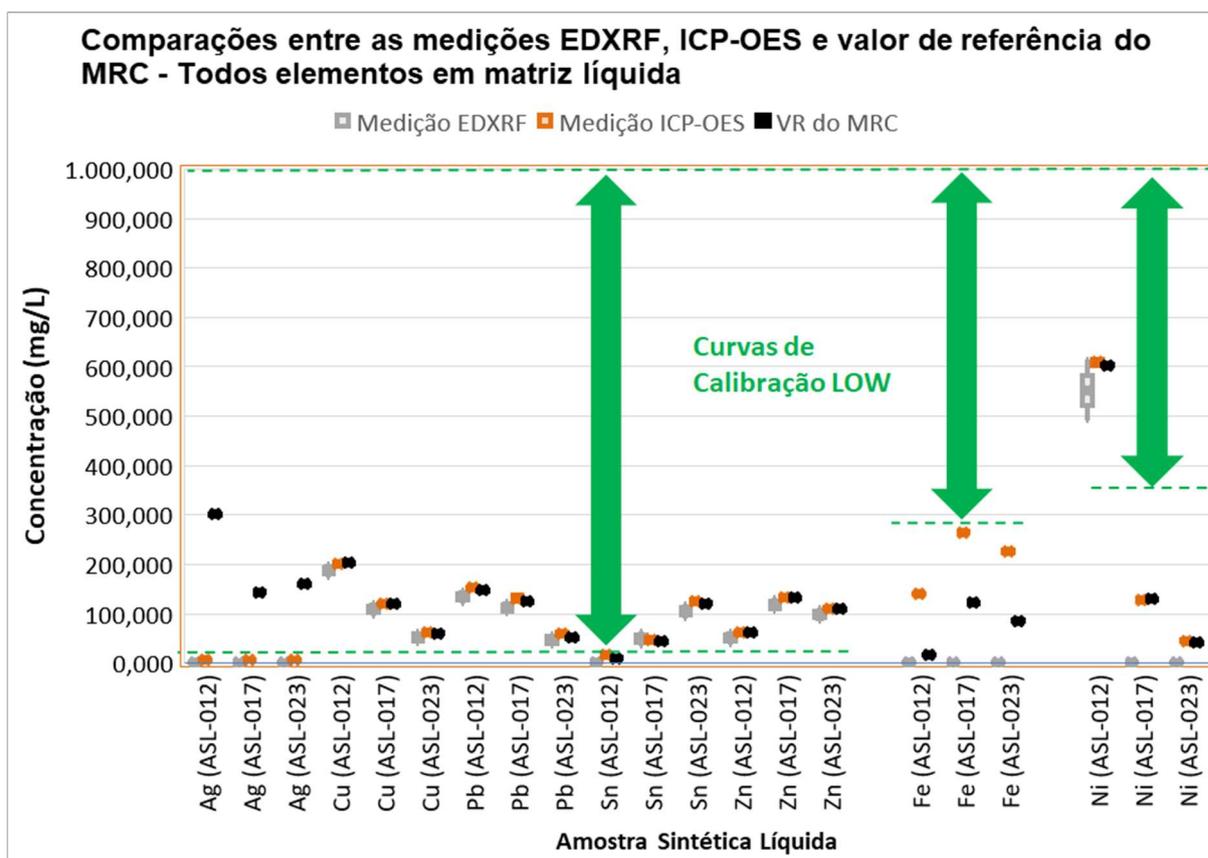
\*Valor-*p* obtido pela comparação entre matriz particulada e pesagem analítica. Nesses casos não foi possível medir com a matriz líquida por serem valores inferiores ao LQ desse método.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi realizada também uma comparação entre os valores medidos das amostras sintéticas líquidas (ASL-012, ASI-017 e ASL-023) com os métodos EDXRF para matriz líquida, ICP-OES e os MRC preparados por pesagem em balança analítica (VR do MRC). A Figura 40 apresenta os resultados para todos os elementos analisados nas três ASL.

Analisando os resultados apresentados na Figura 40 pode-se observar que a prata não lixiviou em água régia, porque os valores medidos de Ag por EDXRF e ICP-OES ficaram próximos de zero, apesar de na amostra particulada terem concentrações superiores aos LQ dos dois métodos, mas isso ocorreu porque a prata precipitou como AgCl e ficou retida no papel filtro durante a filtragem. Observou-se que na medição EDXRF do estanho, na amostra ASL-012, o valor ficou abaixo do LQ desse método. Nas medições EDXRF do ferro todas as medidas foram inferiores ao LQ desse elemento e, portanto, não é possível realizar uma comparação com os resultados dos outros métodos. Nas medições do níquel apenas a amostra ASL-012 apresentou resultados de medição acima do LQ desse elemento, nessa matriz líquida.

Figura 40 – Comparação entre o método EDXRF, o método ICP-OES e os MRC preparados por pesagem em balança analítica, na curva  $LOW_{liq}$



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Figura 40 que os valores medidos com o método EDXRF para matriz líquida são similares aos valores medidos com ICP-OES e parecem não ter diferenças visuais significativas com os resultados dos MRC preparados por pesagem em balança analítica (VR do MRC). Mas, para determinar que não existe diferença significativa entre as médias dos três métodos foi realizado, para cada elemento químico em cada amostra, um teste de hipótese com *One-Way* ANOVA, utilizando o software Minitab 17. A Tabela 63 apresenta de forma resumida os resultados do teste de hipótese *One-Way* ANOVA para o Cu (ASL-012) da Figura 40. O resultado do teste foi que não há diferença significativa entre as médias para essa amostra porque o valor- $p = 0,094$  é maior que 0,05, aceitando-se a hipótese nula e concluindo que as médias, obtidas pelos três métodos, são iguais com um nível de confiança de 95 %.

Foram feitos testes de hipótese para todos os elementos que foram medidos acima do LQ do método EDXRF na matriz líquida, na curva de calibração  $LOW_{liq}$ . A Tabela 64 resume os resultados obtidos para essas amostras. Pode-se observar que todos os resultados dos valores- $p$ , na Tabela 64, foram maiores que o nível de significância de 0,05 e, portanto, não há diferenças significativas entre as médias, obtidas pelos três métodos, para cada amostra analisada.

Tabela 63 – Teste de hipótese *One-Way* ANOVA para os três métodos usados para Cu na amostra ASL-012

Fonte	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática (MQR)	Valor- <i>p</i>
Método	2	454,30	227,15	0,094
Erro	6	379,20	63,21	-
Total	8	833,50		-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 64 – Testes de hipótese *One-Way* ANOVA para a curva de calibração  $LOW_{liq}$

Elemento	Curva de Calibração $LOW_{liq}$					
	Amostra	Valor- <i>p</i>	Amostra	Valor- <i>p</i>	Amostra	Valor- <i>p</i>
Ag	ASL-012	-	ASL-017	-	ASL-023	-
Cu	ASL-012	0,094	ASL-017	0,235	ASL-023	0,342
Fe	ASL-012	-	ASL-017	-	ASL-023	-
Ni	ASL-012	0,184	ASL-017	-	ASL-023	-
Pb	ASL-012	0,079	ASL-017	0,080	ASL-023	0,168
Sn	ASL-012	-	ASL-017	0,712	ASL-023	0,076
Zn	ASL-012	0,271	ASL-017	0,120	ASL-023	0,176

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.5 Análises Espectrométricas das Amostras Reais das PCI de LED com o Método EDXRF para Matriz Líquida e com o Método de Referência ICP-OES

As ARL, descritas na seção 4.9 desse trabalho, foram medidas cinco vezes com o método de medição detalhado na seção 4.7 (Apêndice VIII). Na Tabela 65 são apresentados os resultados das análises das quinze amostras, compostas de cinco fabricantes e três amostras de cada fabricante, sendo os cálculos de incerteza de medição efetuados conforme metodologia descrita na seção 5.2.2 (Apêndice VIII). Na Tabela 66 os resultados das análises apresentados são agrupados por fabricante. Tanto na Tabela 65 quanto na Tabela 66, os resultados são corrigidos pelas curvas de calibração e as incertezas de medição são apresentadas arredondadas com um ou dois algarismos significativos, e cada valor médio é compatibilizado com o mesmo número de casas decimais da incerteza de medição [20]. As planilhas de medições das quinze amostras reais líquidas e os cálculos de suas respectivas incertezas de medição estão no Apêndice VIII.

Tabela 65 – Resultados das análises individuais das amostras reais com o método EDXRF para matriz líquida

(continua)

Amostra	Cu	Fe	Pb	Sn	Zn
ARL-01 (Fab. A)	0,059 ± 0,002 (600 ± 23) [9,42 ± 0,36]	-	-	0,053 ± 0,002 (535 ± 23) [8,40 ± 0,36]	0,007 ± 0,002 (67 ± 22) [1,06 ± 0,34]
ARL-02 (Fab. A)	0,093 ± 0,002 (949 ± 21) [12,50 ± 0,28]	-	-	0,072 ± 0,002 (732 ± 20) [9,64 ± 0,27]	0,008 ± 0,002 (77 ± 22) [1,02 ± 0,28]
ARL-03 (Fab. A)	0,081 ± 0,002 (830 ± 22) [10,79 ± 0,28]	-	-	0,071 ± 0,002 (723 ± 25) [9,40 ± 0,32]	0,010 ± 0,002 (98 ± 29) [1,28 ± 0,22]
ARL-04 (Fab. B)	0,045 ± 0,002 (447 ± 22) [14,89 ± 0,73]	-	-	0,057 ± 0,002 (568 ± 25) [18,92 ± 0,83]	-
ARL-05 (Fab. B)	0,092 ± 0,002 (942 ± 21) [13,90 ± 0,31]	0,039 ± 0,006 (399 ± 58) [5,89 ± 0,85]	-	0,136 ± 0,012 (1393 ± 125) [20,6 ± 1,8]	-
ARL-06 (Fab. B)	0,062 ± 0,002 (628 ± 22) [11,81 ± 0,41]	-	-	0,109 ± 0,012 (1106 ± 123) [20,8 ± 2,3]	-
ARL-07 (Fab. C)	0,105 ± 0,008 (1071 ± 85) [15,6 ± 1,2]	-	0,047 ± 0,002 (479 ± 24) [6,96 ± 0,35]	0,050 ± 0,002 (514 ± 21) [7,47 ± 0,30]	-
ARL-08 (Fab. C)	0,144 ± 0,009 (1488 ± 88) [18,5 ± 1,1]	-	0,059 ± 0,002 (604 ± 24) [7,52 ± 0,30]	0,063 ± 0,002 (646 ± 20) [8,04 ± 0,25]	-
ARL-09 (Fab. C)	0,129 ± 0,009 (1334 ± 89) [18,7 ± 1,2]	-	0,051 ± 0,002 (530 ± 24) [7,44 ± 0,34]	0,052 ± 0,002 (532 ± 20) [7,47 ± 0,22]	-
ARL-10 (Fab. D)	0,047 ± 0,002 (463 ± 21) [12,61 ± 0,57]	-	-	0,026 ± 0,002 (256 ± 21) [6,97 ± 0,56]	-
ARL-11 (Fab. D)	0,046 ± 0,004 (469 ± 39) [7,40 ± 0,61]	-	-	0,055 ± 0,002 (561 ± 21) [8,85 ± 0,34]	-
ARL-12 (Fab. D)	0,049 ± 0,002 (502 ± 21) [8,77 ± 0,37]	-	-	0,054 ± 0,002 (558 ± 20) [9,75 ± 0,35]	-
ARL-13 (Fab. E)	0,050 ± 0,003 (505 ± 26) [12,10 ± 0,61]	0,029 ± 0,006 (295 ± 59) [7,1 ± 1,4]	-	0,067 ± 0,002 (675 ± 21) [16,17 ± 0,50]	-

(conclusão)

Amostra	Cu	Fe	Pb	Sn	Zn
ARL-14 (Fab. E)	0,024 ± 0,002 (243 ± 21) [8,99 ± 0,76]	-	-	0,034 ± 0,002 (337 ± 20) [12,46 ± 0,73]	-
ARL-15 (Fab. E)	0,036 ± 0,002 (359 ± 21) [9,54 ± 0,55]	-	-	0,051 ± 0,002 (509 ± 21) [13,51 ± 0,57]	-

Valores diretos são em %<sub>m/m</sub> no líquido, entre parênteses em mg/L, entre colchetes convertidos em %<sub>m/m</sub> da massa original da amostra particulada. Valores “-” são menores que os limites inferiores das faixas de trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 66 – Resultados, agrupados por fabricante, das análises das amostras reais com o método EDXRF para matriz líquida

Fabricante	Cu	Pb	Sn	Zn
A	0,078 ± 0,004 (793 ± 38) [10,90 ± 0,53]	-	0,065 ± 0,004 (663 ± 39) [9,15 ± 0,55]	0,008 ± 0,004 (81 ± 38) [1,12 ± 0,53]
B	0,066 ± 0,004 (672 ± 37) [13,53 ± 0,89]	-	0,101 ± 0,017 (1022 ± 177) [20,1 ± 3,1]	-
C	0,126 ± 0,015 (1298 ± 151) [17,6 ± 2,1]	0,052 ± 0,004 (538 ± 42) [7,30 ± 0,57]	0,055 ± 0,003 (564 ± 36) [7,66 ± 0,49]	-
D	0,047 ± 0,004 (478 ± 38) [9,59 ± 0,92]	-	0,045 ± 0,004 (458 ± 36) [8,52 ± 0,74]	-
E	0,037 ± 0,004 (369 ± 39) [10,2 ± 1,1]	-	0,050 ± 0,004 (507 ± 36) [14,0 ± 1,0]	-

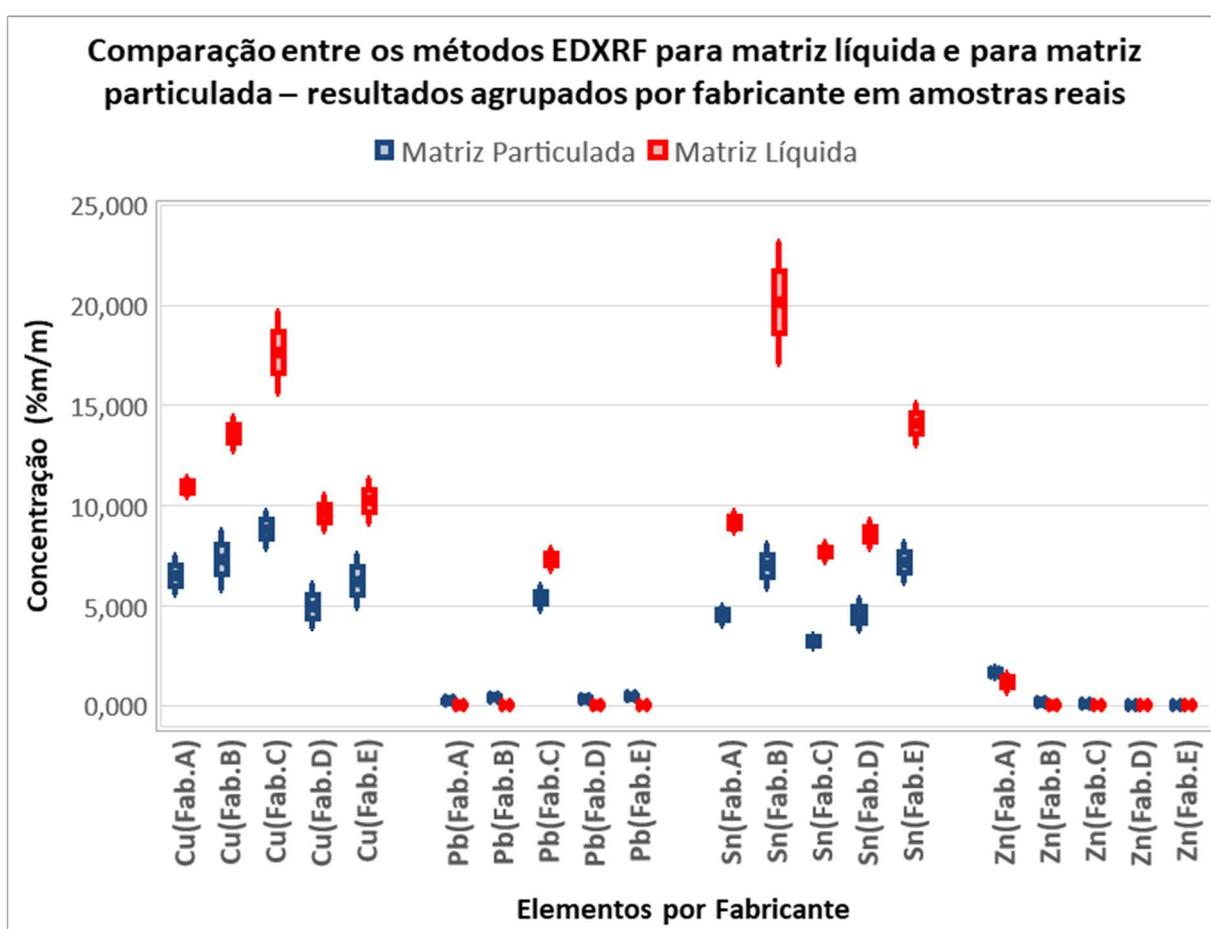
Valores diretos são em %<sub>m/m</sub> no líquido, entre parênteses em mg/L, entre colchetes convertidos em %<sub>m/m</sub> da massa original da amostra particulada. Valores “-” são menores que os limites inferiores das faixas de trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que os valores medidos em diversas amostras (Tabela 65), principalmente para os elementos Ag, Au, Fe, Ni, Pb e Zn, foram menores que os limites inferiores das faixas de trabalho, listados na Tabela 54, e, portanto, não foram relatados seus resultados, assim como ocorreu com os resultados em matriz particulada (Tabela 33). Pode-se observar também que os resultados das amostras individuais, do mesmo fabricante, são coerentes e apresentam resultados próximos. O Zn, por exemplo, aparece nas três amostras do fabricante A e não aparece nos resultados de nenhuma outra amostra individual, assim como o Pb que aparece nas três amostras do fabricante C e não aparece em nenhuma outra amostra individual. Inclusive, comparando com os resultados obtidos na matriz particulada, Tabela 33, observamos que o Zn

é relatado numa concentração maior nas amostras do fabricante A e nas demais é muito próximo de zero ou menor que LQ, e o Pb é relatado com valores maiores nas amostras do fabricante C e com valores próximos de zero nas demais amostras em matriz particulada. Com relação à Ag e Ni nota-se que todas as amostras em matriz líquida resultaram em valores menores que o limite inferior da faixa de trabalho (Tabela 54). Na matriz particulada os valores de Ag e Ni foram menores que LQ ou muito próximos de zero (Tabela 33). A Figura 41 apresenta uma comparação gráfica entre os resultados agrupados por fabricante, em amostras reais, do método EDXRF em matriz líquida – resultados apresentados na Tabela 66 – e do método EDXRF em matriz particulada – resultados mostrados na Tabela 34.

Figura 41 – Comparação entre os métodos EDXRF para matriz líquida e para matriz particulada – resultados em amostras reais agrupados por fabricante



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outra observação refere-se aos resultados do Cu, Pb e Sn, nota-se que todos resultados medidos em matriz líquida são maiores que os valores medidos em matriz particulada. A causa disso é que as amostras particuladas (utilizadas nessa tese) são partículas grandes, cerca de 1 mm, em relação ao diâmetro de 10 mm da janela de medição do espectrômetro EDXRF e, portanto, podem ocorrer grandes erros nas medições, erros em função da natureza da amostra e não do método. Inclusive, como citado na seção 4.8, as medições em matriz particulada do Sn 840  $\mu\text{m}$  P.A. resultaram em valores inferiores ao medido com o uso dos MRC preparados por

pesagem em balança analítica, e com grande variação nas medições, tornando-as medições qualitativas. Então comprou-se um padrão Sn 44  $\mu\text{m}$  P.A. e as medições foram quantitativas. Inclusive o método em matriz particulada foi aprovado nesse trabalho, mas com o uso de partículas menores, inferiores a 150  $\mu\text{m}$ . Beckhoff [15] cita que o tamanho ideal seria inferior a 50  $\mu\text{m}$  para matriz particulada. Porém nesse trabalho pode-se observar que partículas menores que 150  $\mu\text{m}$  resultam em resultados confiáveis para o EDXRF. O ideal seria conseguir moer as PCI com granulometria menor que 150  $\mu\text{m}$ , mas isso não foi possível devido ao tipo de moinho utilizado e as características físicas e mecânicas das PCI.

Nos resultados apresentados na Figura 41, aparentemente se observam diferenças visuais significativas entre os resultados de cada amostra e, portanto, foi realizado um teste de hipótese com *One-Way* ANOVA, no software Minitab 17, para cada elemento químico, em cada amostra, para determinar se existe ou não diferença significativa entre as médias do método EDXRF para matriz particulada e do método EDXRF para matriz líquida. A Tabela 67 apresenta os resultados do teste de hipótese *One-Way* ANOVA para a medição do Cu do fabricante A (Fab.A), conforme Figura 41.

Tabela 67 – Teste de hipótese *One-Way* ANOVA para os três métodos usados na medição do Cu do Fabricante A nas amostras reais

Fonte	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática (MQR)	Valor- <i>p</i>
Método	1	29,022	29,022	0,002
Erro	4	2,336	0,584	-
Total	5	31,358	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

O resultado do teste foi que há diferença significativa entre as médias para essa amostra porque o valor-*p* = 0,002 é menor que 0,05, rejeitando-se a hipótese nula e concluindo que as médias, obtidas pelos dois métodos, não são iguais com um nível de confiança de 95 %.

Também foram feitos testes de hipótese para todas as amostras, representadas na Figura 41, que tinham concentrações do elemento superiores ao LQ das duas matrizes. A Tabela 68 sumariza os resultados obtidos para essas amostras. Analisando todos os resultados dos valores-*p* pode-se verificar que quase todos eles foram menores que o nível de significância de 0,05 e, portanto, há diferenças significativas entre as médias, obtidas pelos dois métodos, para essas amostras. Exceção foi o Zn para o fabricante A (Fab.A), nesse caso o valor-*p* de 0,136 é maior que 0,05 e não há diferenças significativas entre as médias. Esses testes de hipótese confirmam a impressão visual, apresentada no gráfico da Figura 41, de que a grande maioria dos resultados possuem diferenças significativas.

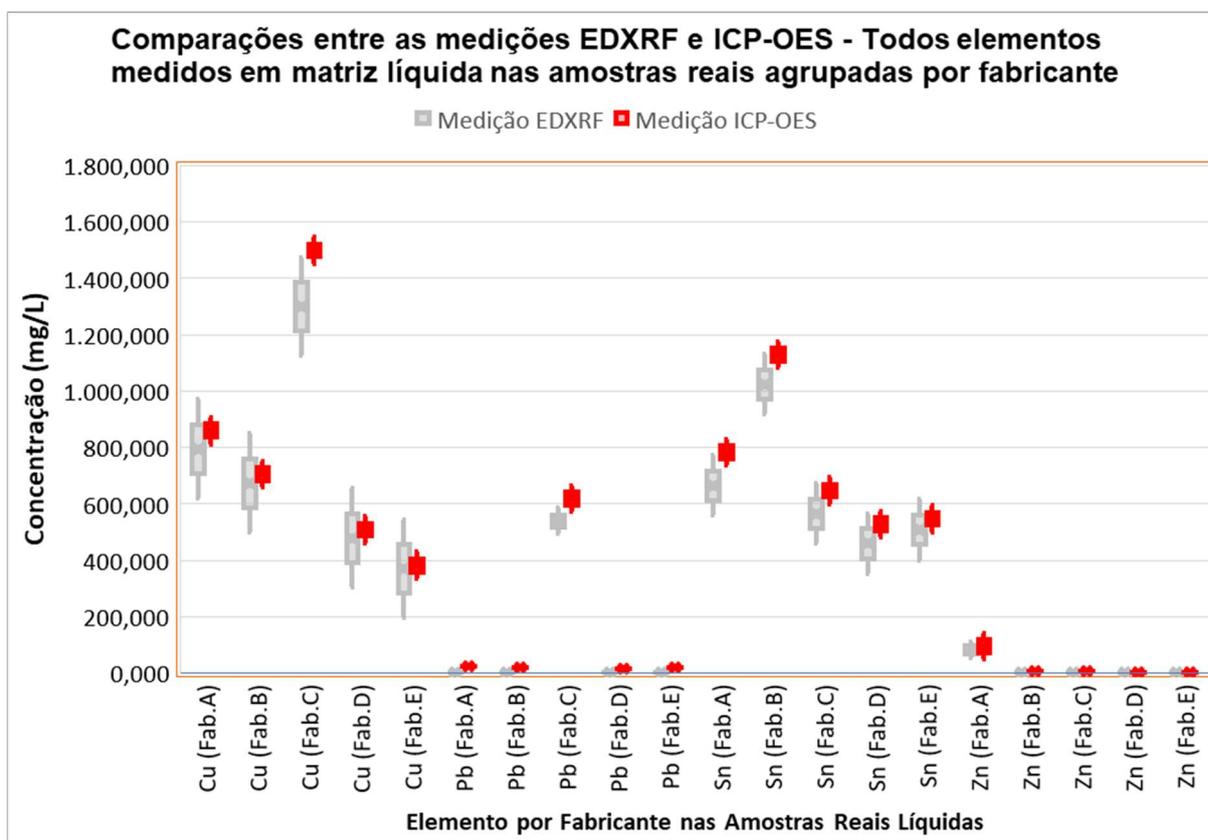
Tabela 68 – Testes de hipótese *One-Way* ANOVA para as amostras reais agrupadas por fabricante

Elemento	Amostra	Valor-p	Elemento	Amostra	Valor-p
Cu	Fab.A	0,002	Sn	Fab.A	0,000
	Fab.B	0,003		Fab.B	0,002
	Fab.C	0,003		Fab.C	0,000
	Fab.D	0,003		Fab.D	0,002
	Fab.E	0,012		Fab.E	0,001
Pb	Fab.C	0,010	Zn	Fab.A	0,136

Fonte: Elaborado pelo autor.

Finalizando, foi feita uma comparação entre os valores medidos das amostras reais líquidas (ARL-001 até ARL-015) com os métodos EDXRF para matriz líquida e ICP-OES. A Figura 42 apresenta os resultados do Cu e Sn para todos os fabricantes, o resultado do Pb para o fabricante C e o resultado do Zn para o fabricante A, conforme dados já apresentados na Tabela 68.

Figura 42 – Comparação entre o método EDXRF e o método ICP-OES nas medições em amostras reais agrupadas por fabricante



Fonte: Elaborado pelo autor.

Aparentemente, na Figura 42 não se observam diferenças visuais significativas entre os valores medidos com o método EDXRF e o método ICP-OES, nas amostras reais líquidas. Portanto, foi realizado um teste de hipótese com *One-Way* ANOVA, no software Minitab 17, para cada elemento químico em cada amostra, para determinar se existe, ou não, diferença significativa entre as médias dos dois métodos. A Tabela 69 apresenta de forma resumida os resultados do teste de hipótese *One-Way* ANOVA para o Cu do fabricante A (Figura 42). O resultado do teste foi que não há diferença significativa entre as médias para essa amostra porque o valor- $p = 0,566$  é maior que 0,05, aceitando-se a hipótese nula e concluindo que as médias, obtidas pelos dois métodos, são iguais com um nível de confiança de 95 %.

Foram feitos testes de hipótese para todos os elementos que foram medidos acima do LQ do método EDXRF na matriz líquida. A Tabela 70 resume os resultados obtidos para essas amostras.

Tabela 69 – Teste de hipótese *One-Way* ANOVA para os dois métodos usados na medição do Cu nas amostras reais líquidas do fabricante A

Fonte	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática (MQR)	Valor- $p$
Método	1,0	6365	6365	0,566
Erro	4,0	65282	16321	-
Total	5,0	71647	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 70 – Testes de hipótese *One-Way* ANOVA para as amostras reais líquidas agrupadas por fabricante

Elemento	Amostra	Valor- $p$	Elemento	Amostra	Valor- $p$
Cu	Fab.A	0,566	Sn	Fab.A	0,153
	Fab.B	0,776		Fab.B	0,190
	Fab.C	0,130		Fab.C	0,292
	Fab.D	0,792		Fab.D	0,367
	Fab.E	0,918		Fab.E	0,594
Pb	Fab.C	0,099	Zn	Fab.A	0,701

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os resultados dos valores- $p$ , na Tabela 70, pode-se verificar que todos os resultados foram maiores que o nível de significância de 0,05 e, portanto, não há diferenças significativas entre as médias, obtidas pelos dois métodos, para cada amostra analisada.

## 6 CONCLUSÕES

Esta tese apresentou o desenvolvimento de duas metodologias analíticas para determinação de elementos químicos em resíduos eletroeletrônicos. O objetivo geral, de desenvolver e validar os dois métodos analíticos quantitativos para análise de metais em resíduos eletroeletrônicos, usando o espectrômetro portátil EDXRF, foi atingido. Embora as incertezas de medição e os limites de quantificação desses métodos EDXRF sejam maiores do que os obtidos com equipamentos tradicionais, ainda assim estes métodos são compatíveis com as variações / heterogeneidade dos resíduos eletroeletrônicos. Portanto, isso possibilitará que o setor econômico associado à reciclagem de materiais possa utilizar esses novos métodos portáteis, mais baratos e mais rápidos, para caracterizar o resíduo, avaliar as etapas de reciclagem, quantificar os metais de base e preciosos e/ou verificar a eficiência dos processos de reciclagem. Esta tese também consolidou informações sobre normas e pesquisas relacionadas com o uso de fluorescência de raios X para análise de elementos químicos, que podem auxiliar as pesquisas de outros profissionais interessados no assunto.

Durante a realização deste trabalho, constatou-se que o espectrômetro portátil EDXRF não é linear em toda sua faixa de medição, sendo necessário determinar curvas de calibração por faixa de concentração de cada elemento, para manter a exatidão nos resultados, tanto na matriz particulada quanto na líquida. Foram determinados todos os parâmetros de configuração do equipamento para a análise dos metais base (Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn) e metais preciosos (Ag e Au), sendo atingido este objetivo específico.

Quanto ao objetivo de calcular as curvas de calibração para cada metal analisado, ele foi atendido através da elaboração de duas a três curvas de calibração, para cada elemento, para que as linearidades, nas matrizes particuladas e líquidas, apresentassem  $R^2$  maiores que 0,98 e incertezas relativas menores que 20 %, qualificando os resultados como quantitativos. Enfatiza-se que o uso das curvas de calibração calculadas pode evitar erros de até 50 % nos resultados das medições. Uma grande vantagem desses métodos refere-se à frequência de elaboração das curvas de calibração, pois não é necessário fazê-las com uma periodicidade reduzida. No caso da matriz líquida, essa é uma grande vantagem desse método em relação aos métodos de referência de espectrometria ótica (OES) que sugerem que as calibrações sejam feitas a cada lote de análise de amostras ou diariamente.

Para o atendimento a outro objetivo específico, foram calculados os seguintes parâmetros de validação dos métodos analíticos: seletividade; LD e LQ; FT e linearidade da curva de calibração; veracidade de medição, através do uso de materiais de referência certificados e/ou comparação com método de referência; e precisão de medição, através da repetibilidade. Foram utilizadas ferramentas estatísticas para a avaliação destes parâmetros para os diferentes elementos, matrizes e metodologia usadas. Alguns cálculos desses parâmetros precisam do valor calculado da incerteza de medição e, portanto, foi necessário elaborar planilhas de cálculos de incerteza de medição. Observou-se nessas planilhas que a incerteza de medição para cada elemento químico, em cada matriz e em cada curva de calibração, apresentou uma ampla faixa de variação, principalmente devido à incerteza da curva de calibração e da variabilidade da amostra (homogeneidade). Portanto, conclui-se que não é possível ter um valor

único de incerteza de medição, para cada elemento, em cada matriz. Então, tanto os resultados corrigidos, aplicando as curvas de calibração, quanto as incertezas de medição, referentes a cada resultado, não podem ser obtidos diretamente na tela do espectrômetro portátil, mas apenas com o uso das planilhas de cálculos.

A validação do método em amostras sintéticas particuladas foi obtida através da comparação entre os valores medidos com o método EDXRF e os valores obtidos com o uso dos MRC preparados por pesagem em balança analítica, que indicou que não há diferenças significativas entre eles, comprovado com os testes de hipótese *One-Way* ANOVA para os elementos Ag, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn nas curvas de calibração LOW, MED e HI.

Já a validação do método em amostras sintéticas líquidas foi obtida através da comparação de resultados entre os métodos EDXRF e ICP-OES, que mostrou que não há diferenças significativas entre eles, conforme resultados dos testes *One-Way* ANOVA para os elementos Ag, Au, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn e Zn nas curvas de calibração  $LOW_{liq}$ ,  $MED_{liq}$  e  $HI_{liq}$ . Esses testes comprovam a exatidão das medições em matriz particulada e em matriz líquida, feitas com o espectrômetro portátil EDXRF.

Outra validação do método foi realizada em amostras reais particuladas através da comparação dos resultados das medições feitas em amostras moídas de PCI (rota particulada) e após lixiviação com a rota líquida. Nessa validação identificou-se que os elementos detectados em todas as quinze amostras particuladas também são detectados nas quinze amostras líquidas. Porém, existe uma diferença significativa de resultados, comprovada com testes de hipótese ANOVA. Essas diferenças de resultados são provenientes do tamanho das amostras particuladas. As partículas amostradas são grandes, cerca de 1 mm, em relação ao diâmetro de 10 mm da janela de medição do espectrômetro EDXRF e, portanto, isso causa grandes variações nas medições, que são oriundas da natureza da amostra e não do método. Isso pode ser melhorado com o desenvolvimento de métodos de cominuição que consigam particular o material das PCI em tamanho de grão inferior a 150  $\mu m$ .

A última validação do método EDXRF foi feita com as amostras reais líquidas que comparou os resultados de medição, obtidos com métodos EDXRF e ICP-OES, de quinze amostras reais líquidas. Nessa comparação feita com ANOVA, não foram observadas diferenças significativas entre todos os resultados dos elementos detectados nas amostras.

Finalizando, conclui-se que a utilização desse espectrômetro portátil, do tipo EDXRF, utilizando métodos validados para matrizes particuladas e líquidas, é inovadora e abre novos campos de utilização para esse instrumento portátil.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A principal sugestão para trabalhos futuros, baseada no desenvolvimento deste trabalho, é desenvolver métodos de cominuição que transformem o material sólido em material particulado com tamanho de partícula inferior a 150  $\mu\text{m}$ . Isso possibilitaria uma redução da incerteza de medição no método particulado e um aumento do grau de concordância dos resultados do método EDXRF para matriz particulada, do método EDXRF para matriz líquida e do método de referência ICP-OES.

Outra sugestão é realizar o desenvolvimento de um programa de computador que possa extrair os dados armazenados das medições e automaticamente aplicar as curvas de calibração LOW, MED ou HI, de acordo com a concentração medida em cada elemento. Esse software também já executaria os cálculos de incerteza de medição e apresentaria os resultados das medições com a média, a incerteza de medição, os graus de liberdade efetivos e o fator de abrangência, calculados para cada elemento.

Ressalta-se que o desenvolvimento e a validação das duas metodologias analíticas do EDXRF, matriz particulada e matriz líquida, podem ser futuramente usados como referência para o estudo de outros métodos não normalizados em matrizes semelhantes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ONGONDO, F.O.; WILLIAMS, I.D.; CHERRETT, T.J. How are WEEE doing? A Global Review of the Management of Electrical and Electronic Wastes. **Waste Management**. Vol. 31, p. 714-730, 2011.
- [2] HAMERSKI, F. **Emprego de processamento mecânico na concentração de cobre a partir de placas de circuito impresso**. 108 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2018.
- [3] WIDMER, R.; OSWALD-KRAPF, H.; SINHA-KHETRIWAL, D.; SCHNELLMANN, M.; BÖNI, H. Global perspectives on e-waste. **Environmental Impact Assessment Review**. Vol. 25, p. 436-458, 2005.
- [4] DIAS, P.; MACHADO, A.; HUDA, N.; BERNARDES, A. M. Waste electric and electronic equipment (WEEE) management: A study on the Brazilian recycling routes. **Journal of Cleaner Production**. Vol. 174, p. 7-16, 2018.
- [5] DALRYMPLE, I.; WRIGHT, N.; KELLNER, R.; BAINS, N.; GERAGHTY, K.; GOOSEY, M.; LIGHTFOOT, L. An integrated approach to electronic waste (WEEE) recycling. **Circuit World**. Vol. 33 No. 2, p. 52-58, 2007.
- [6] CUCCHIELLA, F.; D'ADAMO, I.; LENNY KOH, S.C.; ROSA, P. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Vol. 51, p. 263-272, 2015.
- [7] FORTI, V.; BALDÉ, C. P.; KUEHR, R.; BEL, G. **The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows, and the circular economy potential**. Bonn/Geneva/Rotterdam: United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) and International Telecommunication Union (ITU), 2020.
- [8] HADI, P.; XU, M.; LIN, C. S. K.; HUI, C.; MCKAY, G. Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 283, p. 234-243, 2015.
- [9] KASPER, A. C.; BERSELLI, G. B. T.; FREITAS, B. D.; TENÓRIO, J. A. S.; BERNARDES A. M.; VEIT H. M. Printed wiring boards for mobile phones: characterization and recycling of copper. **Waste Management**. Vol. 31, p. 2536-2545, 2011.
- [10] CENCI, M. P.; DAL BERTO, F. C.; CAMARGO, P. S. S.; VEIT H. M. Separation and concentration of valuable and critical materials from wasted LEDs by physical processes. **Waste Management**. Vol. 120, p. 136-145, 2021.
- [11] VEIT, H. M. **Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso**. 101 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2005.
- [12] PETTER, P. M. H. **Avaliação da eficiência da lixiviação de metais preciosos das placas de circuito impresso com utilização de lixiviantes alternativos ao cianeto**. 76 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2012.

[13] SYED, S. A green technology for recovery of gold from non-metallic secondary sources. **Hydrometallurgy**. Vol. 82, p. 48-53, 2006.

[14] KORF, N.; LØVIK, A. N.; FIGI, R.; SCHREINER, C.; KUNTZ, C.; MÄHLITZ, P. M.; RÖSSLEIN, M.; WÄGER, P.; ROTTER, V. S. Multi-element chemical analysis of printed circuit boards – challenges and pitfalls. **Waste Management**. Vol. 92, p. 124-136, 2019.

[15] BECKHOFF, B.; KANNGIEFER, B.; LANGHOFF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H. (Eds) **Handbook of practical X-ray fluorescence analysis**. Berlin: Springer, 2006. Livro eletrônico.

[16] KRUMMENAUER, A. **Desenvolvimento e Validação de Metodologia Analítica para Análise de Aços por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF)**. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2017.

[17] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **DOQ-CGCRE-08 – Rev. 09**: orientação sobre validação de métodos analíticos. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2020. Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8\\_09.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_09.pdf)>. Acesso em: 15 dez. 2021.

[18] MAGNUSSON, B.; ÖRNEMARK, U. (Eds.) **Eurachem Guide: the fitness for purpose of analytical methods – a laboratory guide to method validation and related topics**. 2. ed., 2014. Disponível em: <<https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/mv>>. Acesso em: 16 dez. 2021.

[19] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Avaliação de Dados de Medição**: guia para a expressão de incerteza de medição (GUM 2008). Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2012.

[20] ELLISON, S. L. R.; WILLIAMS, A. (Eds.) **Eurachem / CITAC Guide CG 4: quantifying uncertainty in analytical measurement (QUAM:2012.P1)**. 3. ed., 2012. Disponível em: <<https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/quam>>. Acesso em: 16 dez. 2021.

[21] INSPER. **Precisamos falar sobre a abertura comercial do Brasil**. Disponível em: <<https://www.insper.edu.br/conhecimento/conjuntura-economica/abertura-comercial-brasil-produtividade/>>. Acesso em: 20 dez. 2021.

[22] IPEA. **O Plano Real e Outras Experiências Internacionais de Estabilização**. Brasília: IPA/CEPAL, 1997.

[23] CNI. **A indústria elétrica e eletrônica impulsionando a economia verde e a sustentabilidade**. Brasília: CNI, 2017.

- [24] E-COMMERCE BRASIL. **Com um ano de pandemia, venda *online* de eletrônicos aumenta 600 % no Brasil**. Disponível em: <<https://www.ecommercebrasil.com.br/noticias/venda-online-eletronicos-aumenta-brasil-coronavirus/>>. Acesso em: 20 dez. 2021.
- [25] HAYES, P. **Process Principles in Minerals and Materials Production**. 4. Ed. Sherwood, Queensland: Hayes Publishing Co., 2021. Livro eletrônico.
- [26] CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 158, p. 228-256, 2008.
- [27] TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, Vol. 25, p. 28-37, 2012.
- [28] YAMANE, L.; MORAES, V.; ESPINOSA, D.; TENÓRIO, J. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. **Waste Management**. Vol. 31, p. 2553-2558, 2011.
- [29] PETTER, P. M. H.; VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. **Waste Management**. Vol. 34, p. 475-482, 2014.
- [30] MARQUES, J. R. **Otimização e Validação de Metodologia Analítica para Determinação de Metais e Semimetais em Efluentes Líquidos por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP-OES)**. 194 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2015.
- [31] LEMES, M. J. L. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi - Guaçu e Pardo**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2001.
- [32] VIRGILIO, A. **Estratégias espectroanalíticas para análise química inorgânica de plantas medicinais**. 2014. 126 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2014.
- [33] DA SILVA, C. E. **Validação de métodos para as técnicas de WDXRF e OES-SPARK para análise de ligas de aço: cálculo de incerteza de medição para amostras de processo, aço classe API**. 2009. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2009.
- [34] SUDA, Y.; GREBENNIKOV, A. V.; KUZMIN, Y. V.; GLASCOCK, M. D.; WADA, K.; FERGUSON, J. R.; KIM, J. C.; POPOV, V. K.; RASSKAZOV, S. V.; YASNYGINA, T. A.; SAITO, N.; TAKEHARA, H.; CARTER, T.; KASZTOVSZKY, Z.; BIRÓ, K. T.; ONO, A. Inter-laboratory validation of the WDXRF, EDXRF, ICP-MS, NAA and PGAA analytical techniques and geochemical characterisation of obsidian sources in northeast Hokkaido Island, Japan. **Journal of Archaeological Science: Reports**. Vol. 17, p. 379-392, 2018.

- [35] GIL, M.; CARVALHO, M. L.; SERUYA, A.; CANDEIAS, A.E.; MIRÃO, J.; QUERALT, I. Yellow and red ochre pigments from southern Portugal: Elemental composition and characterization by WDXRF and XRD. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**. Vol. 580, p. 728-731, 2007.
- [36] GAZULLA, M. F.; ORDUÑA, M.; VICENTE, S.; RODRIGO, M. Development of a WD-XRF analysis method of minor and trace elements in liquid petroleum products. **Fuel**. Vol. 108, p. 247-253, 2013.
- [37] MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D. W. (Eds.) **Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry**. 2. Ed. Berlim: VCH Publishers, 1992.
- [38] WALSH, J. N.; THOMPSON, M. **Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry**. 2. Ed. Reino Unido: Springer US, 2012.
- [39] KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A.; OLIVEIRA, P. V. **Guia Prático de Perguntas e Respostas sobre ICP-OES, ICP-MS e Preparo de Amostras**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/45709/guia-pratico-de-perguntas-e-respostas-sobre-icp-oes-icp-ms-e-preparo-de-amostras>>. Acesso em: 27 dez. 2021.
- [40] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2015.
- [41] THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Thermo Fisher Scientific Niton Analyzer: XL3 analyser: version 7.0.1: user's guide: revision C**. 2010.
- [42] NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X Por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)**. 1999. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br/site?download=1685>>. Acesso em: 27 dez. 2021.
- [43] SANTOS, E. S. **Determinação de cobre, ferro, níquel e zinco em matrizes etanólicas por espectrometria de fluorescência de raios-x com energia dispersiva após pré-concentração em papel cromatográfico**. 2012. 122 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, 2012.
- [44] POTTS, P. J.; WEST, M. **Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: capabilities for in situ analysis**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. Livro eletrônico.
- [45] TAKIMI, A. S. **Análise de Materiais por Raios X: difração de raios X - DRX: fluorescência de raios X - FRX**. Porto Alegre: PPGE3M/UFRGS, 2016. Apostila eletrônica, não paginada.
- [46] NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos para análise quantitativa por fluorescência de raios-x. **Química Nova**, Vol. 24, No. 4, p. 531-539, 2001.
- [47] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)*. **ASTM E572-13: standard test method for analysis of stainless and alloy steels by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry**. West Conshohocken – Pennsylvania: *ASTM International*, 2013.

- [48] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS* (ASTM). **ASTM E1085-16**: standard test method for analysis of low-alloy steels by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. West Conshohocken – Pennsylvania: *ASTM International*, 2016.
- [49] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS* (ASTM). **ASTM E1621-22**: standard guide for elemental analysis by wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometry. West Conshohocken – Pennsylvania: *ASTM International*, 2022.
- [50] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS* (ASTM). **ASTM D4927-20**: Standard test methods for elemental analysis of lubricant and additive components – barium, calcium, phosphorus, sulfur, and zinc by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. West Conshohocken – Pennsylvania: *ASTM International*, 2020.
- [51] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS* (ASTM). **ASTM D6443-14**: Determination of calcium, chlorine, copper, magnesium, phosphorus, sulfur, and zinc in unused lubricating oils and additives by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (mathematical correction procedure). West Conshohocken – Pennsylvania: *ASTM International*, 2013.
- [52] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS* (ASTM). **ASTM D5059-21**: Standard Test Methods for Lead and Manganese in Gasoline by X-Ray Fluorescence Spectroscopy. West Conshohocken – Pennsylvania: *ASTM International*, 2021.
- [53] ENZWEILER, J.; VENDEMIATTO, M. A. Estimativa da incerteza de medição na determinação de elementos maiores e menores em rochas silicáticas por espectrometria de fluorescência de raios X com resultados de controle de qualidade. **Geochimica Brasiliensis**, v.27, n. 2, 152-160, 2013.
- [54] KRUMMENAUER, A.; DIAS, P. R.; VEIT, H. M. Determining the LOD and LOQ in steel alloys analysis using NITON spectrometer. **Journal of Physics: Conference Series**. Vol. 1826, No. 012008, p. 1-6, 2021.
- [55] KRUMMENAUER, A.; DIAS, P. R.; VEIT, H. M. Estimation of measurement uncertainty in the EDXRF spectrometry of stainless steel. **Journal of Physics: Conference Series**. Vol. 1826, No. 012011, p. 1-9, 2021.
- [56] MARGUÍ, E.; FLOOR, G. H.; HIDALGO, M.; KREGSAMER, P.; ROMAN-ROSS, G.; STRELI, C.; QUERALT, I. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence analysis for selenium determination in solutions related to environmental and geochemical studies. **Spectrochimica Acta Part B**, Vol. 65, p. 1002-1007, 2010.
- [57] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS* (ASTM). **ASTM D7751-16(2021)**: Standard Test Method For Determination Of Additive Elements In Lubricating Oils By EDXRF Analysis. West Conshohocken – Pennsylvania: *ASTM International*, 2021.
- [58] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS* (ASTM). **ASTM F3078-15**: Standard Test Method For Identification And Quantification Of Lead In Paint And Similar Coating Materials Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF). West Conshohocken – Pennsylvania: *ASTM International*, 2015.

- [59] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)*. **ASTM C1255-18**: Standard Test Method For Analysis Of Uranium And Thorium In Soils By Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy. West Conshohocken – Pennsylvania: *ASTM International*, 2018.
- [60] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)*. **ASTM F2617-15**: Standard Test Method For Identification And Quantification Of Chromium, Bromine, Cadmium, Mercury, And Lead In Polymeric Material Using Energy Dispersive X-Ray Spectrometry. West Conshohocken – Pennsylvania: *ASTM International*, 2015.
- [61] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)*. **ASTM D6052-97(2016)**: Standard Test Method For Preparation And Elemental Analysis Of Liquid Hazardous Waste By Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence. West Conshohocken – Pennsylvania: *ASTM International*, 2016.
- [62] *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM)*. **ASTM D8127-17e1**: Standard Test Method For Coupled Particulate And Elemental Analysis Using X-Ray Fluorescence (XRF) For In-Service Lubricants. West Conshohocken – Pennsylvania: *ASTM International*, 2017.
- [63] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017**: requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.
- [64] BRUCE, P.; MINKKINEN, P.; RIEKOLLA, M. L. Practical Method Validation: Validation Sufficient for an Analysis Method. *Mikrochimica Acta*, Vol. 128, p. 93-106, 1998.
- [65] VESSMAN, J.; STEFAN, R. I.; VAN STADEN, J. F.; DANZER, K.; LINDNER, W.; BURNS, D. T.; FAJGELJ, A.; MÜLLER, H. Selectivity in analytical chemistry (IUPAC recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 73, No. 8, p. 1381-1386, 2001.
- [66] VALCÁRCEL, M.; GOÈMEZ-HENS, A.; RUBIO, S. Selectivity in analytical chemistry revisited. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 20, No. 8, p. 386-393, 2001.
- [67] JUNQUEIRA, R. G. **Limites dos Sistemas Analíticos**. 2006. Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/docs%5CLimites\\_Sistemas\\_analiticos.pdf](http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/docs%5CLimites_Sistemas_analiticos.pdf)>. Acesso em: 27 dez. 2021.
- [68] ALBANO, F. M.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T. **Validação e Garantia da Qualidade de Ensaios Laboratoriais**: guia prático. Porto Alegre: Rede Metrológica RS, 2009.
- [69] MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 4. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- [70] MONTGOMERY, D. C. **Introduction to Statistical Quality**. 6. Ed. New York: John Wiley & Sons, 2009.
- [71] UHROVČÍK, J. Strategy for determination of LOD and LOQ values – Some basic aspects. *Talanta*, Vol. 119, p. 178-180, 2014.

- [72] JURAN, J. M.; GRZYNA, F. M. **Controle da Qualidade**: métodos estatísticos clássicos aplicados à qualidade. São Paulo: Makron Books, 1992.
- [73] REDE METROLÓGICA RS (RMRS). **RM 68:Rev.05**: incerteza de medição: Guia prático do avaliador de laboratórios. Porto Alegre: RMRS, 2013.
- [74] CARDOSO, M. H. W. M.; GOUVÊA, A. V.; DA NÓBREGA, A. W.; ABRANTES, S. de M. P. Validação de método para determinação de resíduos de agrotóxicos em tomate: uma experiência laboratorial. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v.30, supl. 1, 63-72, 2010.
- [75] SOUZA, S. V. C.; JUNQUEIRA, R. G. A procedure to assess linearity by ordinary least squares method. **Analytica Chimica Acta**, Vol. 552, No. 1-2, p. 25-35, 2005.
- [76] RIBEIRO, J. L. D.; TEN CATEN, C. S. **Projeto de experimentos**. Porto Alegre: UFRGS, 2014. Apostila.
- [77] DRGLIN, T. An estimation of the measurement uncertainty for an optical emission spectrometric method. **Accreditation and Quality Assurance**, Vol. 8, No. 3-4, p. 130-133, 2003.
- [78] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT ISO/IEC GUIA 99:2014**: vocabulário internacional de metrologia – conceitos fundamentais e gerais e termos associados. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.
- [79] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **NIT-DICLA-030:Rev.13**: rastreabilidade metrológica na acreditação de organismos de avaliação da conformidade e no reconhecimento da conformidade aos princípios das BPL. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2021.
- [80] *INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO)*. **ISO/DTS 21748**: guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. Genève: ISO, 2002.
- [81] *ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC)*. **AOAC Official Methods of Analysis**: guidelines for standard method performance requirements – appendix F. AOAC International, 2016.
- [82] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **NIT-DICLA-021:Rev.10**: expressão da incerteza de medição por laboratórios de calibração. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2020.
- [83] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Versão Brasileira do Documento de Referência EA-4/02**: expressão da incerteza de medição na calibração. Rio de Janeiro: INMETRO/ABNT/SBM, 1999. Disponível em: <<http://repositorios.inmetro.gov.br/handle/10926/778>>. Acesso em: 29 dez. 2021.
- [84] EMONS, H.; FAJGELJ, A.; VAN DER VEEN, A. M. H.; WATTERS, R. New definitions on reference materials. **Accreditation and Quality Assurance**, Vol. 10, p. 576-578, 2006.

- [85] SHIMADZU CORPORATION. **Instruction Manual for Eletronic Balance:** AW Series, AX Series and AY Series. Kioto: Shimadzu Corporation, 2007.
- [86] KRUMMENAUER, A.; LAPAZIN, L. H.; CENCI, M. P.; VEIT, H. M. Portable EDXRF spectrometer: determination of linearity, LOD, LOQ, and working range for the analysis of base and precious metals in liquid matrices. **Congresso METROLOGIA 2021 – Metrologia para Saúde**, Rio de Janeiro – RJ, 2021, Anais. Disponível em: <[https://metrologia2021.org.br/wp-content/uploads/2021/12/REMEQ2\\_204973.pdf](https://metrologia2021.org.br/wp-content/uploads/2021/12/REMEQ2_204973.pdf)>. Acesso em: 29 dez. 2021.
- [87] INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **DOQ-CGCRE-019 – Rev. 04:** exemplos de estimativa de incerteza de medição ensaios químicos. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2019. Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa\\_link.asp?seq\\_tipo\\_documento=5&cod\\_uo\\_numeracao=00774&num\\_documento=019](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=5&cod_uo_numeracao=00774&num_documento=019)>. Acesso em: 10 jan. 2022.
- [88] DE FRANÇA, M. L.; SEPAROVIC, L.; LONGO JUNIOR, L. S.; DE OLIVEIRA, D, C.; LOURENÇO, F. R.; CALIXTO, L. A. Determining uncertainty in a simple UV–Vis spectrometry method employing dimethyl carbonate as green solvent for lead determination in water. **Measurement**, Vol. 173, p. 1 - 7, 2021.
- [89] CHENG, W. L.; MARKUS, C.; LIM, C. Y.; TAN, R. Z.; SETHI, S. K.; LOH, T. P. Calibration Practices in Clinical Mass Spectrometry: Review and Recommendations. **Ann Lab Med**, Vol. 43, p. 5 - 18, 2023.

## APÊNDICE I – Curvas de calibração elaboradas com o método EDXRF para matriz particulada

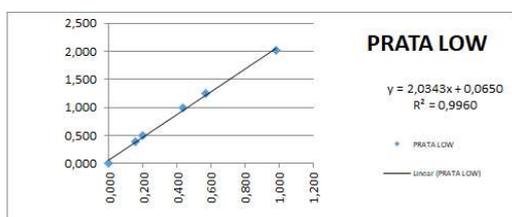
### Apêndice I.1 – Curvas de calibração LOW, MED e HI para Ag em matriz particulada



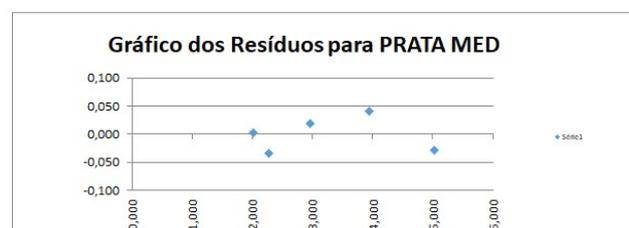
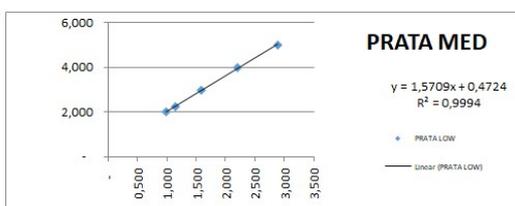
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



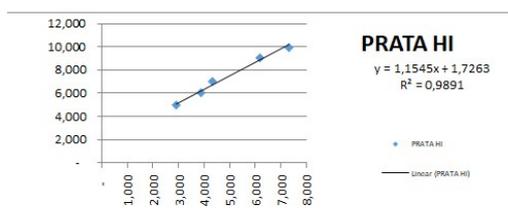
PRATA LOW	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
	0,000	0,000	0,065	- 0,0650	- 0,3894	- 0,8571	0,333737903	0,1516	0,7347	0,032429	
ASP-024	0,157	0,384	0,385	- 0,0006	- 0,2323	- 0,4731	0,109874728	0,0539	0,2238	0,025503	
ASP-026	0,197	0,500	0,466	0,0347	- 0,1925	- 0,3568	0,068670699	0,0370	0,1273	0,024103	
ASP-027	0,432	0,991	0,944	0,0465	0,0429	0,1338	0,005745294	0,0018	0,0179	0,020889	
ASP-028	0,570	1,252	1,224	0,0280	0,1801	0,3945	0,071059365	0,0324	0,1556	0,023708	
ASP-031	0,980	2,016	2,059	- 0,0437	0,5910	1,1587	0,684816164	0,3493	1,3425	0,043173	
Média geral	0,3894	0,8571					Soma	1,273904154	0,6262	2,6018	
s	ria,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,0507	-	0,7696	0,0324	0,0641	6	2,0343	0,0650	0,035	0,980	0,9960	0,9980
								FT (curva corrigida)			
								0,071	2,016		



PRATA MED	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASP-031	0,980	2,016	2,013	0,0033	- 0,7835	- 1,2275	0,961774737	0,6139	1,5068	0,024324	
ASP-032	1,148	2,242	2,276	- 0,0338	- 0,6160	- 1,0015	0,616941214	0,3795	1,0030	0,021616	
ASP-034	1,587	2,985	2,966	0,0191	- 0,1766	- 0,2584	0,045630958	0,0312	0,0667	0,016804	
ASP-035	2,208	3,980	3,940	0,0404	0,4436	0,7372	0,326999258	0,1968	0,5434	0,019242	
ASP-036	2,897	4,993	5,022	- 0,0290	1,1326	1,7502	1,982213195	1,2827	3,0631	0,030768	
Média geral	1,7639	3,2433					Soma	3,933559363	2,5041	6,1831	
s	ria,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,0365	-	0,9281	0,0438	0,0230	5	1,5709	0,4724	0,980	2,897	0,9994	0,9997
								FT (curva corrigida)			
								2,016	4,993		



PRATA HI	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASP-036	2,897	4,993	5,070	- 0,0767	- 2,0229	- 2,4120	4,879257231	4,0921	5,8178	0,180624	
ASP-037	3,871	6,004	6,195	- 0,1913	- 1,0484	- 1,4016	1,469447292	1,0991	1,9645	0,133987	
ASP-038	4,344	6,999	6,741	0,2577	- 0,5756	- 0,4068	0,234159486	0,3313	0,1655	0,119115	
ASP-039	6,176	9,061	8,857	0,2045	1,2569	1,6556	2,080899467	1,5798	2,7409	0,142509	
ASP-041	7,309	9,970	10,165	- 0,1943	2,3900	2,5648	6,1298989373	5,7121	6,5785	0,201412	
Média geral	4,9194	7,4055					Soma	14,79375285	12,8145	17,2672	
s	ria,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,2506	-	0,9509	0,3622	0,0700	5	1,1545	1,7263	2,897	7,309	0,9891	0,9945
								FT (curva corrigida)			
								4,993	9,970		



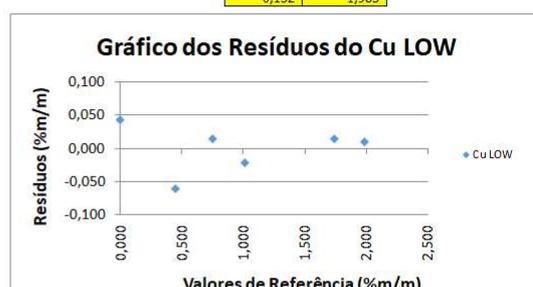
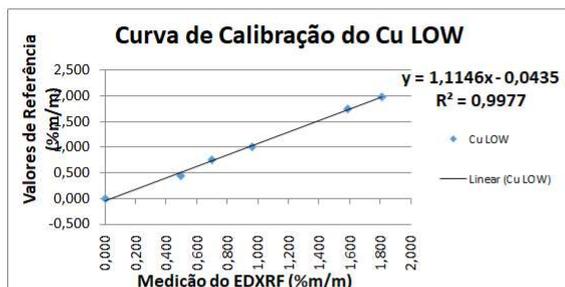
## Apêndice I.2 – Curvas de calibração LOW, MED e HI para Cu em matriz particulada



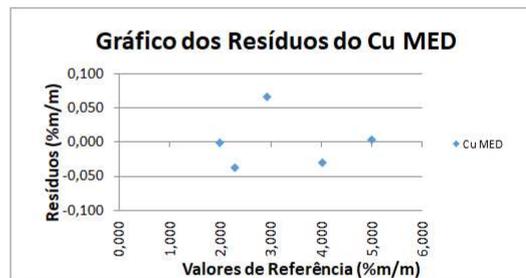
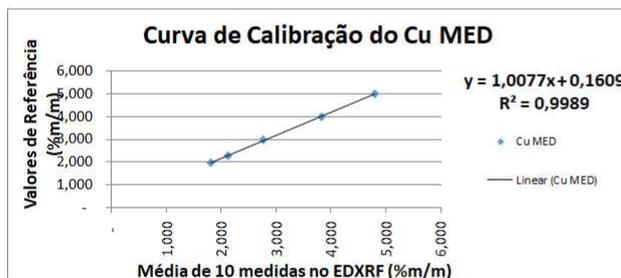
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROÇÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



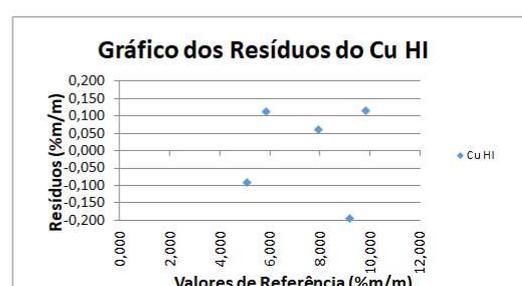
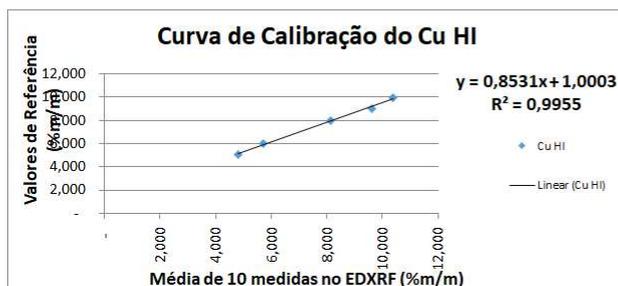
Cu LOW	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	Resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	(xi-xbarra)*(yi-ybarra)	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	u(cal)	
	0,000	0,000	- 0,044	0,0435	- 0,9266	- 0,9892	0,9166094	0,8586	0,9786	0,029778	
ASP-024	0,495	0,447	0,509	- 0,0611	- 0,4313	- 0,5418	0,233649635	0,1860	0,2935	0,020184	
ASP-026	0,702	0,753	0,739	0,0147	- 0,2248	- 0,2359	0,053017128	0,0505	0,0556	0,017631	
ASP-027	0,966	1,011	1,033	- 0,0213	0,0390	0,0222	0,000865078	0,0015	0,0005	0,016611	
ASP-030	1,585	1,738	1,723	0,0146	0,6586	0,7487	0,493097637	0,4338	0,5605	0,024166	
ASP-031	1,812	1,985	1,976	0,0096	0,8850	0,9960	0,881467851	0,7833	0,9920	0,028863	
Média geral	0,927	0,989			Soma		2,57870673	2,3136	2,8807		
s	ria,b)	uia)	uib)	w	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)	R <sup>2</sup>	r
0,0406	-	0,8307	0,0298	0,0267	6	1,1146	- 0,0435	0,137	1,812	0,9977	0,9989
									FT (curva corrigida)		
									0,152	1,985	



Cu MED	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASP-031	1,812	1,985	1,987	- 0,0013	- 1,2549	- 1,2659	1,588640743	1,5748	1,6026	0,031958	
ASP-032	2,123	2,263	2,301	- 0,0377	- 0,9432	- 0,9883	0,932150647	0,8897	0,9767	0,027791	
ASP-034	2,757	3,005	2,939	0,0659	- 0,3099	- 0,2464	0,076368594	0,0961	0,0607	0,021988	
ASP-036	3,835	3,994	4,025	- 0,0308	0,7682	0,7433	0,570993127	0,5901	0,5525	0,025758	
ASP-035	4,806	5,008	5,005	0,0040	1,7399	1,7573	3,05749401	3,0272	3,0881	0,039359	
Média geral	3,0665	3,2512			Soma		6,225647121	6,1778	6,2806		
s	ria,b)	uia)	uib)	w	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)	R <sup>2</sup>	r
0,0474	-	0,9401	0,0622	0,0191	5	1,0077	0,1609	1,812	4,806	0,9989	0,9955
									FT (curva corrigida)		
									1,985	5,008	



Cu HI	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASP-035	4,806	5,008	5,101	- 0,0922	- 2,9236	- 2,5864	7,561724177	8,5477	6,6895	0,119986	
ASP-037	5,713	5,987	5,874	0,1125	- 2,0166	- 1,6079	3,242614984	4,0668	2,5854	0,097507	
ASP-039	8,148	8,013	7,951	0,0614	0,4178	0,4178	0,174545317	0,1745	0,1746	0,027253	
ASP-040	9,615	9,008	9,203	- 0,1956	1,8852	1,4127	2,663115901	3,5538	1,9956	0,094597	
ASP-041	10,367	9,959	9,845	0,1139	2,6374	2,3639	6,234325651	6,9557	5,5878	0,112494	
Média geral	7,7300	7,5949			Soma		19,87632603	23,2985	17,0329		
s	ria,b)	uia)	uib)	w	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)	R <sup>2</sup>	r
0,1593	-	0,9632	0,2649	0,0330	5	0,8531	1,0003	4,806	10,367	0,9955	0,9978
									FT (curva corrigida)		
									5,008	9,959	



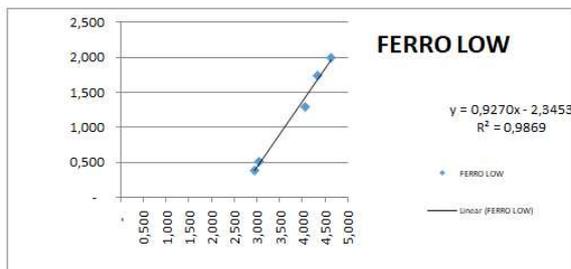
Apêndice I.3 – Curvas de calibração LOW, MED e HI para Fe em matriz particulada



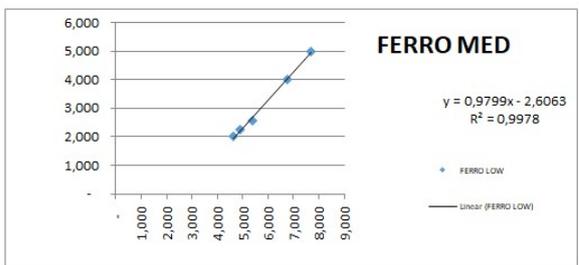
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



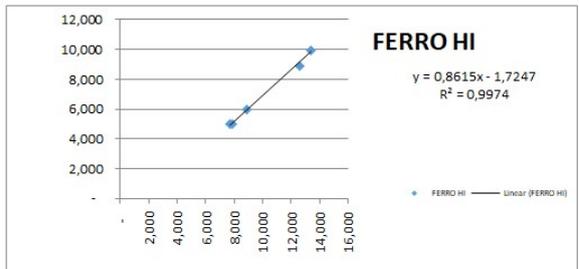
FERRO LOW	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASP-024	2,937	0,382	0,377	0,0052	- 0,8720	- 0,8031	0,700288502	0,7603	0,6450	0,068428	
ASP-025	3,053	0,518	0,484	0,0336	- 0,7563	- 0,6674	0,50476439	0,5719	0,4455	0,062999	
ASP-027	4,071	1,286	1,428	- 0,1423	0,2620	0,1006	0,026361325	0,0687	0,0101	0,045416	
ASP-030	4,341	1,742	1,679	0,0634	0,5324	0,5570	0,296563975	0,2835	0,3102	0,053631	
ASP-031	4,643	1,998	1,958	0,0401	0,8337	0,8130	0,677811781	0,6951	0,6609	0,066599	
Média geral	3,8089	1,1855				Soma	2,205789974	2,3795	2,0718		
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,0949	- 0,9840	0,2382	0,0615	5	0,9270		- 2,3453	2,937	4,643	0,9869	0,9935
								FT (curva corrigida)			
								0,382	1,998		



FERRO MED	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASP-031	4,643	1,998	1,943	0,0556	- 1,2428	- 1,1622	1,444329895	1,5445	1,3507	0,045571	
ASP-032	4,922	2,238	2,216	0,0220	- 0,9637	- 0,9223	0,888799751	0,9287	0,8506	0,040450	
ASP-013	5,400	2,582	2,685	- 0,1030	0,4859	0,5791	0,281361168	0,2361	0,3353	0,033777	
ASP-035	6,751	4,015	4,009	0,0064	0,8659	0,8549	0,740243042	0,7498	0,7308	0,038837	
ASP-036	7,712	4,969	4,950	0,0190	1,8264	1,8087	3,30342136	3,3358	3,2713	0,057948	
Média geral	5,8854	3,1606				Soma	6,658155215	6,7949	6,5388		
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,0697	- 0,9809	0,1605	0,0267	5	0,9799		- 2,6063	4,643	7,712	0,9978	0,9989
								FT (curva corrigida)			
								1,998	4,969		



FERRO HI	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASP-036	7,712	4,969	4,919	0,0505	- 2,3738	- 1,9945	4,734625778	5,6351	3,9780	0,085736	
ASP-005	7,865	5,007	5,007	- 0,0445	- 2,2202	- 1,9571	4,345284255	4,9295	3,8303	0,083061	
ASP-037	8,871	5,940	5,917	0,0233	- 1,2150	- 1,0234	1,243490917	1,4763	1,0474	0,068483	
ASP-040	12,567	8,928	9,102	- 0,1739	2,4815	1,9638	4,873195993	6,1576	3,8567	0,087664	
ASP-041	13,413	9,975	9,830	0,1445	3,3277	3,0112	10,0202426	11,0733	9,0673	0,104067	
Média geral	10,0856	6,9638				Soma	25,21683954	29,2719	21,7797		
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,1368	- 0,9724	0,2623	0,0253	5	0,8615		- 1,7247	7,712	13,413	0,9974	0,9987
								FT (curva corrigida)			
								4,969	9,975		



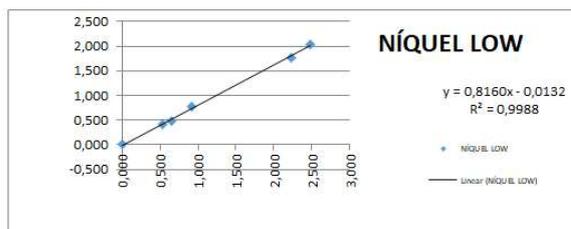
## Apêndice I.4 – Curvas de calibração LOW, MED e HI para Ni em matriz particulada



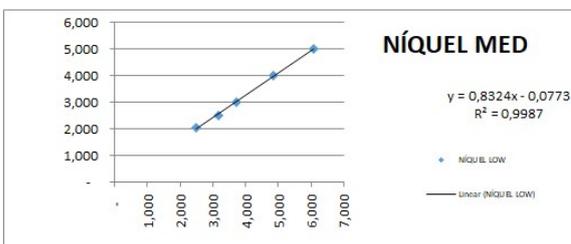
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROÇÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



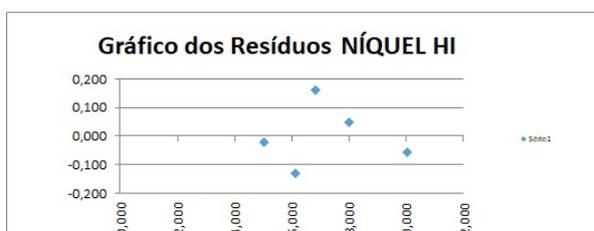
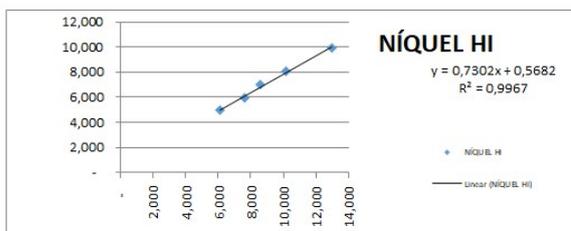
NÍQUEL LOW	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	y <sub>calc</sub>	resíduos	(x <sub>i</sub> -x <sub>barra</sub> )	(y <sub>i</sub> -y <sub>barra</sub> )	F*G	(x <sub>i</sub> -x <sub>barra</sub> ) <sup>2</sup>	(y <sub>i</sub> -y <sub>barra</sub> ) <sup>2</sup>	U curva		
	0,000	0,000	0,013	0,0132	- 1,1334	- 0,9116	1,033241175	1,2846	0,8311	0,020113		
ASP-025	0,531	0,406	0,420	- 0,0139	- 0,6023	- 0,5054	0,304384209	0,3628	0,2554	0,015084		
ASP-024	0,646	0,491	0,514	- 0,0230	- 0,4870	- 0,4204	0,204737548	0,2372	0,1767	0,014262		
ASP-026	0,919	0,766	0,737	0,0290	- 0,2143	- 0,1458	0,031254505	0,0459	0,0213	0,012910		
ASP-029	2,227	1,769	1,804	- 0,0345	1,0935	0,8577	0,937932595	1,1957	0,7357	0,019885		
ASP-031	2,477	2,037	2,008	0,0293	1,3435	1,1255	1,51212991	1,8050	1,2668	0,022461		
Média geral	1,1334	0,9116					Soma	4,023679941	4,9312	3,2870		
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,0308	-	0,7809	0,0201	0,0139	6	0,8160	- 0,0132	0,074	2,477	0,9988	0,9994	
									FT (curva corrigida)			
									0,061	2,037		



NÍQUEL MED	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	y <sub>calc</sub>	resíduos	(x <sub>i</sub> -x <sub>barra</sub> )	(y <sub>i</sub> -y <sub>barra</sub> )	F*G	(x <sub>i</sub> -x <sub>barra</sub> ) <sup>2</sup>	(y <sub>i</sub> -y <sub>barra</sub> ) <sup>2</sup>	U curva		
ASP-031	2,477	2,037	1,985	0,0526	- 1,5850	- 1,2668	2,007774184	2,5122	1,6047	0,034864		
ASP-032	3,164	2,505	2,557	- 0,0520	- 0,8975	- 0,7991	0,717151638	0,8055	0,6385	0,026591		
ASP-033	3,719	2,988	3,018	- 0,0300	- 0,3430	- 0,3155	0,108216866	0,1176	0,0996	0,022534		
ASP-035	4,864	3,998	3,971	0,0269	0,8016	0,6942	0,556512607	0,6426	0,4820	0,025688		
ASP-036	6,086	4,991	4,989	0,0024	2,0238	1,6871	3,414402049	4,0958	2,8463	0,040749		
Média geral	4,0619	3,3039					Soma	6,804057345	8,1737	5,6710		
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,0487	-	0,9539	0,0725	0,0170	5	0,8324	- 0,0773	2,477	6,086	0,9987	0,9994	
									FT (curva corrigida)			
									2,037	4,991		



NÍQUEL HI	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	y <sub>calc</sub>	resíduos	(x <sub>i</sub> -x <sub>barra</sub> )	(y <sub>i</sub> -y <sub>barra</sub> )	F*G	(x <sub>i</sub> -x <sub>barra</sub> ) <sup>2</sup>	(y <sub>i</sub> -y <sub>barra</sub> ) <sup>2</sup>	U curva		
ASP-036	6,086	4,991	5,012	- 0,0212	- 2,9931	- 2,2068	6,605384902	8,9589	4,8701	0,091680		
ASP-037	7,612	5,998	6,127	- 0,1289	- 1,4667	- 1,1999	1,759962866	2,1513	1,4398	0,066739		
ASP-038	8,556	6,976	6,816	0,1597	- 0,5225	- 0,2219	0,115963255	0,2730	0,0492	0,057999		
ASP-039	10,188	8,056	8,008	0,0476	1,1096	0,8578	0,951811974	1,2311	0,7359	0,062610		
ASP-041	12,952	9,969	10,026	- 0,0572	3,8729	2,7708	10,73111379	14,9990	7,6776	0,109137		
Média geral	9,0788	7,1978					Soma	20,16423679	27,6134	14,7727		
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,1266	-	0,9681	0,2259	0,0241	5	0,7302	0,5682	6,086	12,952	0,9967	0,9984	
									FT (curva corrigida)			
									4,991	9,969		



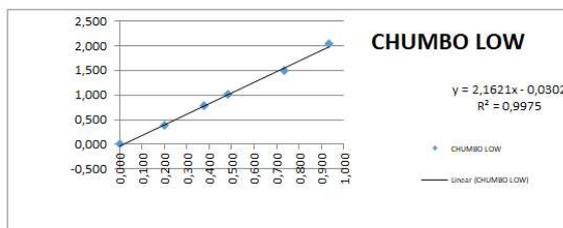
Apêndice I.5 – Curvas de calibração LOW, MED e HI para Pb em matriz particulada



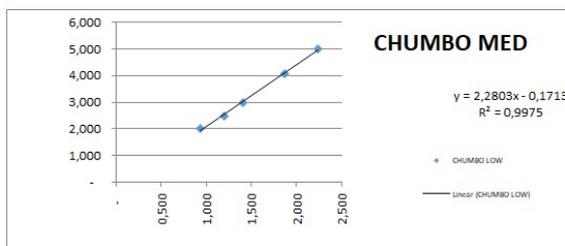
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



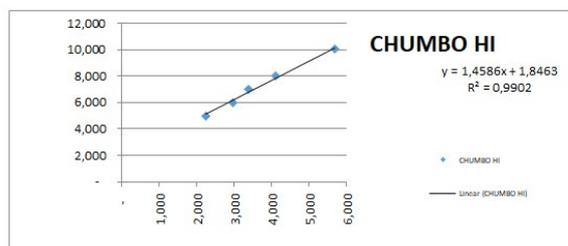
CHUMBO LOW	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
	0,000	0,000	- 0,030	0,0302	- 0,4542	- 0,9518	0,432338673	0,2063	0,9060	0,029529	
ASP-024	0,200	0,377	0,402	- 0,0249	- 0,2545	- 0,5752	0,146399152	0,0648	0,3309	0,021579	
ASP-026	0,375	0,785	0,781	0,0037	- 0,0790	- 0,1671	0,013204339	0,0062	0,0279	0,017251	
ASP-027	0,485	1,015	1,018	- 0,0031	0,0306	0,0631	0,001928735	0,0009	0,0040	0,016804	
ASP-031	0,734	1,502	1,556	- 0,0537	0,2795	0,5506	0,153882998	0,0781	0,3032	0,022448	
ASP-029	0,932	2,032	1,985	0,0477	0,4777	1,0805	0,516128911	0,2282	1,1674	0,030573	
Média geral	0,4542	0,9518			Soma	1,263882809	0,5846	2,7394			
S	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,0410	- 0,8242	0,0295	0,0536	6	2,1621		- 0,0302	0,047	0,932	0,9975	0,9988
								FT (curva corrigida)			
								0,102	2,032		



CHUMBO MED	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASP-029	0,932	2,032	1,954	0,0786	- 0,5973	- 1,2835	0,766670392	0,3568	1,6473	0,050266	
ASP-032	1,195	2,492	2,554	- 0,0620	- 0,3341	- 0,8240	0,275315687	0,1116	0,6789	0,038170	
ASP-035	1,403	2,999	3,028	- 0,0299	- 0,1260	- 0,3173	0,039991304	0,0159	0,1007	0,032235	
ASP-034	1,874	4,066	4,102	- 0,0354	0,3447	0,7505	0,258670346	0,1188	0,5633	0,038576	
ASP-036	2,242	4,990	4,941	0,0487	0,7129	1,6742	1,193476609	0,5082	2,8030	0,056454	
Média geral	1,5292	3,3158			Soma	2,534124338	1,1113	5,7931			
S	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,0696	- 0,9556	0,1057	0,0661	5	2,2803		- 0,1713	0,932	2,242	0,9975	0,9987
								FT (curva corrigida)			
								2,032	4,990		



CHUMBO HI	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASP-036	2,242	4,990	5,117	- 0,1268	- 1,4342	- 2,2187	3,18197602	2,0568	4,9226	0,155670	
ASP-037	2,956	6,011	6,158	- 0,1473	- 0,7201	- 1,1976	0,862371366	0,5185	1,4343	0,115795	
ASP-038	3,373	7,030	6,767	0,2630	- 0,3030	- 0,1789	0,05419528	0,0918	0,0320	0,102009	
ASP-039	4,115	7,994	7,848	0,1459	0,4382	0,7851	0,344060929	0,1921	0,6164	0,105411	
ASP-040	5,695	10,019	10,154	- 0,1348	2,0189	2,8101	5,673485336	4,0761	7,8968	0,190066	
Média geral	3,6763	7,2087			Soma	10,11608893	6,9353	14,9022			
S	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,2209	- 0,9523	0,3238	0,0839	5	1,4586		1,8463	2,242	5,695	0,9902	0,9951
								FT (curva corrigida)			
								4,990	10,019		



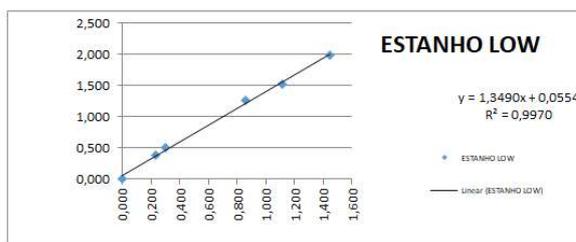
Apêndice I.6 – Curvas de calibração LOW, MED e HI para Sn em matriz particulada



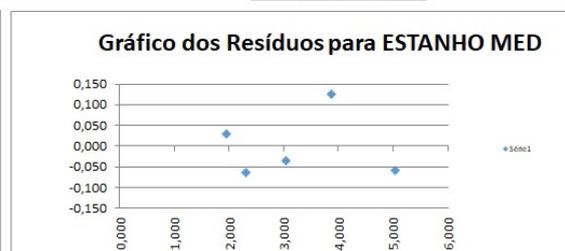
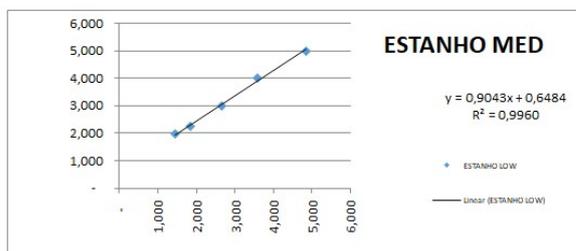
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



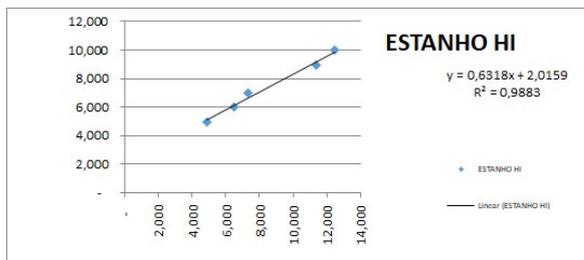
ESTANHO LOW	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	r - Coef. Corr. Pearson	
	0,000	0,000	0,055	- 0,0554	- 0,6576	- 0,9425	0,619798433	0,4324	0,8884	0,031137	R <sup>2</sup>	r
ASP-024	0,235	0,384	0,373	0,0114	- 0,4224	- 0,5585	0,235885356	0,1784	0,3119	0,024847		
ASP-025	0,300	0,499	0,460	0,0394	- 0,3577	- 0,4431	0,158503704	0,1279	0,1964	0,023397		
ASP-028	0,855	1,263	1,209	0,0535	0,1977	0,3202	0,063306959	0,0391	0,1025	0,020597		
ASP-029	1,112	1,525	1,555	- 0,0307	0,4543	0,5822	0,264489731	0,2064	0,3389	0,025616		
ASP-031	1,443	1,984	2,002	- 0,0180	0,7856	1,0418	0,818440924	0,6172	1,0853	0,035010		
Média geral	0,6576	0,9425				Soma	2,160425106	1,6014	2,9234			
S	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,0471	-	0,7863	0,0311	0,0372	6	1,3490	0,0554	0,019	1,443	0,9970	0,9985	
								FT (curva corrigida)				
								0,025	1,984			



ESTANHO MED	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	r - Coef. Corr. Pearson	
	1,443	1,984	1,953	0,0309	- 1,4294	- 1,2617	1,803432251	2,0432	1,5918	0,062672	R <sup>2</sup>	r
ASP-031	1,835	2,244	2,307	- 0,0633	- 1,0379	- 1,0019	1,0398871	1,0773	1,0038	0,053515		
ASP-034	2,650	3,011	3,045	- 0,0338	- 0,2225	- 0,2350	0,052291381	0,0495	0,0552	0,041618		
ASP-035	3,574	4,005	3,881	0,1249	0,7018	0,7595	0,533009019	0,4925	0,5769	0,047115		
ASP-036	4,861	4,985	5,044	- 0,0587	1,9881	1,7390	3,457339861	3,9525	3,0242	0,077656		
Média geral	2,8726	3,2460				Soma	6,885959612	7,6150	6,2519			
S	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,0916	-	0,9188	0,1038	0,0332	5	0,9043	0,6484	1,443	4,861	0,9960	0,9980	
								FT (curva corrigida)				
								1,984	4,985			



ESTANHO HI	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	r - Coef. Corr. Pearson	
	4,861	4,985	5,087	- 0,1019	- 3,6423	- 2,4031	8,752873234	13,2662	5,7750	0,185395	R <sup>2</sup>	r
ASP-036	6,500	5,998	6,123	- 0,1246	- 2,0032	- 1,3902	2,784910696	4,0127	1,9328	0,140474		
ASP-038	7,350	7,003	6,660	0,3433	- 1,1532	- 0,3853	0,4443465	1,3298	0,1485	0,124455		
ASP-040	11,360	8,976	9,193	- 0,2168	2,8571	1,5883	4,538029031	8,1631	2,5228	0,162168		
ASP-041	12,445	9,979	9,878	0,1001	3,9415	2,5904	10,21001486	15,5356	6,7100	0,194836		
Média geral	8,5030	7,3881				Soma	26,73017432	42,3075	17,0891			
S	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,2587	-	0,9462	0,3574	0,0398	5	0,6318	2,0159	4,861	12,445	0,9883	0,9941	
								FT (curva corrigida)				
								4,985	9,979			



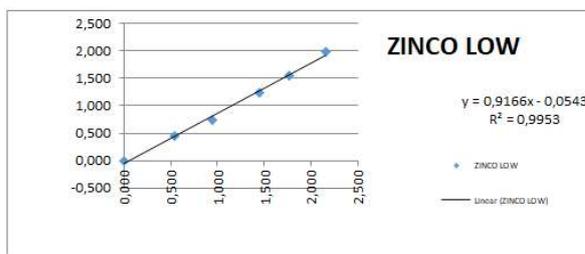
Apêndice I.7 – Curvas de calibração LOW, MED e HI para Zn em matriz particulada



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROÇÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



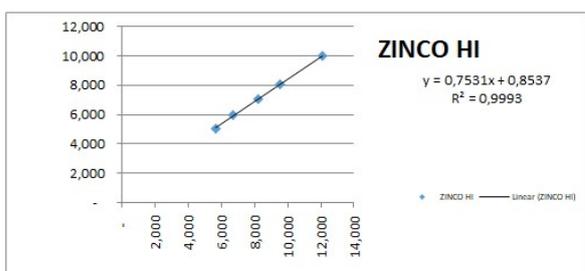
ZINCO LOW	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
	0,000	0,000	0,054	0,0543	- 1,1439	- 0,9942	1,13725031	1,3085	0,9884	0,042913	
ASP-024	0,545	0,438	0,445	- 0,0068	- 0,5989	- 0,5558	0,33287499	0,3587	0,3089	0,029905	
ASP-025	0,943	0,743	0,810	- 0,0666	- 0,2010	- 0,2508	0,050422821	0,0404	0,0629	0,024018	
ASP-028	1,442	1,246	1,267	- 0,0207	0,2976	0,2521	0,075014333	0,0886	0,0635	0,024988	
ASP-029	1,771	1,543	1,569	- 0,0261	0,6271	0,5487	0,344079453	0,3932	0,3011	0,030475	
ASP-032	2,163	1,994	1,928	0,0659	1,0192	1,0000	1,019213887	1,0387	1,0001	0,039655	
Média geral	1,1439	0,9942					Soma 2,958855795	3,2282	2,7249		
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)	R <sup>2</sup>	r
0,0567	-	0,8418	0,0429	0,0316	6	0,9166	- 0,0543	0,074	2,163	0,9953	0,9976
								FT (curva corrigida)			
								0,068	1,994		



ZINCO MED	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASP-032	2,163	1,994	1,967	0,0272	- 1,5490	- 1,3320	2,063294413	2,3993	1,7743	0,033770	
ASP-033	2,858	2,526	2,576	- 0,0501	- 0,8544	- 0,7998	0,683352385	0,7300	0,6397	0,025653	
ASP-035	3,352	3,049	3,011	0,0386	- 0,3598	- 0,2772	0,099713493	0,1294	0,0768	0,022013	
ASP-034	4,518	3,995	4,034	- 0,0382	0,8062	0,6692	0,539547785	0,6500	0,4479	0,025199	
ASP-036	5,669	5,066	5,043	0,0225	1,9569	1,7398	3,404603689	3,8295	3,0268	0,039417	
Média geral	3,7121	3,3262					Soma 6,790511766	7,7383	5,9655		
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)	R <sup>2</sup>	r
0,0473	-	0,9482	0,0665	0,0170	5	0,8775	0,0688	2,163	5,669	0,9989	0,9994
								FT (curva corrigida)			
								1,994	5,066		



ZINCO HI	Sinal Instrumental (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASP-036	5,669	5,066	5,123	- 0,0571	- 2,7828	- 2,1529	5,991049134	7,7440	4,6349	0,040741	
ASP-037	8,202	7,041	7,031	0,0096	- 0,2494	- 0,1782	0,044441684	0,0622	0,0318	0,025879	
ASP-038	6,694	5,970	5,895	0,0752	- 1,7583	- 1,2490	2,196156737	3,0916	1,5601	0,032661	
ASP-039	9,563	8,025	8,056	- 0,0302	1,1110	0,8065	0,896024606	1,2343	0,6504	0,028650	
ASP-040	12,131	9,992	9,990	0,0025	3,6795	2,7736	10,20545991	13,5387	7,6929	0,049058	
Média geral	8,4518	7,2189					Soma 19,33313207	25,6708	14,5700		
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)	R <sup>2</sup>	r
0,0575	-	0,9659	0,0993	0,0114	5	0,7531	0,8537	5,669	12,131	0,9993	0,9997
								FT (curva corrigida)			
								5,066	9,992		



## APÊNDICE II – Estimativas de incerteza de medição na determinação de metais com o uso das curvas de calibração do método EDXRF para matriz particulada

Apêndice II.1 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração LOW, MED e HI da prata em matriz particulada

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAIS LABORATÓRIO DE CORROSAO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS					
<b>PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ PARTICULADA</b>							
<b>PRATA LOW U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0110	normal	3,16	0,003475	1,0	0,00348	9
Valor do MRC	0,016	normal	2	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,020889	normal	1,00	0,020889	1,0	0,0209	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$U_c$	0,0226 % m/m	5
Incerteza expandida		k=	2,65		U	0,06 % m/m	
<b>PRATA LOW U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0530	normal	3,16	0,016749	1,0	0,01675	9
Valor do MRC	0,016	normal	2	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0324	normal	1,00	0,032429	1,0	0,0324	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$U_c$	0,0374 % m/m	6
Incerteza expandida		k=	2,52		U	0,09 % m/m	
<b>PRATA MED U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0530	normal	3,16	0,016749	1,0	0,01675	9
Valor do MRC	0,016	normal	2	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0168	normal	1,00	0,016804	1,0	0,0168	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$U_c$	0,0250 % m/m	11
Incerteza expandida		k=	2,25		U	0,06 % m/m	
<b>PRATA MED U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0720	normal	3,16	0,022771	1,0	0,02277	9
Valor do MRC	0,016	normal	2	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0308	normal	1,00	0,030768	1,0	0,0308	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$U_c$	0,0391 % m/m	7
Incerteza expandida		k=	2,43		U	0,09 % m/m	
<b>PRATA HI U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0720	normal	3,16	0,022771	1,0	0,02277	9
Valor do MRC	0,016	normal	2	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,1191	normal	1,00	0,119115	1,0	0,1191	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$U_c$	0,1215 % m/m	3
Incerteza expandida		k=	3,31		U	0,40 % m/m	
<b>PRATA HI U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,1122	normal	3,16	0,035490	1,0	0,03549	9
Valor do MRC	0,016	normal	2	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,2014	normal	1,00	0,201412	1,0	0,2014	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$U_c$	0,2047 % m/m	3
Incerteza expandida		k=	3,31		U	0,68 % m/m	

Apêndice II.2 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração LOW, MED e HI do cobre em matriz particulada



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSAO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ PARTICULADA

**COBRE LOW U(min)**

Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{rel}$
Repetibilidade	0,0432	distribuição-t	3,16	0,01365	1,0	0,01365	9
Valor do MRC	0,016	normal	2	0,00800	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,01661	normal	1	0,01661	1,0	0,01661	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,00029	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0229 % m/m	12
Incerteza expandida		k=	2,23		U	0,05 % m/m	

**COBRE LOW U(max)**

Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{rel}$
Repetibilidade	0,1237	distribuição-t	3,16	0,03910	1,0	0,03910	9
Valor do MRC	0,016	normal	2	0,00800	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,02978	normal	1	0,02978	1,0	0,02978	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,00029	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0498 % m/m	13
Incerteza expandida		k=	2,21		U	0,11 % m/m	

**COBRE MED U(min)**

Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{rel}$
Repetibilidade	0,1237	distribuição-t	3,16	0,039103	1,0	0,03910	9
Valor do MRC	0,016	normal	2	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,021998	normal	1	0,021998	1,0	0,0220	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0456 % m/m	12
Incerteza expandida		k=	2,23		U	0,10 % m/m	

**COBRE MED U(max)**

Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{rel}$
Repetibilidade	0,1268	distribuição-t	3,16	0,040098	1,0	0,04010	9
Valor do MRC	0,016	normal	2	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,039359	normal	1	0,039359	1,0	0,0394	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0568 % m/m	9
Incerteza expandida		k=	2,32		U	0,13 % m/m	

**COBRE HI U(min)**

Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{rel}$
Repetibilidade	0,1268	distribuição-t	3,16	0,040098	1,0	0,04010	9
Valor do MRC	0,016	normal	2	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,072573	normal	1	0,072573	1,0	0,0726	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0833 % m/m	5
Incerteza expandida		k=	2,65		U	0,22 % m/m	

**COBRE HI U(max)**

Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{rel}$
Repetibilidade	0,4570	distribuição-t	3,16	0,144531	1,0	0,14453	9
Valor do MRC	0,016	normal	2	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,119956	normal	1	0,119956	1,0	0,1200	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,1880 % m/m	10
Incerteza expandida		k=	2,28		U	0,43 % m/m	

Apêndice II.3 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração LOW, MED e HI do ferro em matriz particulada

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAIS LABORATÓRIO DE CORROÇÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS					
<b>PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ PARTICULADA</b>							
<b>FERRO LOW U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0353	normal	3,16	0,011170	1,0	0,01117	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0454	normal	1,00	0,045416	1,0	0,0454	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,0474 % m/m	3
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	3,31		$U$	0,16 % m/m	
<b>FERRO LOW U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,1495	normal	3,16	0,047292	1,0	0,04729	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0666	normal	1,00	0,066599	1,0	0,0666	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,0821 % m/m	6
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	2,52		$U$	0,21 % m/m	
<b>FERRO MED U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0811	normal	3,16	0,025639	1,0	0,02564	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0338	normal	1,00	0,033777	1,0	0,0338	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,0432 % m/m	7
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	2,43		$U$	0,10 % m/m	
<b>FERRO MED U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,1242	normal	3,16	0,039267	1,0	0,03927	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0579	normal	1,00	0,057948	1,0	0,0579	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,0705 % m/m	6
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	2,52		$U$	0,18 % m/m	
<b>FERRO HI U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,1091	normal	3,16	0,034513	1,0	0,03451	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0857	normal	1,00	0,085736	1,0	0,0857	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,0928 % m/m	4
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	2,87		$U$	0,27 % m/m	
<b>FERRO HI U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,3226	normal	3,16	0,102028	1,0	0,10203	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,1041	normal	1,00	0,104067	1,0	0,1041	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,1460 % m/m	8
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	2,37		$U$	0,35 % m/m	

Apêndice II.4 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração LOW, MED e HI do níquel em matriz particulada

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAIS LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS					
<b>PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ PARTICULADA</b>							
<b>NÍQUEL LOW <math>U(\min)</math></b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0235	normal	3,16	0,007441	1,0	0,00744	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0129	normal	1,00	0,012910	1,0	0,0129	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$U_c$	0,0169 % m/m	11
Incerteza expandida			$k=$	2,25	U	0,04 % m/m	
<b>NÍQUEL LOW <math>U(\max)</math></b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0512	normal	3,16	0,016178	1,0	0,01618	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0225	normal	1,00	0,022461	1,0	0,0225	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$U_c$	0,0288 % m/m	9
Incerteza expandida			$k=$	2,32	U	0,07 % m/m	
<b>NÍQUEL MED <math>U(\min)</math></b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0561	normal	3,16	0,017739	1,0	0,01774	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0225	normal	1,00	0,022534	1,0	0,0225	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$U_c$	0,0298 % m/m	8
Incerteza expandida			$k=$	2,37	U	0,07 % m/m	
<b>NÍQUEL MED <math>U(\max)</math></b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,1043	normal	3,16	0,032967	1,0	0,03297	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0407	normal	1,00	0,040749	1,0	0,0407	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$U_c$	0,0530 % m/m	7
Incerteza expandida			$k=$	2,43	U	0,13 % m/m	
<b>NÍQUEL HI <math>U(\min)</math></b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,1043	normal	3,16	0,032967	1,0	0,03297	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0580	normal	1,00	0,057999	1,0	0,0580	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$U_c$	0,0672 % m/m	5
Incerteza expandida			$k=$	2,65	U	0,18 % m/m	
<b>NÍQUEL HI <math>U(\max)</math></b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,2721	normal	3,16	0,086060	1,0	0,08606	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,1091	normal	1,00	0,109137	1,0	0,1091	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$U_c$	0,1392 % m/m	7
Incerteza expandida			$k=$	2,43	U	0,34 % m/m	

Apêndice II.5 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração LOW, MED e HI do chumbo em matriz particulada

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAIS LABORATORIO DE CORROSAO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS					
<b>PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ PARTICULADA</b>							
<b>CHUMBO LOW U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0150	normal	3,16	0,004740	1,0	0,00474	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0168	normal	1,00	0,016804	1,0	0,0168	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0192 % m/m	6
Incerteza expandida		$k=$	2,52		U	0,05 % m/m	
<b>CHUMBO LOW U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0499	normal	3,16	0,015771	1,0	0,01577	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0306	normal	1,00	0,030573	1,0	0,0306	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0353 % m/m	6
Incerteza expandida		$k=$	2,52		U	0,09 % m/m	
<b>CHUMBO MED U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0499	normal	3,16	0,015771	1,0	0,01577	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0322	normal	1,00	0,032235	1,0	0,0322	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0368 % m/m	4
Incerteza expandida		$k=$	2,87		U	0,11 % m/m	
<b>CHUMBO MED U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,1149	normal	3,16	0,036334	1,0	0,03633	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0565	normal	1,00	0,056454	1,0	0,0565	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0676 % m/m	5
Incerteza expandida		$k=$	2,65		U	0,18 % m/m	
<b>CHUMBO HI U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,1149	normal	3,16	0,036334	1,0	0,03633	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,1020	normal	1,00	0,102009	1,0	0,1020	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,1086 % m/m	3
Incerteza expandida		$k=$	3,31		U	0,36 % m/m	
<b>CHUMBO HI U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,3031	normal	3,16	0,095848	1,0	0,09585	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,1961	normal	1,00	0,196066	1,0	0,1961	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,2184 % m/m	4
Incerteza expandida		$k=$	2,87		U	0,63 % m/m	

Apêndice II.6 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração LOW, MED e HI do estanho em matriz particulada

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAIS LABORATORIO DE CORROSAO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS					
<b>PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ PARTICULADA</b>							
<b>ESTANHO LOW U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0060	normal	3,16	0,001884	1,0	0,00188	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0206	normal	1,00	0,020597	1,0	0,0206	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0222 % m/m	5
Incerteza expandida			k=	2,65	U	0,06 % m/m	
<b>ESTANHO LOW U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0436	normal	3,16	0,013800	1,0	0,01380	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0350	normal	1,00	0,035010	1,0	0,0350	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0385 % m/m	5
Incerteza expandida			k=	2,65	U	0,10 % m/m	
<b>ESTANHO MED U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0436	normal	3,16	0,013800	1,0	0,01380	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0416	normal	1,00	0,041616	1,0	0,0416	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0446 % m/m	3
Incerteza expandida			k=	3,31	U	0,15 % m/m	
<b>ESTANHO MED U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0981	normal	3,16	0,031011	1,0	0,03101	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0777	normal	1,00	0,077656	1,0	0,0777	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0840 % m/m	4
Incerteza expandida			k=	2,87	U	0,24 % m/m	
<b>ESTANHO HI U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0981	normal	3,16	0,031011	1,0	0,03101	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,1245	normal	1,00	0,124455	1,0	0,1245	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,1285 % m/m	3
Incerteza expandida			k=	3,31	U	0,42 % m/m	
<b>ESTANHO HI U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,3217	normal	3,16	0,101739	1,0	0,10174	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,1948	normal	1,00	0,194836	1,0	0,1948	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,2199 % m/m	4
Incerteza expandida			k=	2,87	U	0,63 % m/m	

Apêndice II.7 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração LOW, MED e HI do zinco em matriz particulada

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAIS LABORATORIO DE CORROSAO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS					
<b>PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ PARTICULADA</b>							
<b>ZINCO LOW U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0234	normal	3,16	0,007394	1,0	0,00739	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0240	normal	1,00	0,024018	1,0	0,0240	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0264 % m/m	5
Incerteza expandida		$k=$	2,65		$U$	0,07 % m/m	
<b>ZINCO LOW U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0411	normal	3,16	0,012997	1,0	0,01300	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0429	normal	1,00	0,042913	1,0	0,0429	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0455 % m/m	5
Incerteza expandida		$k=$	2,65		$U$	0,12 % m/m	
<b>ZINCO MED U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0411	normal	3,16	0,012997	1,0	0,01300	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0220	normal	1,00	0,022013	1,0	0,0220	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0268 % m/m	6
Incerteza expandida		$k=$	2,52		$U$	0,07 % m/m	
<b>ZINCO MED U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0840	normal	3,16	0,026558	1,0	0,02656	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0394	normal	1,00	0,039417	1,0	0,0394	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0482 % m/m	6
Incerteza expandida		$k=$	2,52		$U$	0,12 % m/m	
<b>ZINCO HI U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,0840	normal	3,16	0,026558	1,0	0,02656	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0259	normal	1,00	0,025879	1,0	0,0259	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0379 % m/m	10
Incerteza expandida		$k=$	2,28		$U$	0,09 % m/m	
<b>ZINCO HI U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{rel}$
Repetibilidade	0,2260	normal	3,16	0,071470	1,0	0,07147	9
Valor do MRC	0,0160	normal	2,00	0,008000	1,0	0,00800	infinito
Curva de calibração	0,0491	normal	1,00	0,049058	1,0	0,0491	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,0003	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,0871 % m/m	11
Incerteza expandida		$k=$	2,25		$U$	0,20 % m/m	

## APÊNDICE III – Resultados das medições das amostras reais particuladas feitas com o espectrômetro portátil EDXRF, uso das curvas de calibração para matriz particulada

### Apêndice III.1a – Resultados das três amostras ARP-01, ARP-02 e ARP-03 do Fabricante A

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL						
		ESCOLA DE ENGENHARIA						
		DEPARTAMENTO DE MATERIAIS						
		LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS						
Instrumento:	Espectrômetro EDXRF	Modelo:	NITON XL3t GOLDD+	Fabricante:	ThermoFisher Scientific			
No. Identificação:	EQX-08	No. Série:	89512	Técnico:	Alex Krumpfenauer			
Certif. Calibração:	Interno, válido até março/2022	Material:	PCI de lâmpadas de LED moidas granulometria < 1 mm					
Observação: Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High 30s/cada, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check"								
Amostra	ARP-01	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,090	1,580	4,691	0,254	-	0,004	3,066
		0,099	1,667	6,002	0,268	-	0,014	4,008
		0,140	1,853	6,655	0,289	-	0,005	4,289
		0,083	1,149	3,930	0,278	-	0,015	3,176
		0,111	1,843	5,659	0,255	-	0,014	3,501
	Média	0,105	1,618	5,387	0,269	-	0,010	3,608
Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada		0,164	1,394	5,002	0,194	-	OUT	3,421
		0,184	1,474	6,121	0,205	-	OUT	4,273
		0,272	1,644	6,677	0,223	-	OUT	4,527
		0,149	0,999	4,353	0,214	-	OUT	3,520
		0,211	1,635	5,828	0,195	-	OUT	3,814
Desvio Padrão		0,048	0,263	0,921	0,012	-	OUT	0,478
Desvio padrão das médias		0,022	0,118	0,412	0,006	-	OUT	0,214
ARP-01	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn	
MÉDIA GERAL (% m/m)	0,20	1,43	5,60	0,21	-	OUT	3,91	
Up	0,10	0,33	1,20	0,07	-	OUT	0,61	
Valor Medido % m/m	0,2±0,1	1,43±0,33	5,6±1,2	0,21±0,07	-	OUT	3,91±0,61	
Amostra	ARP-02	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,108	2,522	9,661	0,547	-	0,023	6,084
		0,084	1,525	5,548	0,394	-	0,015	5,137
		0,084	1,321	3,934	0,254	-	0,011	3,521
		0,108	1,746	8,295	0,609	-	0,007	5,19
		0,096	1,360	6,892	0,359	-	0,021	4,526
	Média	0,096	1,695	6,866	0,433	-	0,015	4,892
Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada		0,204	2,258	9,242	0,433	-	OUT	5,860
		0,152	1,343	5,734	0,309	-	OUT	5,261
		0,151	1,157	4,356	0,194	-	OUT	4,240
		0,204	1,546	8,077	0,484	-	OUT	5,295
		0,177	1,193	6,880	0,279	-	OUT	4,875
Desvio Padrão		0,026	0,451	1,917	0,118	-	OUT	0,598
Desvio padrão das médias		0,012	0,202	0,857	0,053	-	OUT	0,267
ARP-02	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn	
MÉDIA GERAL (% m/m)	0,18	1,50	6,86	0,34	-	OUT	5,11	
Up	0,09	0,59	2,52	0,15	-	OUT	0,84	
Valor Medido % m/m	0,18±0,09	1,5±0,59	6,86±2,52	0,34±0,15	-	OUT	5,11±0,84	
Amostra	ARP-03	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,128	2,230	7,179	0,339	-	0,015	4,121
		0,132	2,269	7,274	0,339	-	0,014	4,186
		0,137	2,250	7,115	0,347	-	0,013	4,25
		0,116	2,238	8,104	0,368	-	0,018	4,896
		0,112	1,918	5,844	0,298	-	0,007	3,818
	Média	0,125	2,181	7,103	0,338	-	0,013	4,254
Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada		0,246	2,026	7,125	0,264	-	OUT	4,375
		0,255	2,060	7,206	0,264	-	OUT	4,434
		0,266	2,043	7,070	0,270	-	OUT	4,491
		0,222	2,032	7,914	0,287	-	OUT	5,076
		0,212	1,752	5,986	0,230	-	OUT	4,101
Desvio Padrão		0,023	0,130	0,691	0,020	-	OUT	0,357
Desvio padrão das médias		0,010	0,058	0,309	0,009	-	OUT	0,160
ARP-03	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn	
MÉDIA GERAL (% m/m)	0,24	1,98	7,06	0,26	-	OUT	4,50	
Up	0,09	0,18	0,88	0,07	-	OUT	0,45	
Valor Medido % m/m	0,24±0,09	1,98±0,18	7,06±0,88	0,26±0,07	-	OUT	4,5±0,45	

Apêndice III.1b – Consolidação dos resultados das três amostras ARP-01, ARP-02 e ARP-03 para o Fabricante A

<b>FABRICANTE A</b>	<b>ARP-01</b>	0,164	1,394	5,002	0,194	-	OUT	3,421
		0,184	1,474	6,121	0,205	-	OUT	4,273
		0,272	1,644	6,677	0,223	-	OUT	4,527
		0,149	0,999	4,353	0,214	-	OUT	3,520
		0,211	1,635	5,828	0,195	-	OUT	3,814
	<b>ARP-02</b>	0,204	2,258	9,242	0,433	-	OUT	5,860
		0,152	1,343	5,734	0,309	-	OUT	5,261
		0,151	1,157	4,356	0,194	-	OUT	4,240
		0,204	1,546	8,077	0,484	-	OUT	5,295
		0,177	1,193	6,880	0,279	-	OUT	4,875
	<b>ARP-03</b>	0,246	2,026	7,125	0,264	-	OUT	4,375
		0,255	2,060	7,206	0,264	-	OUT	4,434
		0,266	2,043	7,070	0,270	-	OUT	4,491
		0,222	2,032	7,914	0,287	-	OUT	5,076
		0,212	1,752	5,986	0,230	-	OUT	4,101

<b>FABRICANTE A</b>	Elemento Químico	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
	Desvio Padrão	0,042	0,384	1,370	0,086	-	OUT	0,678
	Desvio padrão das médias	0,011	0,099	0,354	0,022	-	OUT	0,175
	MÉDIA GERAL (% m/m)	0,20	1,64	6,50	0,27	-	OUT	4,50
	Up	0,09	0,29	1,01	0,08	-	OUT	0,51
	Valor Medido % m/m	0,2±0,09	1,64±0,29	6,5±1,01	0,27±0,08	-	OUT	4,5±0,51

	Elemento Químico	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
<b>ARP-01</b>	Valor Medido % m/m	0,2±0,1	1,43±0,33	5,6±1,2	0,21±0,07	-	OUT	3,91±0,61
<b>ARP-02</b>	Valor Medido % m/m	0,18±0,09	1,5±0,59	6,86±2,52	0,34±0,15	-	OUT	5,11±0,84
<b>ARP-03</b>	Valor Medido % m/m	0,24±0,09	1,98±0,18	7,06±0,88	0,26±0,07	-	OUT	4,5±0,45
<b>FABRICANTE A</b>	Valor Medido % m/m	0,2±0,09	1,64±0,29	6,5±1,01	0,27±0,08	-	OUT	4,5±0,51

## Apêndice III.1c – Cálculos de incerteza de medição das três amostras ARP-01, ARP-02 e ARP-03 do Fabricante A



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	HI	LOW	OUT	OUT	MED
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	-0,0543	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	0,6484
Coefficiente angular (b)	2,1621	0,9166	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,9043
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	0,12	0,43	0,07	OUT	OUT	0,24
Incerteza combinada u(cal)	0,035320	0,045547	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,084002
Graus de Liberdade vi	6	5	10	9	OUT	OUT	4
Fator de cobertura k	2,52	2,65	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87
Erro de indicação	0,05	0,07	0,20	0,03	OUT	OUT	0,12

ARP-01	Repet.	Resol.	Ucal	Inc. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	uc(y)	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,022	0,00029	0,035320	0,041449	4	-	6	9	2,32		0,10
Zn	0,118	0,00029	0,045547	0,126215	4	-	5	5	2,65		0,33
Cu	0,412	0,00029	0,187997	0,452921	4	-	10	5	2,65		1,20
Ni	0,006	0,00029	0,028815	0,029352	4	-	9	9	2,32		0,07
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,214	0,00029	0,084002	0,229493	4	-	4	5	2,65		0,61

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	HI	LOW	OUT	OUT	HI
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	-0,0543	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	2,0159
Coefficiente angular (b)	2,1621	0,9166	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,6318
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	0,12	0,43	0,07	OUT	OUT	0,63
Incerteza combinada u(cal)	0,035320	0,045547	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,219946
Graus de Liberdade vi	6	5	10	9	OUT	OUT	4
Fator de cobertura k	2,52	2,65	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87
Erro de indicação	0,05	0,07	0,20	0,03	OUT	OUT	0,34

ARP-02	Repet.	Resol.	Ucal	Inc. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	uc(y)	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,012	0,00029	0,035320	0,037248	4	-	6	7	2,43		0,09
Zn	0,202	0,00029	0,045547	0,206705	4	-	5	4	2,87		0,59
Cu	0,857	0,00029	0,187997	0,877565	4	-	10	4	2,87		2,52
Ni	0,053	0,00029	0,028815	0,060014	4	-	9	6	2,52		0,15
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,267	0,00029	0,219946	0,346259	4	-	4	7	2,43		0,84

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW	MED	HI	LOW	OUT	OUT	MED
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	0,0688	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	0,6484
Coefficiente angular (b)	2,1621	0,8775	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,9043
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	0,12	0,43	0,07	OUT	OUT	0,24
Incerteza combinada u(cal)	0,035320	0,048198	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,084002
Graus de Liberdade vi	6	6	10	9	OUT	OUT	4
Fator de cobertura k	2,52	2,52	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87
Erro de indicação	0,05	0,05	0,20	0,03	OUT	OUT	0,12

ARP-03	Repet.	Resol.	Ucal	Inc. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	uc(y)	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,010	0,00029	0,035320	0,036732	4	-	6	6	2,52		0,09
Zn	0,058	0,00029	0,048198	0,075396	4	-	6	8	2,37		0,18
Cu	0,309	0,00029	0,187997	0,361614	4	-	10	7	2,43		0,88
Ni	0,009	0,00029	0,028815	0,030239	4	-	9	10	2,28		0,07
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,160	0,00029	0,084002	0,180534	4	-	4	6	2,52		0,45

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW	MED	HI	LOW	OUT	OUT	MED
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	0,0688	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	0,6484
Coefficiente angular (b)	2,1621	0,8775	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,9043
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	0,12	0,43	0,07	OUT	OUT	0,24
Incerteza combinada u(cal)	0,035320	0,048198	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,084002
Graus de Liberdade vi	6	6	10	9	OUT	OUT	4
Fator de cobertura k	2,52	2,52	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87
Erro de indicação	0,05	0,05	0,20	0,03	OUT	OUT	0,12

FABRICANTE A	Repet.	Resol.	Ucal	Inc. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	uc(y)	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,011	0,00029	0,035320	0,036936	4	-	6	7	2,43		0,09
Zn	0,099	0,00029	0,048198	0,110269	4	-	6	5	2,65		0,29
Cu	0,354	0,00029	0,187997	0,400673	4	-	10	6	2,52		1,01
Ni	0,022	0,00029	0,028815	0,036326	4	-	9	12	2,23		0,08
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,175	0,00029	0,084002	0,194064	4	-	4	5	2,65		0,51

## Apêndice III.2a – Resultados das três amostras ARP-04, ARP-05 e ARP-06 do Fabricante B



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

Instrumento: Espectrômetro EDXRF Modelo: NITON XL3t GOLDD+ Fabricante: ThermoFisher Scientific  
 No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512 Técnico: Alex Krummenauer  
 Certif. Calibração: Interno, válido até março/2022 Material: PCI de lâmpadas de LED moídas granulometria < 1 mm

Observação: Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High 30s/cada, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check"

Amostra	ARP-04	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,167	0,222	6,882	0,270	-	0,023	6,843
		0,178	0,206	6,239	0,199	-	0,017	7,041
		0,119	0,150	4,558	0,146	-	0,013	4,021
		0,151	0,231	5,758	0,136	-	0,015	6,162
		0,171	0,204	5,477	0,177	-	0,029	6,077
Média		0,157	0,203	5,783	0,186	-	0,019	6,029

Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada	0,331	OUT	6,872	0,207	-	OUT	6,339
	0,354	OUT	6,323	0,149	-	OUT	6,464
	0,227	OUT	4,888	0,106	-	OUT	4,556
	0,296	OUT	5,913	0,098	-	OUT	5,909
	0,339	OUT	5,673	0,131	-	OUT	5,855
Desvio Padrão	0,051	OUT	0,740	0,044	-	OUT	0,757
Desvio padrão das médias	0,023	OUT	0,331	0,020	-	OUT	0,338

ARP-04	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
MÉDIA GERAL (% m/m)	0,31	OUT	5,93	0,14	-	OUT	5,82
Up	0,10	OUT	0,96	0,08	-	OUT	1,02
Valor Medido % m/m	0,31±0,1	OUT	5,93±0,96	0,14±0,08	-	OUT	5,82±1,02

Amostra	ARP-05	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,133	0,123	5,912	0,209	-	0,031	5,88
		0,253	0,154	7,168	0,281	-	0,024	8,898
		0,198	0,112	9,276	0,297	-	0,037	8,091
		0,141	0,142	6,604	0,154	-	0,022	5,954
		0,320	0,133	11,402	0,183	-	0,025	9,937
Média		0,209	0,133	8,072	0,225	-	0,028	7,752

Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada	0,258	OUT	6,044	0,157	-	OUT	5,731
	0,517	OUT	7,115	0,216	-	OUT	7,638
	0,397	OUT	8,914	0,229	-	OUT	7,128
	0,275	OUT	6,634	0,112	-	OUT	5,778
	0,662	OUT	10,728	0,136	-	OUT	8,294
Desvio Padrão	0,170	OUT	1,916	0,051	-	OUT	1,136
Desvio padrão das médias	0,076	OUT	0,857	0,023	-	OUT	0,508

ARP-05	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
MÉDIA GERAL (% m/m)	0,42	OUT	7,89	0,17	-	OUT	6,91
Up	0,22	OUT	2,52	0,08	-	OUT	1,47
Valor Medido % m/m	0,42±0,22	OUT	7,89±2,52	0,17±0,08	-	OUT	6,91±1,47

Amostra	ARP-06	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,219	0,094	12,085	0,391	-	0,028	11,756
		0,149	0,072	4,968	0,135	-	0,025	6,614
		0,180	0,078	5,919	0,233	-	0,028	7,897
		0,246	0,080	11,078	0,172	3,363	0,037	13,9
		0,233	0,076	7,016	0,199	-	0,026	8,379
Média		0,205	0,080	8,213	0,226	0,673	0,029	9,709

Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada	0,444	OUT	11,310	0,306	OUT	OUT	9,443
	0,291	OUT	5,238	0,097	OUT	OUT	6,195
	0,359	OUT	6,050	0,177	OUT	OUT	7,005
	0,501	OUT	10,451	0,127	OUT	OUT	10,798
	0,473	OUT	6,986	0,149	OUT	OUT	7,310
Desvio Padrão	0,087	OUT	2,712	0,081	OUT	OUT	1,906
Desvio padrão das médias	0,039	OUT	1,213	0,036	OUT	OUT	0,852

ARP-06	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
MÉDIA GERAL (% m/m)	0,41	OUT	8,01	0,17	OUT	OUT	8,15
Up	0,12	OUT	3,52	0,11	OUT	OUT	2,53
Valor Medido % m/m	0,41±0,12	OUT	8,01±3,52	0,17±0,11	OUT	OUT	8,15±2,53

Apêndice III.2b – Consolidação dos resultados das três amostras ARP-04, ARP-05 e ARP-06 para o Fabricante B

<b>FABRICANTE B</b>	<b>ARP-04</b>	0,331	OUT	6,872	0,207	-	OUT	6,339
		0,354	OUT	6,323	0,149	-	OUT	6,464
		0,227	OUT	4,888	0,106	-	OUT	4,556
		0,296	OUT	5,913	0,098	-	OUT	5,909
		0,339	OUT	5,673	0,131	-	OUT	5,855
	<b>ARP-05</b>	0,258	OUT	6,044	0,157	-	OUT	5,731
		0,517	OUT	7,115	0,216	-	OUT	7,638
		0,397	OUT	8,914	0,229	-	OUT	7,128
		0,275	OUT	6,634	0,112	-	OUT	5,778
		0,662	OUT	10,728	0,136	-	OUT	8,294
	<b>ARP-06</b>	0,444	OUT	11,310	0,306	OUT	OUT	9,443
		0,291	OUT	5,238	0,097	OUT	OUT	6,195
		0,359	OUT	6,050	0,177	OUT	OUT	7,005
		0,501	OUT	10,451	0,127	OUT	OUT	10,798
		0,473	OUT	6,986	0,149	OUT	OUT	7,310

<b>FABRICANTE B</b>	Elemento Químico	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
	Desvio Padrão	0,118	OUT	2,068	0,058	-	OUT	1,593
	Desvio padrão das médias	0,031	OUT	0,534	0,015	-	OUT	0,411
	MÉDIA GERAL (% m/m)	0,38	OUT	7,28	0,16	-	OUT	6,96
	Up	0,11	OUT	1,50	0,07	-	OUT	1,17
	Valor Medido % m/m	0,38±0,11	OUT	7,28±1,5	0,16±0,07	-	OUT	6,96±1,17

	Elemento Químico	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
<b>ARP-04</b>	Valor Medido % m/m	0,31±0,1	OUT	5,93±0,96	0,14±0,08	-	OUT	5,82±1,02
<b>ARP-05</b>	Valor Medido % m/m	0,42±0,22	OUT	7,89±2,52	0,17±0,08	-	OUT	6,91±1,47
<b>ARP-06</b>	Valor Medido % m/m	0,41±0,12	OUT	8,01±3,52	0,17±0,11	OUT	OUT	8,15±2,53
<b>FABRICANTE B</b>	Valor Medido % m/m	0,38±0,11	OUT	7,28±1,5	0,16±0,07	-	OUT	6,96±1,17

## Apêndice III.2c – Cálculos de incerteza de medição das três amostras ARP-04, ARP-05 e ARP-06 do Fabricante B



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	HI
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	2,0159
Coefficiente angular (b)	2,1621	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,6318
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,63
Incerteza combinada u(cal)	0,035320	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,219946
Graus de Liberdade vi	6	OUT	10	9	OUT	OUT	4
Fator de cobertura k	2,52	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87
Erro de indicação	0,05	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,34

ARP-04	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c(y))	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,023	0,00029	0,035320	0,042008	4	-	6	9	2,32		0,10
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Cu	0,331	0,00029	0,187997	0,380751	4	-	10	6	2,52		0,96
Ni	0,020	0,00029	0,028815	0,034804	4	-	9	12	2,23		0,08
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,338	0,00029	0,219946	0,403630	4	-	4	6	2,52		1,02

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	HI
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	2,0159
Coefficiente angular (b)	2,1621	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,6318
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,63
Incerteza combinada u(cal)	0,035320	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,219946
Graus de Liberdade vi	6	OUT	10	9	OUT	OUT	4
Fator de cobertura k	2,52	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87
Erro de indicação	0,05	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,34

ARP-05	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c(y))	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,076	0,00029	0,035320	0,083906	4	-	6	5	2,65		0,22
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Cu	0,857	0,00029	0,187997	0,87256	4	-	10	4	2,87		2,52
Ni	0,023	0,00029	0,028815	0,036629	4	-	9	12	2,23		0,08
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,508	0,00029	0,219946	0,553750	4	-	4	5	2,65		1,47

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	HI
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	2,0159
Coefficiente angular (b)	2,1621	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,6318
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,63
Incerteza combinada u(cal)	0,035320	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,219946
Graus de Liberdade vi	6	OUT	10	9	OUT	OUT	4
Fator de cobertura k	2,52	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87
Erro de indicação	0,05	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,34

ARP-06	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c(y))	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,039	0,00029	0,035320	0,052454	4	-	6	9	2,32		0,12
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Cu	1,213	0,00029	0,187997	1,227377	4	-	10	4	2,87		3,52
Ni	0,036	0,00029	0,028815	0,046203	4	-	9	9	2,32		0,11
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,852	0,00029	0,219946	0,880116	4	-	4	4	2,87		2,53

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	HI
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	2,0159
Coefficiente angular (b)	2,1621	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,6318
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,63
Incerteza combinada u(cal)	0,035320	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,219946
Graus de Liberdade vi	6	OUT	10	9	OUT	OUT	4
Fator de cobertura k	2,52	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87
Erro de indicação	0,05	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,34

FABRICANTE B	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c(y))	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,031	0,00029	0,035320	0,046671	4	-	6	9	2,32		0,11
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Cu	0,534	0,00029	0,187997	0,565980	4	-	10	5	2,65		1,50
Ni	0,015	0,00029	0,028815	0,032500	4	-	9	12	2,23		0,07
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,411	0,00029	0,219946	0,466371	4	-	4	6	2,52		1,17

## Apêndice III.3a – Resultados das três amostras ARP-07, ARP-08 e ARP-09 do Fabricante C



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

Instrumento: Espectrômetro EDXRF Modelo: NITON XL3t GOLDD+ Fabricante: ThermoFisher Scientific  
 No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512 Técnico: Alex Krummenauer  
 Certif. Calibração: Interno, válido até março/2022 Material: PCI de lâmpadas de LED moídas granulometria < 1 mm

Observação: Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High 30s/cada, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check"

Amostra	ARP-07	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		3,021	0,108	8,385	0,192	-	0,005	3,26
		2,816	0,136	9,937	0,200	-	0,010	3,092
		2,109	0,103	8,848	0,204	-	0,015	2,395
		2,099	0,113	7,216	0,188	-	0,005	2,393
		2,570	0,112	7,538	0,206	-	0,015	2,993
	Média	2,523	0,115	8,385	0,198	-	0,010	2,827

Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada	6,253	OUT	8,154	0,144	-	OUT	3,596
	5,954	OUT	9,478	0,150	-	OUT	3,444
	4,923	OUT	8,548	0,153	-	OUT	2,814
	4,907	OUT	7,156	0,141	-	OUT	2,812
	5,596	OUT	7,431	0,155	-	OUT	3,355
Desvio Padrão	0,605	OUT	0,926	0,006	-	OUT	0,367
Desvio padrão das médias	0,270	OUT	0,414	0,003	-	OUT	0,164

ARP-07	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
MÉDIA GERAL (% m/m)	5,53	OUT	8,15	0,15	-	OUT	3,20
Up	0,84	OUT	1,20	0,07	-	OUT	0,49
Valor Medido % m/m	5,53±0,84	OUT	8,15±1,2	0,15±0,07	-	OUT	3,2±0,49

Amostra	ARP-08	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		2,618	0,090	10,347	0,192	-	0,055	3,257
		2,039	0,096	8,308	0,158	-	0,012	2,357
		2,544	0,108	11,086	0,249	-	0,012	3,174
		2,977	0,115	10,538	0,296	-	0,022	3,378
		3,365	0,104	12,199	0,287	-	0,026	3,838
	Média	2,708	0,103	10,496	0,236	-	0,025	3,201

Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada	5,665	OUT	9,828	0,144	-	OUT	3,594
	4,820	OUT	8,088	0,115	-	OUT	2,780
	5,557	OUT	10,458	0,190	-	OUT	3,519
	6,189	OUT	9,990	0,228	-	OUT	3,703
	6,755	OUT	11,407	0,221	-	OUT	4,119
Desvio Padrão	0,725	OUT	1,211	0,049	-	OUT	0,486
Desvio padrão das médias	0,324	OUT	0,542	0,022	-	OUT	0,217

ARP-08	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
MÉDIA GERAL (% m/m)	5,80	OUT	9,95	0,18	-	OUT	3,54
Up	0,95	OUT	1,64	0,08	-	OUT	0,62
Valor Medido % m/m	5,8±0,95	OUT	9,95±1,64	0,18±0,08	-	OUT	3,54±0,62

Amostra	ARP-09	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		1,496	0,093	7,364	0,219	-	0,007	1,646
		2,149	0,116	8,664	0,205	-	0,007	2,189
		2,356	0,117	7,391	0,241	-	0,019	2,6
		2,465	0,121	8,726	0,283	-	0,022	2,582
		2,441	0,102	10,104	0,176	-	0,020	2,464
	Média	2,181	0,110	8,450	0,225	-	0,015	2,296

Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada	3,241	OUT	7,283	0,166	-	OUT	2,137
	4,728	OUT	8,392	0,154	-	OUT	2,628
	5,200	OUT	7,305	0,183	-	OUT	2,999
	5,450	OUT	8,444	0,218	-	OUT	2,983
	5,395	OUT	9,621	0,130	-	OUT	2,876
Desvio Padrão	0,918	OUT	0,969	0,033	-	OUT	0,361
Desvio padrão das médias	0,411	OUT	0,433	0,015	-	OUT	0,161

ARP-09	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
MÉDIA GERAL (% m/m)	4,80	OUT	8,21	0,17	-	OUT	2,72
Up	1,19	OUT	1,25	0,07	-	OUT	0,46
Valor Medido % m/m	4,8±1,19	OUT	8,21±1,25	0,17±0,07	-	OUT	2,72±0,46

Apêndice III.3b – Consolidação dos resultado das três amostras ARP-07, ARP-08 e ARP-09 para o Fabricante C

<b>FABRICANTE C</b>	<b>ARP-07</b>	6,253	OUT	8,154	0,144	-	OUT	3,596
		5,954	OUT	9,478	0,150	-	OUT	3,444
		4,923	OUT	8,548	0,153	-	OUT	2,814
		4,907	OUT	7,156	0,141	-	OUT	2,812
		5,596	OUT	7,431	0,155	-	OUT	3,355
	<b>ARP-08</b>	5,665	OUT	9,828	0,144	-	OUT	3,594
		4,820	OUT	8,088	0,115	-	OUT	2,780
		5,557	OUT	10,458	0,190	-	OUT	3,519
		6,189	OUT	9,990	0,228	-	OUT	3,703
		6,755	OUT	11,407	0,221	-	OUT	4,119
	<b>ARP-09</b>	3,241	OUT	7,283	0,166	-	OUT	2,137
		4,728	OUT	8,392	0,154	-	OUT	2,628
		5,200	OUT	7,305	0,183	-	OUT	2,999
		5,450	OUT	8,444	0,218	-	OUT	2,983
		5,395	OUT	9,621	0,130	-	OUT	2,876

<b>FABRICANTE C</b>	Elemento Químico	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
	Desvio Padrão	0,827	OUT	1,297	0,034	-	OUT	0,514
	Desvio padrão das médias	0,214	OUT	0,335	0,009	-	OUT	0,133
	MÉDIA GERAL (% m/m)	5,38	OUT	8,77	0,17	-	OUT	3,16
	Up	0,64	OUT	0,97	0,07	-	OUT	0,40
	Valor Medido % m/m	5,38±0,64	OUT	8,77±0,97	0,17±0,07	-	OUT	3,16±0,4

	Elemento Químico	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
<b>ARP-07</b>	Valor Medido % m/m	5,53±0,84	OUT	8,15±1,2	0,15±0,07	-	OUT	3,2±0,49
<b>ARP-08</b>	Valor Medido % m/m	5,8±0,95	OUT	9,95±1,64	0,18±0,08	-	OUT	3,54±0,62
<b>ARP-09</b>	Valor Medido % m/m	4,8±1,19	OUT	8,21±1,25	0,17±0,07	-	OUT	2,72±0,46
<b>FABRICANTE C</b>	Valor Medido % m/m	5,38±0,64	OUT	8,77±0,97	0,17±0,07	-	OUT	3,16±0,4

## Apêndice III.3c – Cálculos de incerteza de medição das três amostras ARP-07, ARP-08 e ARP-09 do Fabricante C



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	HI	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	MED
Interceptação do eixo (a)	1,8463	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	0,6484
Coefficiente angular (b)	1,4586	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,9043
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,63	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,24
Incerteza combinada u(cal)	0,218387	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,084002
Graus de Liberdade vi	4	OUT	10	9	OUT	OUT	4
Fator de cobertura k	2,87	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87
Erro de indicação	0,26	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,12

ARP-07	Repet.	Resol.	Ucal	Inc. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(cy)	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,270	0,00029	0,218387	0,347609	4	-	4	7	2,43	OUT	0,84
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Cu	0,414	0,00029	0,187997	0,454593	4	-	10	5	2,65	OUT	1,20
Ni	0,003	0,00029	0,028815	0,028950	4	-	9	9	2,32	OUT	0,07
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Sn	0,164	0,00029	0,084002	0,184527	4	-	4	5	2,65	OUT	0,49

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	HI	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	MED
Interceptação do eixo (a)	1,8463	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	0,6484
Coefficiente angular (b)	1,4586	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,9043
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,63	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,24
Incerteza combinada u(cal)	0,218387	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,084002
Graus de Liberdade vi	4	OUT	10	9	OUT	OUT	4
Fator de cobertura k	2,87	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87
Erro de indicação	0,26	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,12

ARP-08	Repet.	Resol.	Ucal	Inc. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(cy)	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,324	0,00029	0,218387	0,390825	4	-	4	7	2,43	OUT	0,95
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Cu	0,542	0,00029	0,187997	0,573209	4	-	10	4	2,87	OUT	1,64
Ni	0,022	0,00029	0,028815	0,036185	4	-	9	12	2,23	OUT	0,08
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Sn	0,217	0,00029	0,084002	0,232827	4	-	4	5	2,65	OUT	0,62

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	MED	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	MED
Interceptação do eixo (a)	-0,1713	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	0,6484
Coefficiente angular (b)	2,2803	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,9043
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,18	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,24
Incerteza combinada u(cal)	0,067611	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,084002
Graus de Liberdade vi	5	OUT	10	9	OUT	OUT	4
Fator de cobertura k	2,65	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87
Erro de indicação	0,08	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,12

ARP-09	Repet.	Resol.	Ucal	Inc. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(cy)	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,411	0,00029	0,067611	0,416175	4	-	5	4	2,87	OUT	1,19
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Cu	0,433	0,00029	0,187997	0,472393	4	-	10	5	2,65	OUT	1,25
Ni	0,015	0,00029	0,028815	0,032354	4	-	9	12	2,23	OUT	0,07
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Sn	0,161	0,00029	0,084002	0,181865	4	-	4	6	2,52	OUT	0,46

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	MED	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	MED
Interceptação do eixo (a)	-0,1713	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	0,6484
Coefficiente angular (b)	2,2803	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,9043
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,18	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,24
Incerteza combinada u(cal)	0,067611	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,084002
Graus de Liberdade vi	5	OUT	10	9	OUT	OUT	4
Fator de cobertura k	2,65	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87
Erro de indicação	0,08	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,12

FABRICANTE C	Repet.	Resol.	Ucal	Inc. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(cy)	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,214	0,00029	0,067611	0,224027	4	-	5	4	2,87	OUT	0,64
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Cu	0,335	0,00029	0,187997	0,383949	4	-	10	6	2,52	OUT	0,97
Ni	0,009	0,00029	0,028815	0,030158	4	-	9	10	2,28	OUT	0,07
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Sn	0,133	0,00029	0,084002	0,156974	4	-	4	6	2,52	OUT	0,40

## Apêndice III.4a – Resultados das três amostras ARP-10, ARP-11 e ARP-12 do Fabricante D



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

Instrumento: Espectrômetro EDXRF Modelo: NITON XL3t GOLDD+ Fabricante: ThermoFisher Scientific  
 No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512 Técnico: Alex Krummenauer  
 Certif. Calibração: Interno, válido até março/2022 Material: PCI de lâmpadas de LED moídas granulometria < 1 mm

Observação: Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High 30s/cada, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check"

Amostra	ARP-10	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,244	0,052	7,291	0,433	-	0,030	5,282
		0,251	0,061	5,207	0,263	-	0,016	4,648
		0,243	0,060	7,605	0,407	-	0,034	7,106
		0,160	0,059	4,783	0,224	-	0,009	3,543
		0,264	0,057	6,433	0,378	-	0,029	5,734
	Média	0,232	0,058	6,264	0,341	-	0,024	5,263

Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
	0,497	OUT	7,220	0,340	-	OUT	5,353
	0,513	OUT	5,443	0,201	-	OUT	4,953
	0,495	OUT	7,488	0,319	-	OUT	6,506
	0,315	OUT	5,080	0,170	-	OUT	4,254
0,540	OUT	6,488	0,295	-	OUT	5,639	
Desvio Padrão	0,090	OUT	1,061	0,075	-	OUT	0,833
Desvio padrão das médias	0,040	OUT	0,475	0,034	-	OUT	0,373

ARP-10	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
MÉDIA GERAL (% m/m)	0,47	OUT	6,34	0,26	-	OUT	5,34
Up	0,12	OUT	1,35	0,10	-	OUT	1,09
Valor Medido % m/m	0,47±0,12	OUT	6,34±1,35	0,26±0,1	-	OUT	5,34±1,09

Amostra	ARP-11	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,129	0,056	2,907	0,223	-	0,000	3,126
		0,138	0,066	2,947	0,224	-	0,008	2,976
		0,139	0,064	3,952	0,266	-	0,008	3,639
		0,118	0,068	3,639	0,213	-	0,004	2,814
		0,113	0,061	2,467	0,440	-	0,004	3,229
	Média	0,127	0,063	3,183	0,273	-	0,005	3,157

Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
	0,250	OUT	3,091	0,169	-	OUT	3,475
	0,268	OUT	3,131	0,170	-	OUT	3,339
	0,270	OUT	4,144	0,204	-	OUT	3,939
	0,226	OUT	3,828	0,160	-	OUT	3,193
0,214	OUT	2,647	0,346	-	OUT	3,568	
Desvio Padrão	0,025	OUT	0,606	0,078	-	OUT	0,282
Desvio padrão das médias	0,011	OUT	0,271	0,035	-	OUT	0,126

ARP-11	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
MÉDIA GERAL (% m/m)	0,25	OUT	3,37	0,21	-	OUT	3,50
Up	0,09	OUT	0,79	0,11	-	OUT	0,38
Valor Medido % m/m	0,25±0,09	OUT	3,37±0,79	0,21±0,11	-	OUT	3,5±0,38

Amostra	ARP-12	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,105	0,069	5,857	0,231	-	0,003	4,083
		0,126	0,064	5,048	0,220	-	0,006	6,248
		0,105	0,065	4,857	0,192	-	0,003	4,324
		0,121	0,057	3,108	0,196	-	0,003	3,04
		0,140	0,060	5,196	0,403	-	0,007	4,868
	Média	0,120	0,063	4,813	0,249	-	0,004	4,513

Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
	0,197	OUT	5,997	0,175	-	OUT	4,340
	0,243	OUT	5,307	0,167	-	OUT	6,298
	0,197	OUT	5,144	0,144	-	OUT	4,558
	0,232	OUT	3,651	0,147	-	OUT	3,397
0,272	OUT	5,433	0,316	-	OUT	5,050	
Desvio Padrão	0,032	OUT	0,874	0,072	-	OUT	1,063
Desvio padrão das médias	0,014	OUT	0,391	0,032	-	OUT	0,475

ARP-12	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
MÉDIA GERAL (% m/m)	0,23	OUT	5,11	0,19	-	OUT	4,73
Up	0,09	OUT	1,15	0,10	-	OUT	1,39
Valor Medido % m/m	0,23±0,09	OUT	5,11±1,15	0,19±0,1	-	OUT	4,73±1,39

Apêndice III.4b – Consolidação dos resultados das três amostras ARP-10, ARP-11 e ARP-12 para o Fabricante D

<b>FABRICANTE D</b>	<b>ARP-10</b>	0,497	OUT	7,220	0,340	-	OUT	5,353
		0,513	OUT	5,443	0,201	-	OUT	4,953
		0,495	OUT	7,488	0,319	-	OUT	6,506
		0,315	OUT	5,080	0,170	-	OUT	4,254
		0,540	OUT	6,488	0,295	-	OUT	5,639
	<b>ARP-11</b>	0,250	OUT	3,091	0,169	-	OUT	3,475
		0,268	OUT	3,131	0,170	-	OUT	3,339
		0,270	OUT	4,144	0,204	-	OUT	3,939
		0,226	OUT	3,828	0,160	-	OUT	3,193
		0,214	OUT	2,647	0,346	-	OUT	3,568
	<b>ARP-12</b>	0,197	OUT	5,997	0,175	-	OUT	4,340
		0,243	OUT	5,307	0,167	-	OUT	6,298
		0,197	OUT	5,144	0,144	-	OUT	4,558
		0,232	OUT	3,651	0,147	-	OUT	3,397
		0,272	OUT	5,433	0,316	-	OUT	5,050

<b>FABRICANTE D</b>	Elemento Químico	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
	Desvio Padrão	0,126	OUT	1,497	0,077	-	OUT	1,081
	Desvio padrão das médias	0,033	OUT	0,387	0,020	-	OUT	0,279
	MÉDIA GERAL (% m/m)	0,32	OUT	4,94	0,22	-	OUT	4,52
	Up	0,11	OUT	1,14	0,08	-	OUT	0,84
	Valor Medido % m/m	0,32±0,11	OUT	4,94±1,14	0,22±0,08	-	OUT	4,52±0,84

	Elemento Químico	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
<b>ARP-10</b>	Valor Medido % m/m	0,47±0,12	OUT	6,34±1,35	0,26±0,1	-	OUT	5,34±1,09
<b>ARP-11</b>	Valor Medido % m/m	0,25±0,09	OUT	3,37±0,79	0,21±0,11	-	OUT	3,5±0,38
<b>ARP-12</b>	Valor Medido % m/m	0,23±0,09	OUT	5,11±1,15	0,19±0,1	-	OUT	4,73±1,39
<b>FABRICANTE D</b>	Valor Medido % m/m	0,32±0,11	OUT	4,94±1,14	0,22±0,08	-	OUT	4,52±0,84

## Apêndice III.4c – Cálculos de incerteza de medição das três amostras ARP-10, ARP-11 e ARP-12 do Fabricante D



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

Matriz Particulada								
Qual curva de calibração?	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn	
Qual curva de calibração?	LOW	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	HI	
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	2,0159	
Coefficiente angular (b)	2,1621	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,6318	
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,63	
Imcerteza combinada u(cal)	0,035320	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,219946	
Graus de Liberdade vi	6	OUT	10	9	OUT	OUT	4	
Fator de cobertura k	2,52	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87	
Erro de indicação	0,05	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,34	

ARP-10	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	uc(y)	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,040	0,00029	0,035320	0,053394	4	-	6	9	2,32		0,12
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Cu	0,475	0,00029	0,187997	0,510584	4	-	10	5	2,65		1,35
Ni	0,034	0,00029	0,028815	0,044280	4	-	9	9	2,32		0,10
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,373	0,00029	0,219946	0,432667	4	-	4	6	2,52		1,09

Matriz Particulada								
Qual curva de calibração?	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn	
Qual curva de calibração?	LOW	OUT	MED	LOW	OUT	OUT	MED	
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	OUT	0,1609	-0,0132	OUT	OUT	0,6484	
Coefficiente angular (b)	2,1621	OUT	1,0077	0,8160	OUT	OUT	0,9043	
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	OUT	0,13	0,07	OUT	OUT	0,24	
Imcerteza combinada u(cal)	0,035320	OUT	0,056754	0,028815	OUT	OUT	0,084002	
Graus de Liberdade vi	6	OUT	9	9	OUT	OUT	4	
Fator de cobertura k	2,52	OUT	2,32	2,32	OUT	OUT	2,87	
Erro de indicação	0,05	OUT	0,07	0,03	OUT	OUT	0,12	

ARP-11	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	uc(y)	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,011	0,00029	0,035320	0,037082	4	-	6	7	2,43		0,09
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Cu	0,271	0,00029	0,056754	0,276686	4	-	9	4	2,87		0,79
Ni	0,035	0,00029	0,028815	0,045271	4	-	9	9	2,32		0,11
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,126	0,00029	0,084002	0,151511	4	-	4	6	2,52		0,38

Matriz Particulada								
Qual curva de calibração?	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn	
Qual curva de calibração?	LOW	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	MED	
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	0,6484	
Coefficiente angular (b)	2,1621	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,9043	
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,24	
Imcerteza combinada u(cal)	0,035320	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,084002	
Graus de Liberdade vi	6	OUT	10	9	OUT	OUT	4	
Fator de cobertura k	2,52	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87	
Erro de indicação	0,05	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,12	

ARP-12	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	uc(y)	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,014	0,00029	0,035320	0,038099	4	-	6	7	2,43		0,09
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Cu	0,391	0,00029	0,187997	0,433887	4	-	10	5	2,65		1,15
Ni	0,032	0,00029	0,028815	0,043162	4	-	9	10	2,28		0,10
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,475	0,00029	0,084002	0,482710	4	-	4	4	2,87		1,39

Matriz Particulada								
Qual curva de calibração?	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn	
Qual curva de calibração?	LOW	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	MED	
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	0,6484	
Coefficiente angular (b)	2,1621	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,9043	
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,24	
Imcerteza combinada u(cal)	0,035320	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,084002	
Graus de Liberdade vi	6	OUT	10	9	OUT	OUT	4	
Fator de cobertura k	2,52	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87	
Erro de indicação	0,05	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,12	

FABRICANTE D	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	uc(y)	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,033	0,00029	0,035320	0,048094	4	-	6	9	2,32		0,11
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Cu	0,387	0,00029	0,187997	0,429858	4	-	10	5	2,65		1,14
Ni	0,020	0,00029	0,028815	0,035000	4	-	9	12	2,23		0,08
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,279	0,00029	0,084002	0,291583	4	-	4	4	2,87		0,84

## Apêndice III.5a – Resultados das três amostras ARP-13, ARP-14 e ARP-15 do Fabricante E



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

Instrumento: Espectrômetro EDXRF Modelo: NITON XL3t GOLDD+ Fabricante: ThermoFisher Scientific  
 No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512 Técnico: Alex Kruppenauer  
 Certif. Calibração: Interno, valido ate março/2022 Material: PCI de lâmpadas de LED moídas granulometria < 1 mm

Observação: Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High 30s/cada, pré-aqueciemnto 5min,verificação "System Check"

Amostra	ARP-13	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,209	0,029	5,180	0,191	-	0,004	6,089
		0,188	0,035	5,603	0,126	-	0,010	7,981
		0,134	0,029	4,522	0,144	-	0,001	5,812
		0,199	0,026	4,487	0,174	-	0,003	6,354
		0,241	0,025	4,655	0,170	-	0,008	8,38
Média		0,194	0,029	4,890	0,161	-	0,005	6,923
Valores corrigidos para curva de calibracao matriz particulada		0,421	OUT	5,419	0,143	-	OUT	5,863
		0,377	OUT	5,781	0,089	-	OUT	7,058
		0,260	OUT	4,858	0,104	-	OUT	5,688
		0,400	OUT	4,828	0,129	-	OUT	6,030
		0,492	OUT	4,972	0,126	-	OUT	7,310
Desvio Padrão		0,084	OUT	0,415	0,021	-	OUT	0,741
Desvio padrão das médias		0,038	OUT	0,185	0,010	-	OUT	0,331
ARP-13								
MÉDIA GERAL (% m/m)		0,39	OUT	5,17	0,12	-	OUT	6,39
Up		0,12	OUT	0,60	0,07	-	OUT	1,00
Valor Medido % m/m		0,39±0,12	OUT	5,17±0,6	0,12±0,07	-	OUT	6,39±1
Amostra	ARP-14	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,287	0,042	10,967	0,247	-	0,003	11,228
		0,246	0,038	9,627	0,183	-	0,020	11,25
		0,199	0,034	7,272	0,117	-	0,002	8,163
		0,251	0,034	6,283	0,214	-	0,007	9,979
		0,148	0,030	5,471	0,132	-	0,004	7,826
Média		0,226	0,035	7,924	0,179	-	0,006	9,689
Valores corrigidos para curva de calibracao matriz particulada		0,591	OUT	10,356	0,189	-	OUT	9,110
		0,501	OUT	9,213	0,136	-	OUT	9,124
		0,401	OUT	7,204	0,082	-	OUT	7,173
		0,512	OUT	6,360	0,161	-	OUT	8,321
		0,290	OUT	5,667	0,095	-	OUT	6,960
Desvio Padrão		0,116	OUT	1,968	0,045	-	OUT	1,033
Desvio padrão das médias		0,052	OUT	0,880	0,020	-	OUT	0,462
ARP-14								
MÉDIA GERAL (% m/m)		0,46	OUT	7,76	0,13	-	OUT	8,14
Up		0,15	OUT	2,58	0,08	-	OUT	1,35
Valor Medido % m/m		0,46±0,15	OUT	7,76±2,58	0,13±0,08	-	OUT	8,14±1,35
Amostra	ARP-15	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,251	0,074	7,096	0,307	-	0,012	10,185
		0,181	0,044	4,670	0,114	-	0,000	7,078
		0,129	0,034	3,203	0,096	-	0,001	3,7
		0,161	0,042	4,049	0,095	-	0,004	7,333
		0,224	0,073	8,491	0,314	-	0,005	10,157
Média		0,189	0,053	5,502	0,185	-	0,004	7,691
Valores corrigidos para curva de calibracao matriz particulada		0,513	OUT	7,054	0,238	-	OUT	8,451
		0,362	OUT	4,984	0,080	-	OUT	6,488
		0,248	OUT	3,733	0,065	-	OUT	4,354
		0,318	OUT	4,455	0,064	-	OUT	6,649
		0,453	OUT	8,244	0,243	-	OUT	8,433
Desvio Padrão		0,106	OUT	1,887	0,094	-	OUT	1,693
Desvio padrão das médias		0,047	OUT	0,844	0,042	-	OUT	0,757
ARP-15								
MÉDIA GERAL (% m/m)		0,38	OUT	5,69	0,14	-	OUT	6,87
Up		0,14	OUT	2,48	0,12	-	OUT	2,26
Valor Medido % m/m		0,38±0,14	OUT	5,69±2,48	0,14±0,12	-	OUT	6,87±2,26

Apêndice III.5b – Consolidação dos resultados das três amostras ARP-13, ARP-14 e ARP-15 para o Fabricante E

<b>FABRICANTE E</b>	<b>ARP-13</b>	0,421	OUT	5,419	0,143	-	OUT	5,863
		0,377	OUT	5,781	0,089	-	OUT	7,058
		0,260	OUT	4,858	0,104	-	OUT	5,688
		0,400	OUT	4,828	0,129	-	OUT	6,030
		0,492	OUT	4,972	0,126	-	OUT	7,310
	<b>ARP-14</b>	0,591	OUT	10,356	0,189	-	OUT	9,110
		0,501	OUT	9,213	0,136	-	OUT	9,124
		0,401	OUT	7,204	0,082	-	OUT	7,173
		0,512	OUT	6,360	0,161	-	OUT	8,321
		0,290	OUT	5,667	0,095	-	OUT	6,960
	<b>ARP-15</b>	0,513	OUT	7,054	0,238	-	OUT	8,451
		0,362	OUT	4,984	0,080	-	OUT	6,488
		0,248	OUT	3,733	0,065	-	OUT	4,354
		0,318	OUT	4,455	0,064	-	OUT	6,649
		0,453	OUT	8,244	0,243	-	OUT	8,433

<b>FABRICANTE E</b>	Elemento Químico	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
	Desvio Padrão	0,102	OUT	1,874	0,057	-	OUT	1,365
	Desvio padrão das médias	0,026	OUT	0,484	0,015	-	OUT	0,352
	MÉDIA GERAL (% m/m)	0,41	OUT	6,21	0,13	-	OUT	7,13
	Up	0,10	OUT	1,37	0,07	-	OUT	1,05
	Valor Medido % m/m	0,41±0,1	OUT	6,21±1,37	0,13±0,07	-	OUT	7,13±1,05

	Elemento Químico	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
<b>ARP-13</b>	Valor Medido % m/m	0,39±0,12	OUT	5,17±0,6	0,12±0,07	-	OUT	6,39±1
<b>ARP-14</b>	Valor Medido % m/m	0,46±0,15	OUT	7,76±2,58	0,13±0,08	-	OUT	8,14±1,35
<b>ARP-15</b>	Valor Medido % m/m	0,38±0,14	OUT	5,69±2,48	0,14±0,12	-	OUT	6,87±2,26
<b>FABRICANTE E</b>	Valor Medido % m/m	0,41±0,1	OUT	6,21±1,37	0,13±0,07	-	OUT	7,13±1,05

## Apêndice III.5c – Cálculos de incerteza de medição das três amostras ARP-13, ARP-14 e ARP-15 do Fabricante E



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

Matriz Particulada		Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	HI	HI
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	2,0159	
Coefficiente angular (b)	2,1621	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,6318	
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,63	
Imcerteza combinada u(cal)	0,035320	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,219946	
Graus de Liberdade vi	6	OUT	10	9	OUT	OUT	4	
Fator de cobertura k	2,52	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87	
Erro de indicação	0,05	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,34	

ARP-13	Repet.	Resol.	Ucal	Inc. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Imcerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c(y))	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,038	0,00029	0,035320	0,051657	4	-	6	9	2,32		0,12
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Cu	0,185	0,00029	0,187997	0,264106	4	-	10	11	2,25		0,60
Ni	0,010	0,00029	0,028815	0,030344	4	-	9	10	2,28		0,07
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,331	0,00029	0,219946	0,397578	4	-	4	6	2,52		1,00

Matriz Particulada		Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	HI	HI
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	2,0159	
Coefficiente angular (b)	2,1621	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,6318	
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,63	
Imcerteza combinada u(cal)	0,035320	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,219946	
Graus de Liberdade vi	6	OUT	10	9	OUT	OUT	4	
Fator de cobertura k	2,52	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87	
Erro de indicação	0,05	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,34	

ARP-14	Repet.	Resol.	Ucal	Inc. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Imcerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c(y))	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,052	0,00029	0,035320	0,062834	4	-	6	7	2,43		0,15
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Cu	0,880	0,00029	0,187997	0,900171	4	-	10	4	2,87		2,58
Ni	0,020	0,00029	0,028815	0,035061	4	-	9	12	2,23		0,08
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,462	0,00029	0,219946	0,511580	4	-	4	5	2,65		1,35

Matriz Particulada		Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	HI	HI
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	2,0159	
Coefficiente angular (b)	2,1621	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,6318	
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,63	
Imcerteza combinada u(cal)	0,035320	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,219946	
Graus de Liberdade vi	6	OUT	10	9	OUT	OUT	4	
Fator de cobertura k	2,52	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87	
Erro de indicação	0,05	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,34	

ARP-15	Repet.	Resol.	Ucal	Inc. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Imcerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c(y))	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,047	0,00029	0,035320	0,058984	4	-	6	8	2,37		0,14
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Cu	0,844	0,00029	0,187997	0,864433	4	-	10	4	2,87		2,48
Ni	0,042	0,00029	0,028815	0,050800	4	-	9	7	2,43		0,12
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,757	0,00029	0,219946	0,788583	4	-	4	4	2,87		2,26

Matriz Particulada		Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW	OUT	HI	LOW	OUT	OUT	HI	HI
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	OUT	1,0003	-0,0132	OUT	OUT	2,0159	
Coefficiente angular (b)	2,1621	OUT	0,8531	0,8160	OUT	OUT	0,6318	
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	OUT	0,43	0,07	OUT	OUT	0,63	
Imcerteza combinada u(cal)	0,035320	OUT	0,187997	0,028815	OUT	OUT	0,219946	
Graus de Liberdade vi	6	OUT	10	9	OUT	OUT	4	
Fator de cobertura k	2,52	OUT	2,28	2,32	OUT	OUT	2,87	
Erro de indicação	0,05	OUT	0,20	0,03	OUT	OUT	0,34	

FABRICANTE E	Repet.	Resol.	Ucal	Inc. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus	Fator cobertura	Erro Indicação	Imcerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c(y))	vi	vi	vi	veff	kp	Eind	Up
Pb	0,026	0,00029	0,035320	0,044071	4	-	6	9	2,32		0,10
Zn	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Cu	0,484	0,00029	0,187997	0,519093	4	-	10	5	2,65		1,37
Ni	0,015	0,00029	0,028815	0,032383	4	-	9	12	2,23		0,07
Fe	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Ag	OUT	0,00029	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT		OUT
Sn	0,352	0,00029	0,219946	0,415352	4	-	4	6	2,52		1,05

# APÊNDICE IV – Curvas de calibração elaboradas com o método EDXRF para matriz líquida

## Apêndice IV.1 – Curvas de calibração LOW<sub>liq</sub> e MED<sub>liq</sub> para Ag em matriz líquida



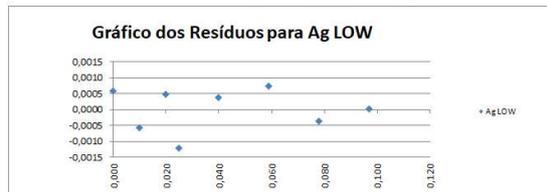
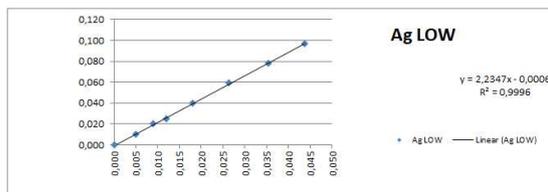
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROÇÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



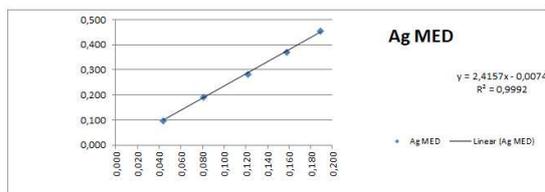
Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
 No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
 Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
 Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
 No. Identificação: 471718 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
 Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/Light 20s/20s/20s/40s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4ml (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Ag LOW	Medição EDXRF (X)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva		
	0,000	0,000	0,001	0,0006	- 0,0187	- 0,0411	0,000767667	0,000348	0,001691	0,00042747		
ASL-111	0,005	0,010	0,011	- 0,0006	- 0,0137	- 0,0311	0,000425375	0,000187	0,000969	0,000359575		
ASL-109	0,009	0,020	0,020	0,0005	- 0,0097	- 0,0211	0,000204208	0,000093	0,000446	0,000313758		
ASL-108	0,012	0,025	0,026	- 0,0012	- 0,0067	- 0,0161	0,0001075	0,000044	0,000260	0,000286789		
ASL-106	0,018	0,040	0,040	0,0004	- 0,0007	- 0,0011	7,5E-07	0,000000	0,000001	0,000262021		
ASL-104	0,026	0,059	0,058	0,0007	0,0077	0,0179	0,000137042	0,000059	0,000320	0,000294933		
ASL-102	0,035	0,078	0,078	- 0,0004	0,0167	0,0369	0,000614583	0,000278	0,001360	0,000399216		
ASL-101	0,044	0,097	0,097	0,0000	0,0250	0,0559	0,001396875	0,000625	0,003122	0,000523585		
Média geral	0,0187	0,0411			Soma		0,003654	0,0016	0,0082			
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	w	Coefficiente angular (b)	Interceptação (a)			FT (curva NÃO corrigida)	r - Coef. Corr. Pearson		
0,0007	-	0,7939	0,0004	0,0182	8	2,2347	-	0,0006	0,002	0,044	0,9996	0,9998
									FT (curva corrigida)			
									0,002	0,097		



Ag MED	Média (X)*	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva		
ASL-127	0,044	0,098	0,098	- 0,0001	- 0,0751	- 0,1814	0,013617093	0,0056	0,0329	0,003531954		
ASL-125	0,081	0,192	0,188	0,0038	- 0,0377	- 0,0874	0,003297893	0,0014	0,0076	0,002484456		
ASL-123	0,122	0,283	0,287	- 0,0043	0,0033	0,0036	0,00001176	0,0000	0,0000	0,002017674		
ASL-122	0,158	0,370	0,373	- 0,0035	0,0389	0,0906	0,00352736	0,0015	0,0082	0,002613947		
ASL-121	0,189	0,454	0,450	0,0040	0,0706	0,1746	0,01232676	0,0050	0,0305	0,003391538		
Média geral	0,1187	0,2794			Soma		0,032780867	0,0136	0,0793			
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	w	Coefficiente angular (b)	Interceptação (a)			FT (curva NÃO corrigida)	r - Coef. Corr. Pearson		
0,0045	-	0,9157	0,0050	0,0387	5	2,4157	-	0,0074	0,044	0,189	0,9992	0,9996
									FT (curva corrigida)			
									0,098	0,454		



Apêndice IV.2 – Curvas de calibração  $LOW_{liq}$  para Au em matriz líquida

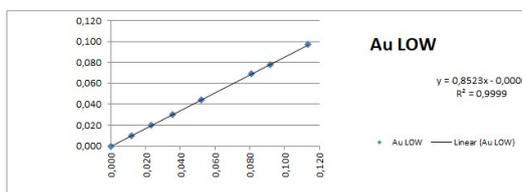
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROÇÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 471718 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração  $1,0000x+0,0000$ , Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/Light 20s/20s/20s/40s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4ml (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Au LOW	Medição EDXRF (X)	Concentração (Y)	y <sub>calc</sub>	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva		
	0,000	0,000	-	0,000	-	0,0511	-	0,0435	0,0022221	0,0026	0,0019	0,000208367
ASL-213	0,012	0,010	0,010	0,0001	-	0,0394	-	0,0335	0,0013205	0,0016	0,0011	0,000179266
ASL-211	0,023	0,020	0,020	0,0004	-	0,0281	-	0,0235	0,00066	0,0008	0,0006	0,000154801
ASL-209	0,036	0,030	0,030	-	0,0004	-	0,0154	-	0,0135	0,0002081	0,0002	0,000134445
ASL-207	0,052	0,044	0,044	-	0,0003	0,0009	0,0005	4,583E-07	0,0000	0,0000	0,0000	0,000124686
ASL-204	0,081	0,069	0,069	0,0000	0,0299	0,0255	0,0007629	0,0009	0,0007	0,000158428		
ASL-203	0,092	0,078	0,078	-	0,0004	0,0409	0,0345	0,0014116	0,0017	0,000182822		
ASL-201	0,113	0,097	0,097	0,0004	0,0623	0,0535	0,0033304	0,0039	0,0029	0,000238616		
Média geral	0,0511	0,0435				Soma	0,009916	0,0116		0,0085		
s	ria,b)	u(a)	u(b)	w		Coefficiente angular (b)	Intercepção (a)		FT (curva NÃO corrigida)	R <sup>2</sup>	r	
0,0004	-	0,8013	0,0002	0,0033	8	0,8523	-	0,0000	0,002	0,113	0,9999	1,0000
									FT (curva corrigida)			
									0,002	0,097		



### Apêndice IV.3 – Curvas de calibração LOW<sub>liq</sub>, MED<sub>liq</sub> e HI<sub>liq</sub> para Cu em matriz líquida



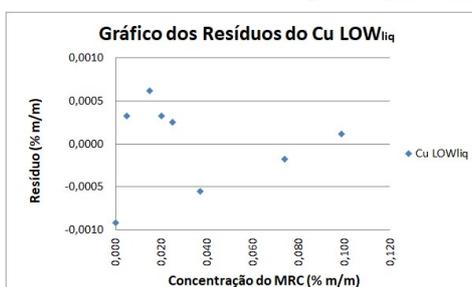
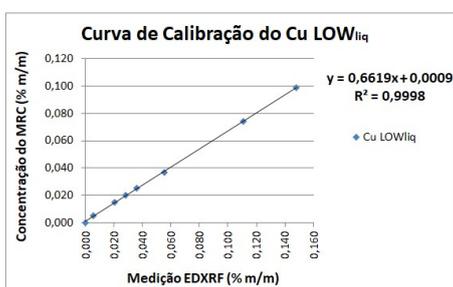
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



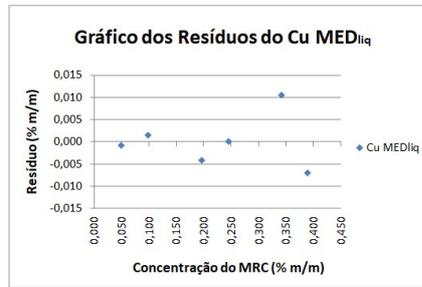
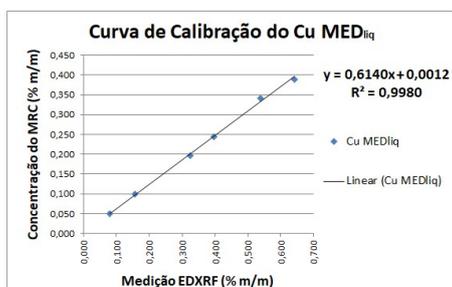
Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3T GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 471718 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g; Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/Light 20s/20s/20s/40s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4mL (porta amostra com 3 filmes plásticos)

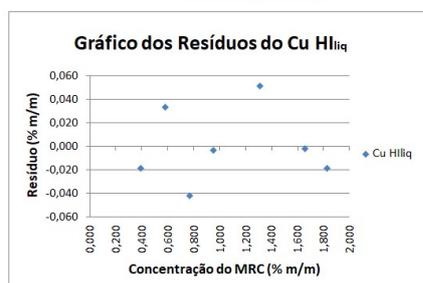
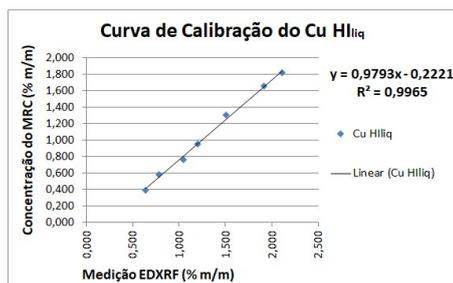
Cu LOW <sub>liq</sub>	Medição EDXRF (X)	Concentração (Y)	ycalc	Resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	(xi-xbarra)*(yi-ybarra)	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	u(cal)
	0,000	0,000	0,001	-0,0009	-0,0505	-0,0344	0,00173737	0,002554	0,001182	0,00281674
ASL-311	0,006	0,005	0,005	0,0003	-0,0449	-0,0294	0,001318203	0,002014	0,000863	0,00226591
ASL-309	0,020	0,015	0,014	0,0006	-0,0302	-0,0194	0,000585286	0,000913	0,000375	0,000230493
ASL-308	0,028	0,020	0,020	0,0003	-0,0222	-0,0144	0,000319245	0,000493	0,000207	0,000215482
ASL-306	0,036	0,025	0,025	0,0003	-0,0145	-0,0094	0,000136328	0,000211	0,000088	0,000204779
ASL-304	0,055	0,037	0,038	-0,0005	0,0048	0,0026	1,25781E-05	0,000023	0,000007	0,000197294
ASL-302	0,111	0,074	0,074	0,0002	0,0601	0,0396	0,002382453	0,003615	0,001570	0,000310277
ASL-301	0,148	0,099	0,099	0,0001	0,0975	0,0646	0,006298245	0,009498	0,004176	0,000436114
Média gera	0,0505	0,0344			Soma		0,012789708	0,0193	0,0085	
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	w	Coefficiente angular (b)	Intercepção (a)			FT (curva NÃO corrigida)	r - Coef. Corr. Pearson
0,0006	0,7169	0,0003	0,0040	8	0,6619	0,0009			0,002	0,9998
									0,148	0,9999
									0,002	0,999



Cu MED <sub>liq</sub>	Média (X)*	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva
ASL-336	0,079	0,049	0,050	-0,0009	-0,2771	-0,1710	0,0473765	0,0768	0,0292	0,004696324
ASL-335	0,157	0,099	0,098	0,0014	-0,1994	-0,1210	0,024126056	0,0398	0,0146	0,003874103
ASL-334	0,324	0,196	0,200	-0,0041	-0,0324	-0,0240	0,000777333	0,0010	0,0006	0,0002763615
ASL-333	0,397	0,245	0,245	0,0001	0,0406	0,0250	0,001015278	0,0016	0,0006	0,0002784218
ASL-331	0,538	0,342	0,332	0,0105	0,1816	0,1220	0,022156556	0,0330	0,0149	0,003703889
ASL-330	0,643	0,389	0,396	-0,0070	0,2866	0,1690	0,048437278	0,0821	0,0286	0,004804288
Média geral	0,3564	0,2200			Soma		0,143889	0,2343	0,0885	
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	w	Coefficiente angular (b)	Intercepção (a)			FT (curva NÃO corrigida)	r - Coef. Corr. Pearson
0,0067	0,8745	0,0056	0,0138	6	0,6140	0,0012			0,079	0,9980
									0,643	0,9990
									0,049	0,389



Cu HI <sub>liq</sub>	Média (X)*	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva
ASL-330	0,643	0,389	0,408	-0,0186	-0,6741	-0,6788	0,457554022	0,4544	0,4607	0,022073101
ASL-329	0,784	0,579	0,546	0,0333	-0,5331	-0,4888	0,260559921	0,2842	0,2389	0,019284415
ASL-327	1,052	0,766	0,808	-0,0422	-0,2651	-0,3018	0,079996994	0,0703	0,0911	0,0150564713
ASL-325	1,200	0,950	0,953	-0,0031	-0,1171	-0,1178	0,013790028	0,0137	0,0139	0,013733887
ASL-324	1,510	1,309	1,257	0,0517	0,1932	0,2409	0,046543104	0,0373	0,0580	0,014304683
ASL-322	1,920	1,656	1,658	-0,0022	0,6029	0,5883	0,354683435	0,3635	0,3461	0,020630823
ASL-321	2,110	1,826	1,845	-0,0189	0,7932	0,7579	0,6012058	0,6292	0,5744	0,024610723
Média geral	1,3171	1,0678			Soma		1,814333304	1,8526	1,7831	
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	w	Coefficiente angular (b)	Intercepção (a)			FT (curva NÃO corrigida)	r - Coef. Corr. Pearson
0,0354	0,9315	0,0368	0,0260	7	0,9793	-0,2221			0,643	0,9965
									2,110	0,9982
									0,389	1,826



## Apêndice IV.4 – Curvas de calibração LOW<sub>liq</sub>, MED<sub>liq</sub> e HI<sub>liq</sub> para Fe em matriz líquida



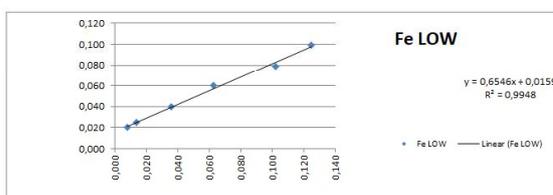
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



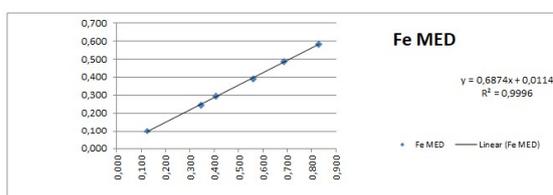
Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
 No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
 Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
 Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
 No. Identificação: 471718 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
 Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000. Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/Light 20s/20s/20s/40s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4mL (porta amostra com 3 filmes plásticos)

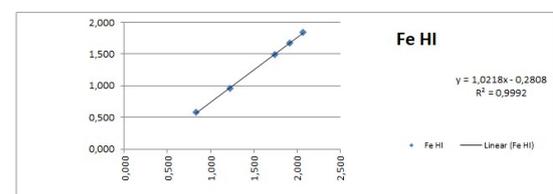
Fe LOW	Média (X)*	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASL-408	0,008	0,020	0,021	0,0011	-0,0499	-0,0338	0,001689787	0,002494	0,001145	0,001589189	
ASL-407	0,014	0,025	0,025	0,0001	-0,0439	-0,0288	0,001267065	0,001931	0,000831	0,001484838	
ASL-406	0,036	0,040	0,039	0,0005	-0,0219	-0,0138	0,000303565	0,000482	0,000191	0,001153791	
ASL-404	0,063	0,060	0,057	0,0029	0,0051	0,0062	3,11759E-05	0,000026	0,000038	0,001038824	
ASL-402	0,102	0,079	0,083	0,0037	0,0441	0,0252	0,001108731	0,001941	0,000633	0,001466712	
ASL-401	0,125	0,099	0,098	0,0015	0,0667	0,0452	0,00301362	0,004452	0,002040	0,001887378	
Média geral	0,0579	0,0538					Soma	0,007413944	0,0113	0,0049	
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	w	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)	R <sup>2</sup>	r
0,0025	-	0,8001	0,0017	0,0237	6	0,6546	0,0159	0,125	0,9948	0,9974	
FT (curva corrigida)											
0,020 0,099											



Fe MED	Média (X)*	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASL-437	0,125	0,099	0,097	0,0017	-0,3673	-0,2508	0,092139444	0,1349	0,0629	0,003057607	
ASL-435	0,347	0,246	0,250	0,0039	-0,1453	-0,1038	0,015090444	0,0211	0,0108	0,001922861	
ASL-434	0,406	0,294	0,290	0,0035	-0,0863	-0,0558	0,004820278	0,0075	0,0031	0,001737183	
ASL-432	0,559	0,391	0,396	0,0047	0,0047	0,0412	0,002744444	0,0044	0,0017	0,001693625	
ASL-430	0,687	0,487	0,484	0,0033	0,1947	0,1372	0,026701778	0,0379	0,0188	0,002128298	
ASL-429	0,830	0,582	0,582	0,0000	0,3377	0,2322	0,078394944	0,1140	0,0539	0,00288275	
Média geral	0,4923	0,3498					Soma	0,219891333	0,3199	0,1512	
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	w	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)	R <sup>2</sup>	r
0,0040	-	0,9054	0,0038	0,0070	6	0,6874	0,0114	0,125	0,830	0,9996	0,9998
FT (curva corrigida)											
0,099 0,582											



Fe HI	Média (X)*	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASL-429	0,830	0,582	0,567	0,0147	-0,7280	-0,7292	0,5308576	0,5300	0,5317	0,014496838	
ASL-426	1,230	0,957	0,976	-0,0190	-0,3280	-0,3542	0,1161776	0,1076	0,1255	0,009516273	
ASL-423	1,744	1,498	1,501	-0,0033	0,1860	0,1868	0,0347448	0,0346	0,0349	0,008360235	
ASL-422	1,920	1,673	1,681	-0,0081	0,3620	0,3618	0,1309716	0,1310	0,1309	0,009859104	
ASL-421	2,066	1,846	1,830	0,0157	0,5080	0,5348	0,2716784	0,2581	0,2860	0,011539781	
Média geral	1,5580	1,3112					Soma	1,08443	1,0613	1,1090	
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	w	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)		FT (curva NÃO corrigida)	R <sup>2</sup>	r
0,0173	-	0,9590	0,0273	0,0168	5	1,0218	-0,2808	0,830	2,066	0,9992	0,9996
FT (curva corrigida)											
0,582 1,846											



## Apêndice IV.5 – Curvas de calibração $LOW_{liq}$ , $MED_{liq}$ e $HI_{liq}$ para Ni em matriz líquida



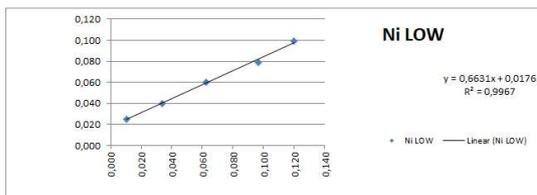
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



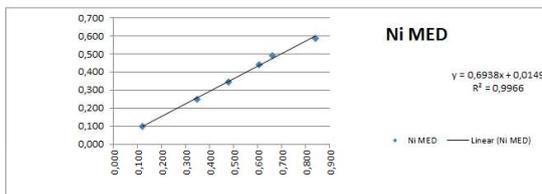
Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
 No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
 Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
 Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
 No. Identificação: 471718 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
 Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/Light 20s/20s/40s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4mL (porta amostra com 3 filmes plásticos)

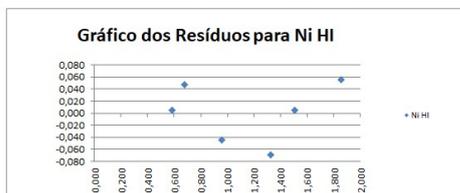
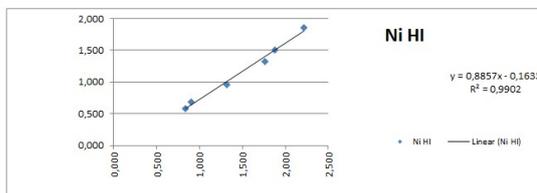
Ni LOW	Média (X)*	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva
ASL-S07	0,011	0,025	0,025	0,0003	-0,0541	-0,0356	0,001927147	0,002930	0,001267	0,001474558
ASL-S06	0,034	0,040	0,040	0,0002	-0,0308	-0,0206	0,00063448	0,000949	0,000424	0,001104954
ASL-S04	0,063	0,060	0,059	0,0008	-0,0021	-0,0006	1,28E-06	0,000005	0,000000	0,000875638
ASL-S02	0,097	0,079	0,082	0,0027	0,0319	0,0184	0,000586347	0,001015	0,000339	0,001119411
ASL-S01	0,120	0,099	0,097	0,0018	0,0552	0,0384	0,00211968	0,003047	0,001475	0,001493481
Média geral	0,0648	0,0606				Soma	0,005268933	0,0079	0,0035	
s	ria,b)	u(a)	u(b)	w	Coeficiente angular (b)		Intercepção (a)	FT (curva NÃO corrigida)		r - Coef. Corr. Pearson
0,0020	-	0,8517	0,0017	0,0219	5	0,6631	0,0176	0,011	0,120	0,9967
										r
										0,9984
										FT (curva corrigida)
										0,025
										0,099



Ni MED	Média (X)*	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva
ASL-S38	0,120	0,099	0,098	0,0008	-0,3889	-0,2690	0,104618583	0,1513	0,0724	0,009231393
ASL-S36	0,347	0,247	0,256	0,0087	-0,1619	-0,1210	0,019591917	0,0262	0,0146	0,006759956
ASL-S34	0,479	0,345	0,347	0,0019	-0,0304	-0,0230	0,000699583	0,0009	0,0005	0,004758688
ASL-S33	0,606	0,442	0,435	0,0066	0,0971	0,0740	0,007184167	0,0094	0,0055	0,005116948
ASL-S32	0,662	0,490	0,474	0,0158	0,1531	0,1220	0,018676167	0,0234	0,0149	0,005658123
ASL-S30	0,840	0,585	0,598	0,0127	0,3311	0,2170	0,071845083	0,1096	0,0471	0,008239324
Média geral	0,5089	0,3680				Soma	0,2226155	0,3209	0,1550	
s	ria,b)	u(a)	u(b)	w	Coeficiente angular (b)		Intercepção (a)	FT (curva NÃO corrigida)		r - Coef. Corr. Pearson
0,0116	-	0,9104	0,0114	0,0204	6	0,6938	0,0149	0,120	0,840	0,9966
										r
										0,9983
										FT (curva corrigida)
										0,099
										0,585



Ni HI	Média (X)*	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva
ASL-S30	0,840	0,585	0,581	0,0043	-0,6447	-0,5667	0,365311111	0,4156	0,3211	0,038208937
ASL-S39	0,898	0,680	0,632	0,0479	-0,5867	-0,4717	0,276711111	0,3442	0,2225	0,034236556
ASL-S37	1,319	0,951	1,005	0,0439	-0,1657	-0,1907	0,031587111	0,0274	0,0364	0,023578084
ASL-S34	1,759	1,326	1,395	0,0686	0,2743	0,1743	0,047825444	0,0753	0,0304	0,025474474
ASL-S33	1,877	1,504	1,499	0,0049	0,3923	0,3523	0,138232111	0,1529	0,1241	0,028319567
ASL-S21	2,215	1,854	1,799	0,0555	0,7303	0,7023	0,512937444	0,5334	0,4933	0,039246091
Média geral	1,4847	1,1517				Soma	1,372604333	1,5498	1,2277	
s	ria,b)	u(a)	u(b)	w	Coeficiente angular (b)		Intercepção (a)	FT (curva NÃO corrigida)		r - Coef. Corr. Pearson
0,0549	-	0,9461	0,0692	0,0441	6	0,8857	0,1633	0,840	2,215	0,9902
										r
										0,9951
										FT (curva corrigida)
										0,585
										1,854



## Apêndice IV.6 – Curvas de calibração LOW<sub>liq</sub> e MED<sub>liq</sub> para Pb em matriz líquida



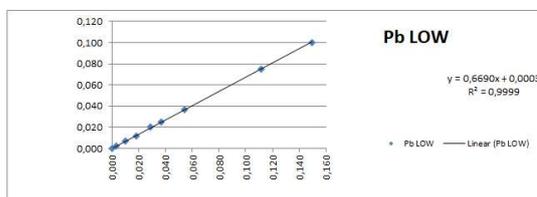
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



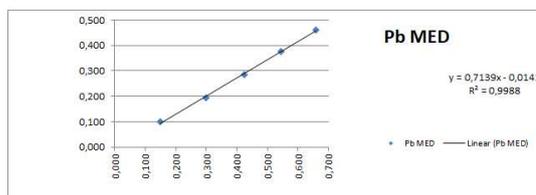
Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLD+ ThermoFisher Scientific  
 No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
 Certificado de Calibração: Interno validado até março/2022  
 Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
 No. Identificação: 471718 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
 Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000±0,0000. Análise Minéris Cu/Zn, Main/LOW/High/light 20s/20s/40s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4mL (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Pb LOW	Média (X*)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
	0,000	0,000	0,000	-0,0003	-0,04570	-0,0309	0,001411737	0,002089	0,000954	0,000185792	
ASL-612	0,003	0,002	0,002	-0,0003	-0,04270	-0,0289	0,001233663	0,001824	0,000835	0,000180207	
ASL-610	0,010	0,007	0,007	-0,0000	-0,03570	-0,0239	0,000852922	0,001275	0,000571	0,000168061	
ASL-608	0,018	0,012	0,012	-0,0004	-0,02770	-0,0189	0,000523292	0,000767	0,000357	0,000155968	
ASL-606	0,029	0,020	0,019	-0,0005	-0,01704	-0,0109	0,000185514	0,000290	0,000119	0,000143726	
ASL-605	0,037	0,025	0,025	-0,0002	-0,00904	-0,0059	5,32181E-05	0,000082	0,000035	0,000138021	
ASL-604	0,054	0,037	0,036	0,0006	0,00830	0,0061	5,06996E-05	0,000069	0,000037	0,000137662	
ASL-602	0,111	0,075	0,075	0,0002	0,06563	0,0441	0,002894996	0,004307	0,001946	0,000227191	
ASL-601	0,150	0,100	0,100	-0,0004	0,10396	0,0691	0,007184996	0,010808	0,004776	0,000318933	
Média geral	0,0457	0,0309				Soma	0,014391037	0,0215	0,0096		
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	w	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		r - Coef. Corr. Pearson	
0,0004	-	0,6829	0,0002	0,0028	9	0,6690	0,0003	0,002	0,150	0,9999	
								FT (curva corrigida)		r	
								0,002		0,100	0,9999



Pb MED	Média (X*)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASL-627	0,150	0,099	0,093	0,0060	-0,2661	-0,1840	0,048968533	0,0708	0,0339	0,004683686	
ASL-625	0,300	0,194	0,200	-0,0061	-0,1161	-0,0890	0,010335867	0,0135	0,0079	0,003103976	
ASL-623	0,425	0,286	0,289	-0,0003	0,0089	0,0030	2,66E-05	0,0001	0,0000	0,002608003	
ASL-622	0,546	0,375	0,376	-0,0007	0,1299	0,0920	0,011947733	0,0169	0,0085	0,003216905	
ASL-621	0,660	0,461	0,457	0,0041	0,2435	0,1780	0,043348933	0,0593	0,0317	0,004395008	
Média geral	0,4161	0,2830				Soma	0,114627667	0,1606	0,0819		
s	r(a,b)	u(a)	u(b)	w	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		R²	
0,0058	-	0,9185	0,0066	0,0145	5	0,7139	0,0141	0,150	0,660	0,9988	
								FT (curva corrigida)		r	
								0,099		0,461	0,9994



## Apêndice IV.7 – Curvas de calibração $LOW_{liq}$ , $MED_{liq}$ e $HI_{liq}$ para Sn em matriz líquida



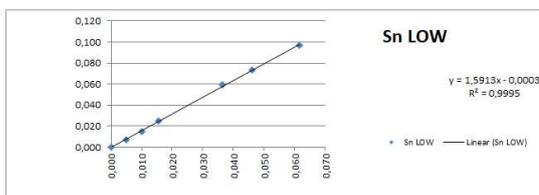
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROÇÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



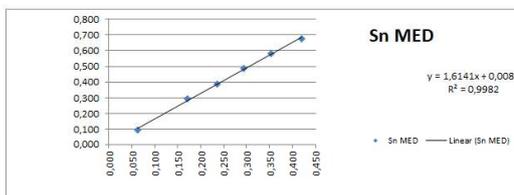
Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
 No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
 Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
 Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
 No. Identificação: 471718 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
 Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000. Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/Light 20s/20s/20s/40s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4ml (porta amostra com 3 filmes plásticos)

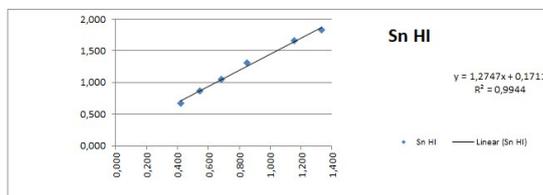
Sn LOW	Média (x*)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASL-710	0,000	0,000	0,000	0,0003	0,0250	0,0394	0,000983837	0,000623	0,001555	0,000512519	
ASL-708	0,005	0,007	0,008	0,0007	0,0200	0,0324	0,000647027	0,000398	0,001052	0,000456532	
ASL-706	0,010	0,015	0,016	0,0006	0,0150	0,0244	0,000365265	0,000224	0,000597	0,000407736	
ASL-709	0,016	0,025	0,025	0,0003	0,0093	0,0144	0,00013398	0,000086	0,000208	0,000384774	
ASL-702	0,036	0,059	0,058	0,0015	0,0114	0,0196	0,000222741	0,000130	0,000383	0,000378845	
ASL-701	0,046	0,073	0,073	0,0001	0,0210	0,0336	0,000706599	0,000443	0,001127	0,000488265	
ASL-701	0,062	0,097	0,098	0,0009	0,0367	0,0576	0,002113694	0,001348	0,003314	0,000661772	
Média geral	0,0250	0,0394				Soma	0,005173143	0,0033	0,0082		
s	ria,b)	ua)	ub)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		r - Coef. Corr. Pearson	
0,0009	0,7568	0,0005	0,0155	7	1,5913	-	0,0003	0,002	0,062	0,9995	0,9998
								FT (curva corrigida)			
								0,002	0,097		



Sn MED	Média (x*)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASL-701	0,062	0,097	0,108	0,0113	0,1939	0,3242	0,06284331	0,0376	0,1051	0,007859034	
ASL-737	0,170	0,294	0,283	0,0109	0,0855	0,1272	0,010876282	0,0073	0,0162	0,000943305	
ASL-735	0,235	0,391	0,388	0,0030	0,0205	0,0302	0,000619255	0,0004	0,0009	0,000414253	
ASL-732	0,294	0,487	0,483	0,0037	0,0385	0,0658	0,002532755	0,0015	0,0043	0,004293173	
ASL-731	0,353	0,582	0,578	0,0043	0,0970	0,1608	0,015596366	0,0094	0,0259	0,006288008	
ASL-730	0,420	0,676	0,687	0,0106	0,1645	0,2548	0,041913005	0,0271	0,0649	0,007008858	
Média geral	0,2555	0,4212				Soma	0,134380972	0,0833	0,2173		
s	ria,b)	ua)	ub)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		r - Coef. Corr. Pearson	
0,0100	0,9082	0,0097	0,0346	6	1,6141	0,0087	0,062	0,420	0,9982	0,9991	
								FT (curva corrigida)			
								0,097	0,676		



Sn HI	Média (x*)	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASL-730	0,420	0,676	0,706	0,0305	0,4119	0,5555	0,22880428	0,1697	0,3086	0,02912506	
ASL-728	0,546	0,862	0,867	0,0051	0,2859	0,3695	0,10563594	0,0817	0,1365	0,020722986	
ASL-726	0,682	1,044	1,040	0,0036	0,1499	0,1875	0,02810417	0,0225	0,0352	0,01712873	
ASL-724	0,852	1,313	1,257	0,0559	0,0201	0,0815	0,00163906	0,0004	0,0066	0,016580373	
ASL-722	1,158	1,662	1,647	0,0148	0,3261	0,4305	0,14039083	0,1063	0,1853	0,022044271	
ASL-721	1,333	1,832	1,871	0,0387	0,5014	0,6005	0,30111739	0,2514	0,3606	0,028618747	
Média geral	0,8319	1,2315				Soma	0,80569167	0,6321	1,0328		
s	ria,b)	ua)	ub)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		r - Coef. Corr. Pearson	
0,0381	0,9316	0,0428	0,0479	6	1,2747	0,1711	0,420	1,333	0,9944	0,9972	
								FT (curva corrigida)			
								0,676	1,832		



## Apêndice IV.8 – Curvas de calibração $LOW_{liq}$ , $MED_{liq}$ e $HI_{liq}$ para Zn em matriz líquida



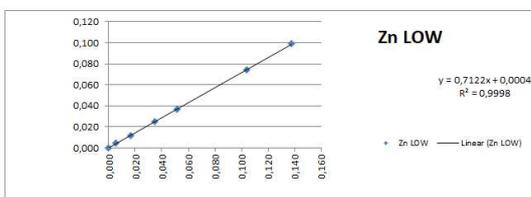
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



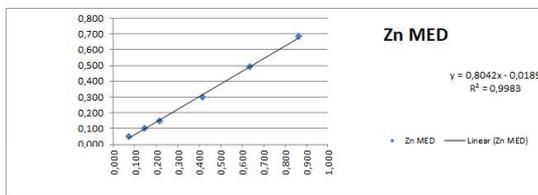
Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
 No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
 Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
 Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
 No. Identificação: 471718 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
 Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000. Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/Light 20s/20s/40s, pré-aquecimento Smin.verificação "System Check". Todas amostras são de 4ml (porta amostra com 3 filmes plásticos)

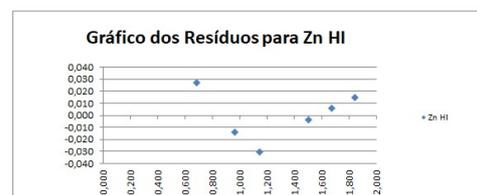
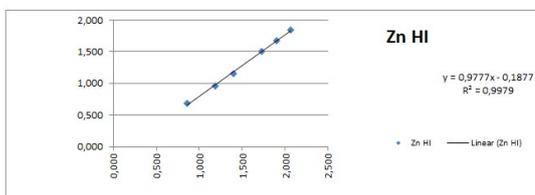
Zn LOW	Média (X)*	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
	0,000	0,000	0,000	-0,0004	-0,0500	-0,0360	0,001801714	0,002505	0,001296	0,000275792	
ASL-810	0,005	0,005	0,004	-0,0008	-0,0447	-0,0310	0,001386143	0,001999	0,000961	0,000261062	
ASL-807	0,017	0,012	0,012	-0,0002	-0,0334	-0,0240	0,000801143	0,001114	0,000576	0,000233032	
ASL-805	0,035	0,025	0,025	-0,0003	-0,0150	-0,0110	0,000165524	0,000226	0,000121	0,000201025	
ASL-804	0,051	0,037	0,037	-0,0001	-0,0013	-0,0010	1,28571E-06	0,000002	0,000001	0,000192078	
ASL-802	0,104	0,074	0,074	-0,0004	0,0540	0,0380	0,00205019	0,002911	0,001444	0,000287082	
ASL-801	0,138	0,099	0,099	-0,0004	0,0880	0,0630	0,005541	0,007736	0,003969	0,000397381	
Média geral	0,0500	0,0360					Soma	0,011747	0,0165	0,0084	
s	ria,b)	uia)	ub)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,0005	-	0,7178	0,0003	0,0040	7	0,7122	0,0004	0,002	0,138	0,9998	0,9999
								FT (curva corrigida)			
								0,002	0,099		



Zn MED	Média (X)*	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASL-837	0,072	0,050	0,039	0,0110	-0,3194	-0,2458	0,078516435	0,1020	0,0604	0,007156171	
ASL-836	0,146	0,100	0,098	0,0015	-0,2454	-0,1958	0,048055324	0,0602	0,0384	0,006279256	
ASL-835	0,213	0,150	0,152	-0,0024	-0,1784	-0,1458	0,026015046	0,0318	0,0213	0,005605797	
ASL-833	0,417	0,298	0,316	-0,0184	0,0256	0,0022	5,54907E-05	0,0007	0,0000	0,004758045	
ASL-831	0,637	0,493	0,493	-0,0001	0,2453	0,1972	0,048360602	0,0602	0,0389	0,006278032	
ASL-829	0,864	0,684	0,676	0,0084	0,4723	0,3882	0,183322491	0,2230	0,1507	0,009237503	
Média geral	0,3914	0,2958					Soma	0,384325389	0,4779	0,3096	
s	ria,b)	uia)	ub)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,0116	-	0,8111	0,0081	0,0168	6	0,8042	-0,0189	0,072	0,864	0,9983	0,9991
								FT (curva corrigida)			
								0,050	0,684		



Zn HI	Média (X)*	Concentração (Y)	ycalc	resíduos	(xi-xbarra)	(yi-ybarra)	F*G	(xi-xbarra) <sup>2</sup>	(yi-ybarra) <sup>2</sup>	U curva	
ASL-819	0,864	0,684	0,657	0,0270	-0,6614	-0,6197	0,409840648	0,4374	0,3840	0,0174824	
ASL-827	1,192	0,964	0,978	-0,0137	-0,3334	-0,3397	0,113241093	0,1111	0,1154	0,011935331	
ASL-825	1,396	1,147	1,177	-0,0302	-0,1294	-0,1567	0,020270926	0,0167	0,0245	0,009758576	
ASL-823	1,793	1,503	1,507	-0,0036	0,2076	0,1993	0,041383815	0,0431	0,0397	0,010412549	
ASL-822	1,901	1,677	1,671	0,0061	0,3756	0,3733	0,140228148	0,1411	0,1394	0,01254665	
ASL-821	2,066	1,847	1,833	0,0145	0,5409	0,5433	0,293913148	0,2926	0,2952	0,016271214	
Média geral	1,5254	1,3037					Soma	1,018877778	1,0421	0,9982	
s	ria,b)	uia)	ub)	W	Coeficiente angular (b)		Interceptação (a)	FT (curva NÃO corrigida)		R <sup>2</sup>	r
0,0228	-	0,9646	0,0354	0,0224	6	0,9777	-0,1877	0,864	2,066	0,9979	0,9990
								FT (curva corrigida)			
								0,684	1,847		



## APÊNDICE V – Estimativas de incerteza de medição na determinação de metais com o uso das curvas de calibração do método EDXRF para matriz líquida

Apêndice V.1 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração  $LOW_{liq}$  e  $MED_{liq}$  da prata em matriz líquida

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAIS LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS					
<b>PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ LÍQUIDA</b>							
<b>LOW<sub>liq</sub> de Ag - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{eff}$
Repetibilidade	0,00057	normal	1,73	0,000328	1,0	0,000328	2
Valor do MRC	0,00039	normal	2,00	0,000195	1,0	0,000195	infinito
Curva de calibração	0,00026	normal	1,00	0,000260	1,0	0,000260	6
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,000545 % m/m	13
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	2,21		$U$	0,001 % m/m	
<b>LOW<sub>liq</sub> de Ag - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{eff}$
Repetibilidade	0,00058	normal	1,73	0,000333	1,0	0,000333	2
Valor do MRC	0,00039	normal	2,00	0,000195	1,0	0,000195	infinito
Curva de calibração	0,00052	normal	1,00	0,000524	1,0	0,000524	6
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,000712 % m/m	13
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	2,21		$U$	0,002 % m/m	
<b>MED<sub>liq</sub> de Ag - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{eff}$
Repetibilidade	0,00058	normal	1,73	0,000333	1,0	0,000333	2
Valor do MRC	0,00058	normal	2,00	0,000291	1,0	0,00029	infinito
Curva de calibração	0,00202	normal	1,00	0,002018	1,0	0,00202	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,002086 % m/m	3
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	3,31		$U$	0,007 % m/m	
<b>MED<sub>liq</sub> de Ag - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{eff}$
Repetibilidade	0,00115	normal	1,73	0,000667	1,0	0,00067	2
Valor do MRC	0,00058	normal	2,00	0,000291	1,0	0,00029	infinito
Curva de calibração	0,00353	normal	1,00	0,003532	1,0	0,00353	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,003618 % m/m	3
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	3,31		$U$	0,01 % m/m	

Apêndice V.2 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração  $LOW_{liq}$  do ouro em matriz líquida

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAIS LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS					
<b>PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ LÍQUIDA</b>							
<b>LOW<sub>liq</sub> do Au - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{eff}$
Repetibilidade	0,00058	normal	1,73	0,000333	1,0	0,000333	2
Valor do MRC	0,00039	normal	2,00	0,000195	1,0	0,000195	infinito
Curva de calibração	0,00012	normal	1,00	0,000125	1,0	0,000125	6
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$u_c$	0,000498 % m/m	9
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	2,32		$U$	<b>0,001 % m/m</b>	
<b>LOW<sub>liq</sub> do Au - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{eff}$
Repetibilidade	0,00153	normal	1,73	0,000882	1,0	0,000882	2
Valor do MRC	0,00039	normal	2,00	0,000195	1,0	0,000195	infinito
Curva de calibração	0,00024	normal	1,00	0,000239	1,0	0,000239	6
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$u_c$	0,000978 % m/m	3
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	3,31		$U$	<b>0,003 % m/m</b>	

Apêndice V.3 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração  $LOW_{liq}$ ,  $MED_{liq}$  e  $Hliq$  do cobre em matriz líquida

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAIS LABORATORIO DE CORROSAO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS					
<b>PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ LÍQUIDA</b>							
<b>LOW<sub>liq</sub> do Cu - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{eff}$
Repetibilidade	0,00058	distribuição-t	1,73	0,000333	1,0	0,000333	2
Valor do MRC	0,00049	normal	2,00	0,000246	1,0	0,000246	infinito
Curva de calibração	0,00020	normal	1	0,000197	1,0	0,000197	6
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,000542 % m/m	13
<b>Incerteza expandida</b>			$k=$	2,21	U	<b>0,001 % m/m</b>	
<b>LOW<sub>liq</sub> do Cu - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{eff}$
Repetibilidade	0,00100	distribuição-t	1,73	0,000577	1,0	0,000577	2
Valor do MRC	0,00049	normal	2,00	0,000246	1,0	0,000246	infinito
Curva de calibração	0,00044	normal	1	0,000436	1,0	0,000436	6
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,000817 % m/m	7
<b>Incerteza expandida</b>			$k=$	2,43	U	<b>0,002 % m/m</b>	
<b>MED<sub>liq</sub> do Cu - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{eff}$
Repetibilidade	0,00058	distribuição-t	1,73	0,000333	1,0	0,000333	2
Valor do MRC	0,0011	normal	2,00	0,000554	1,0	0,000555	infinito
Curva de calibração	0,00276	normal	1	0,002764	1,0	0,00276	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,002853 % m/m	4
<b>Incerteza expandida</b>			$k=$	2,87	U	<b>0,01 % m/m</b>	
<b>MED<sub>liq</sub> do Cu - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{eff}$
Repetibilidade	0,00379	distribuição-t	1,73	0,002186	1,0	0,00219	2
Valor do MRC	0,0011	normal	2,00	0,000554	1,0	0,00055	infinito
Curva de calibração	0,00480	normal	1	0,004804	1,0	0,00480	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,005315 % m/m	5
<b>Incerteza expandida</b>			$k=$	2,65	U	<b>0,01 % m/m</b>	
<b>Hliq do Cu - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{eff}$
Repetibilidade	0,00379	distribuição-t	1,73	0,002186	1,0	0,00219	2
Valor do MRC	0,0011	normal	2,00	0,000554	1,0	0,00055	infinito
Curva de calibração	0,01373	normal	1	0,013734	1,0	0,01373	5
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,013921 % m/m	5
<b>Incerteza expandida</b>			$k=$	2,65	U	<b>0,04 % m/m</b>	
<b>Hliq do Cu - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$\nu_i$ ou $\nu_{eff}$
Repetibilidade	0,00379	distribuição-t	1,73	0,002186	1,0	0,002186	2
Valor do MRC	0,0011	normal	2,00	0,000554	1,0	0,00055	infinito
Curva de calibração	0,02461	normal	1	0,024611	1,0	0,02461	5
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$U_c$	0,024715 % m/m	5
<b>Incerteza expandida</b>			$k=$	2,65	U	<b>0,07 % m/m</b>	

Apêndice V.4 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração  $LOW_{liq}$ ,  $MED_{liq}$  e  $Hliq$  do ferro em matriz líquida

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAIS LABORATORIO DE CORROSAO, PROTECAO E RECICLAGEM DE MATERIAIS					
<b>PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ LÍQUIDA</b>							
<b>LOW<sub>liq</sub> do Fe - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_{eff}$
Repetibilidade	0,00100	normal	1,73	0,000577	1,0	0,000577	2
Valor do MRC	0,00040	normal	2,00	0,000198	1,0	0,000198	infinito
Curva de calibração	0,00104	normal	1,00	0,001037	1,0	0,001037	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,001237 % m/m	6
Incerteza expandida		k=	2,52		U	0,003 % m/m	
<b>LOW<sub>liq</sub> do Fe - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_{eff}$
Repetibilidade	0,00153	normal	1,73	0,000882	1,0	0,000882	2
Valor do MRC	0,00040	normal	2,00	0,000198	1,0	0,000198	infinito
Curva de calibração	0,00189	normal	1,00	0,001887	1,0	0,001887	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,002112 % m/m	5
Incerteza expandida		k=	2,65		U	0,006 % m/m	
<b>MED<sub>liq</sub> do Fe - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_{eff}$
Repetibilidade	0,00153	normal	1,73	0,000882	1,0	0,00088	2
Valor do MRC	0,00113	normal	2,00	0,000563	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,00169	normal	1,00	0,001694	1,0	0,00169	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,002012 % m/m	6
Incerteza expandida		k=	2,52		U	0,005 % m/m	
<b>MED<sub>liq</sub> do Fe - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_{eff}$
Repetibilidade	0,01308	normal	1,73	0,007550	1,0	0,007550	2
Valor do MRC	0,00113	normal	2,00	0,000563	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,00306	normal	1,00	0,003058	1,0	0,00306	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,008170 % m/m	2
Incerteza expandida		k=	4,53		U	0,04 % m/m	
<b>Hliq do Fe - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_{eff}$
Repetibilidade	0,01308	normal	1,73	0,007550	1,0	0,007550	2
Valor do MRC	0,00113	normal	2,00	0,000563	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,00836	normal	1,00	0,008360	1,0	0,00836	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,011282 % m/m	4
Incerteza expandida		k=	2,87		U	0,03 % m/m	
<b>Hliq do Fe - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_{eff}$
Repetibilidade	0,01308	normal	1,73	0,007550	1,0	0,007550	2
Valor do MRC	0,00113	normal	2,00	0,000563	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,01450	normal	1,00	0,014497	1,0	0,01450	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,016357 % m/m	4
Incerteza expandida		k=	2,87		U	0,05 % m/m	

Apêndice V.5 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração  $LOW_{liq}$ ,  $MED_{liq}$  e  $Hliq$  do níquel em matriz líquida

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAS LABORATORIO DE CORROSAO, PROTECAO E RECICLAGEM DE MATERIAS					
<b>PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ LÍQUIDA</b>							
<b>LOW<sub>liq</sub> do Ni - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_e$
Repetibilidade	0,00115	normal	1,73	0,000667	1,0	0,000667	2
Valor do MRC	0,00049	normal	2,00	0,000247	1,0	0,000247	infinito
Curva de calibração	0,00088	normal	1,00	0,000876	1,0	0,000876	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,001164 % m/m	6
Incerteza expandida		k=	2,52		U	0,003 % m/m	
<b>LOW<sub>liq</sub> do Ni - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_e$
Repetibilidade	0,00100	normal	1,73	0,000577	1,0	0,000577	2
Valor do MRC	0,00049	normal	2,00	0,000247	1,0	0,000247	infinito
Curva de calibração	0,00149	normal	1,00	0,001493	1,0	0,001493	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,001646 % m/m	4
Incerteza expandida		k=	2,87		U	0,005 % m/m	
<b>MED<sub>liq</sub> do Ni - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_e$
Repetibilidade	0,00100	normal	1,73	0,000577	1,0	0,00058	2
Valor do MRC	0,00112	normal	2,00	0,000562	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,00476	normal	1,00	0,004759	1,0	0,00476	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,004835 % m/m	4
Incerteza expandida		k=	2,87		U	0,01 % m/m	
<b>MED<sub>liq</sub> do Ni - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_e$
Repetibilidade	0,00600	normal	1,73	0,003464	1,0	0,003464	2
Valor do MRC	0,00112	normal	2,00	0,000562	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,00923	normal	1,00	0,009231	1,0	0,00923	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,009880 % m/m	5
Incerteza expandida		k=	2,65		U	0,03 % m/m	
<b>Hliq do Ni - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_e$
Repetibilidade	0,00600	normal	1,73	0,003464	1,0	0,00346	2
Valor do MRC	0,00112	normal	2,00	0,000562	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,02358	normal	1,00	0,023578	1,0	0,02358	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,023840 % m/m	4
Incerteza expandida		k=	2,87		U	0,07 % m/m	
<b>Hliq do Ni - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_e$
Repetibilidade	0,00265	normal	1,73	0,001528	1,0	0,00153	2
Valor do MRC	0,00112	normal	2,00	0,000562	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,03925	normal	1,00	0,039246	1,0	0,03925	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,039281 % m/m	4
Incerteza expandida		k=	2,87		U	0,11 % m/m	

Apêndice V.6 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração  $LOW_{liq}$  e  $MED_{liq}$  do chumbo em matriz líquida

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAIS LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS					
<b>PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ LÍQUIDA</b>							
<b>LOW<sub>liq</sub> do Pb - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{eff}$
Repetibilidade	0,00058	normal	1,73	0,000333	1,0	0,000333	2
Valor do MRC	0,00040	normal	2,00	0,000200	1,0	0,000200	infinito
Curva de calibração	0,00014	normal	1,00	0,000138	1,0	0,000138	7
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$u_c$	0,000503 % m/m	10
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	2,28		$U$	<b>0,001 % m/m</b>	
<b>LOW<sub>liq</sub> do Pb - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{eff}$
Repetibilidade	0,00115	normal	1,73	0,000667	1,0	0,000667	2
Valor do MRC	0,00040	normal	2,00	0,000200	1,0	0,000200	infinito
Curva de calibração	0,00032	normal	1,00	0,000319	1,0	0,000319	7
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$u_c$	0,000818 % m/m	4
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	2,87		$U$	<b>0,002 % m/m</b>	
<b>MED<sub>liq</sub> do Pb - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{eff}$
Repetibilidade	0,00115	normal	1,73	0,000667	1,0	0,000667	2
Valor do MRC	0,00059	normal	2,00	0,000295	1,0	0,00030	infinito
Curva de calibração	0,00261	normal	1,00	0,002608	1,0	0,00261	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$u_c$	0,002723 % m/m	3
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	3,31		$U$	<b>0,009 % m/m</b>	
<b>MED<sub>liq</sub> do Pb - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{eff}$
Repetibilidade	0,00058	normal	1,73	0,000333	1,0	0,00033	2
Valor do MRC	0,00059	normal	2,00	0,000295	1,0	0,00030	infinito
Curva de calibração	0,00466	normal	1,00	0,004664	1,0	0,00466	3
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
<b>Incerteza combinada</b>					$u_c$	0,004694 % m/m	3
<b>Incerteza expandida</b>		$k=$	3,31		$U$	<b>0,02 % m/m</b>	

Apêndice V.7 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração  $LOW_{liq}$ ,  $MED_{liq}$  e  $Hliq$  do estanho em matriz líquida

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAIS LABORATORIO DE CORROSAO, PROTECAO E RECICLAGEM DE MATERIAIS					
<b>PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ LÍQUIDA</b>							
<b>LOW<sub>liq</sub> do Sn - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_{ef}$
Repetibilidade	0,00058	normal	1,73	0,000333	1,0	0,000333	2
Valor do MRC	0,00039	normal	2,00	0,000194	1,0	0,000194	infinito
Curva de calibração	0,00036	normal	1,00	0,000365	1,0	0,000365	5
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,000604 % m/m	13
Incerteza expandida			k=	2,21	U	0,001 % m/m	
<b>LOW<sub>liq</sub> do Sn - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_{ef}$
Repetibilidade	0,00058	normal	1,73	0,000333	1,0	0,000333	2
Valor do MRC	0,00039	normal	2,00	0,000194	1,0	0,000194	infinito
Curva de calibração	0,00066	normal	1,00	0,000662	1,0	0,000662	5
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,000819 % m/m	10
Incerteza expandida			k=	2,28	U	0,002 % m/m	
<b>MED<sub>liq</sub> do Sn - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_{ef}$
Repetibilidade	0,00057	normal	1,73	0,000328	1,0	0,00033	2
Valor do MRC	0,00111	normal	2,00	0,000556	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,00414	normal	1,00	0,004143	1,0	0,00414	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,004202 % m/m	4
Incerteza expandida			k=	2,87	U	0,01 % m/m	
<b>MED<sub>liq</sub> do Sn - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_{ef}$
Repetibilidade	0,00289	normal	1,73	0,001667	1,0	0,00167	2
Valor do MRC	0,00111	normal	2,00	0,000556	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,00786	normal	1,00	0,007859	1,0	0,00786	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,008058 % m/m	4
Incerteza expandida			k=	2,87	U	0,02 % m/m	
<b>Hliq do Sn - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_{ef}$
Repetibilidade	0,00289	normal	1,73	0,001667	1,0	0,00167	2
Valor do MRC	0,00111	normal	2,00	0,000556	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,01558	normal	1,00	0,015580	1,0	0,01558	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,015682 % m/m	4
Incerteza expandida			k=	2,87	U	0,04 % m/m	
<b>Hliq do Sn - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_1$ ou $v_{ef}$
Repetibilidade	0,00289	normal	1,73	0,001667	1,0	0,00167	2
Valor do MRC	0,00111	normal	2,00	0,000556	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,02862	normal	1,00	0,028619	1,0	0,02862	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,028674 % m/m	4
Incerteza expandida			k=	2,87	U	0,08 % m/m	

Apêndice V.8 – Incertezas de medição  $U(\min)$  e  $U(\max)$  para curvas de calibração  $LOW_{liq}$ ,  $MED_{liq}$  e  $Hliq$  do zinco em matriz líquida

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAS LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAS					
<b>PLANILHA DE CÁLCULO DE INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZ LÍQUIDA</b>							
<b>LOW<sub>liq</sub> do Zn - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{ef}$
Repetibilidade	0,00058	normal	1,73	0,000333	1,0	0,000333	2
Valor do MRC	0,00049	normal	2,00	0,000247	1,0	0,000247	infinito
Curva de calibração	0,00019	normal	1,00	0,000192	1,0	0,000192	5
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,000541 % m/m	13
Incerteza expandida		$k=$	2,21		U	0,001 % m/m	
<b>LOW<sub>liq</sub> do Zn - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{ef}$
Repetibilidade	0,00100	normal	1,73	0,000577	1,0	0,000577	2
Valor do MRC	0,00049	normal	2,00	0,000247	1,0	0,000247	infinito
Curva de calibração	0,00040	normal	1,00	0,000397	1,0	0,000397	5
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,000289	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,000797 % m/m	6
Incerteza expandida		$k=$	2,52		U	0,002 % m/m	
<b>MED<sub>liq</sub> do Zn - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{ef}$
Repetibilidade	0,00115	normal	1,73	0,000667	1,0	0,00067	2
Valor do MRC	0,00112	normal	2,00	0,000559	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,00476	normal	1,00	0,004758	1,0	0,00476	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,004846 % m/m	4
Incerteza expandida		$k=$	2,87		U	0,01 % m/m	
<b>MED<sub>liq</sub> do Zn - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{ef}$
Repetibilidade	0,00451	normal	1,73	0,002603	1,0	0,00260	2
Valor do MRC	0,00112	normal	2,00	0,000559	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,00924	normal	1,00	0,009238	1,0	0,00924	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,009618 % m/m	4
Incerteza expandida		$k=$	2,87		U	0,03 % m/m	
<b>Hliq do Zn - U(min)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{ef}$
Repetibilidade	0,00451	normal	1,73	0,002603	1,0	0,00260	2
Valor do MRC	0,00112	normal	2,00	0,000559	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,00976	normal	1,00	0,009759	1,0	0,00976	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,010120 % m/m	4
Incerteza expandida		$k=$	2,87		U	0,03 % m/m	
<b>Hliq do Zn - U(max)</b>							
Fonte	Valor de Entrada (% m/m)	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza (% m/m)	$v_i$ ou $v_{ef}$
Repetibilidade	0,00451	normal	1,73	0,002603	1,0	0,00260	2
Valor do MRC	0,00112	normal	2,00	0,000559	1,0	0,00056	infinito
Curva de calibração	0,01748	normal	1,00	0,017482	1,0	0,01748	4
Resolução	0,001	retangular	3,46	0,000289	1,0	0,00029	infinito
Incerteza combinada					$u_c$	0,017686 % m/m	4
Incerteza expandida		$k=$	2,87		U	0,05 % m/m	

## APÊNDICE VI – Resultados das medições das amostras sintéticas particuladas feitas com o espectrômetro portátil EDXRF, uso das curvas de calibração para matriz particulada

### Apêndice VI.1 – Resultados da amostra ASP-012



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF Modelo: NITON XL3t GOLDD+ Fabricante: ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512 Técnico: Alex Kruppenauer  
Certif. Calibração: Interno, válido até março/2022 Material: PCI de lâmpadas de LED moídas granulometria 0,5mm  
Observação: Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High 30s/cada, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check"

Amostra	ASP-012	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,851	0,798	2,294	8,046	2,181	1,984	-
		0,887	0,828	2,267	8,827	2,328	1,942	-
		0,860	0,805	2,357	8,553	2,281	1,870	-
		-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-
Média		0,866	0,810	2,306	8,475	2,263	1,932	-

Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
	1,810	0,677	2,473	6,444	OUT	3,589	-
	1,888	0,705	2,445	7,014	OUT	3,523	-
	1,829	0,684	2,536	6,814	OUT	3,410	-
Desvio Padrão	0,041	0,014	0,047	0,289	OUT	0,091	-
Desvio padrão das médias	0,023	0,008	0,027	0,167	OUT	0,052	-

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	MED	HI	OUT	MED	OUT
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	-0,0543	0,1609	0,5682	OUT	0,4724	OUT
Coefficiente angular (b)	2,1621	0,9166	1,0077	0,7302	OUT	1,5709	OUT
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	0,13	0,13	0,34	OUT	0,10	OUT
Imcerteza combinada u(cal)	0,034814	0,045156	0,056441	0,139089	OUT	0,038650	OUT
Graus de Liberdade vi	6	4	9	7	OUT	6	OUT
Fator de cobertura k	2,52	2,87	2,32	2,43	OUT	2,52	OUT
Erro de indicação	0,05	0,07	0,07	0,16	OUT	0,04	OUT

ASP-012	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	$u(s)$	$u(res)$	$u(cal)$	$u_c(y)$	$v_i$	$v_i$	$v_i$	$v_{eff}$	$k_p$	$E_{ind}$	$U_p$
Pb	0,023	0,0002887	0,034814	0,041941	4	-	6	9	2,32	0,05	0,15
Zn	0,008	0,0002887	0,045156	0,045915	4	-	4	4	2,87	0,07	0,20
Cu	0,027	0,0002887	0,056441	0,062512	4	-	9	12	2,23	0,07	0,21
Ni	0,167	0,0002887	0,139089	0,217381	4	-	7	8	2,37	0,16	0,67
Fe	OUT	0,0002887	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Ag	0,052	0,0002887	0,038650	0,065023	4	-	6	7	2,43	0,04	0,20
Sn	OUT	0,0002887	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT

ASP-012	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
MÉDIA GERAL (% m/m)	1,84	0,69	2,48	6,76	OUT	3,51	OUT
$U_p$	0,15	0,20	0,21	0,67	OUT	0,20	OUT
Valor Medido % m/m	1,84±0,15	0,69±0,2	2,48±0,21	6,76±0,67	OUT	3,51±0,2	OUT

## Apêndice VI.2 – Resultados da amostra ASP-017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF Modelo: NITON XL3t GOLDD+ Fabricante: ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512 Técnico: Alex Krummenauer  
Certif. Calibração: Interno, válido até março/2022 Material: PCI de lâmpadas de LED moidas granulometria 0,5mm  
Observação: Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High 30s/cada, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check"

Amostra	ASP-017	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,788	1,927	1,482	2,225	4,300	0,916	-
		0,762	1,951	1,491	2,140	4,252	0,810	-
		0,862	1,941	1,403	2,112	4,331	0,903	-
		-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-
Média		0,804	1,940	1,459	2,159	4,294	0,876	-

Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
	1,674	1,712	1,608	1,802	1,641	1,928	-
	1,617	1,734	1,618	1,733	1,596	1,713	-
	1,834	1,725	1,520	1,710	1,669	1,902	-
Desvio Padrão	0,112	0,011	0,054	0,048	0,037	0,118	-
Desvio padrão das médias	0,065	0,006	0,031	0,028	0,021	0,068	-

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	LOW	LOW	LOW	LOW	OUT
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	-0,0543	-0,0435	-0,0132	-2,3453	0,0650	OUT
Coefficiente angular (b)	2,1621	0,9166	1,1146	0,8160	0,9270	2,0343	OUT
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	0,13	0,11	0,07	0,21	0,09	OUT
Imcerteza combinada u(cal)	0,034814	0,045156	0,049441	0,028193	0,081857	0,036889	OUT
Graus de Liberdade vi	6	4	13	8	6	6	OUT
Fator de cobertura k	2,52	2,87	2,21	2,37	2,52	2,52	OUT
Erro de indicação	0,05	0,07	0,06	0,03	0,14	0,07	OUT

ASP-017	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	<i>u(s)</i>	<i>u(res)</i>	<i>u(cal)</i>	<i>uc(y)</i>	<i>v<sub>i</sub></i>	<i>v<sub>i</sub></i>	<i>v<sub>i</sub></i>	<i>v<sub>eff</sub></i>	<i>k<sub>p</sub></i>	<i>E<sub>ind</sub></i>	<i>U<sub>p</sub></i>
Pb	0,065	0,0002887	0,034814	0,073531	4	-	6	6	2,52	0,05	0,24
Zn	0,006	0,0002887	0,045156	0,045606	4	-	4	4	2,87	0,07	0,20
Cu	0,031	0,0002887	0,049441	0,058440	4	-	13	16	2,17	0,06	0,19
Ni	0,028	0,0002887	0,028193	0,039541	4	-	8	10	2,28	0,03	0,12
Fe	0,021	0,0002887	0,081857	0,084584	4	-	6	6	2,52	0,14	0,36
Ag	0,068	0,0002887	0,036889	0,077276	4	-	6	6	2,52	0,07	0,26
Sn	OUT	0,0002887	OUT	0,000289	4	-	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT

ASP-017	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
MÉDIA GERAL (% m/m)	1,71	1,72	1,58	1,75	1,64	1,85	OUT
<i>U<sub>p</sub></i>	0,24	0,20	0,19	0,12	0,36	0,26	OUT
Valor Medido % m/m	1,71±0,24	1,72±0,2	1,58±0,19	1,75±0,12	1,64±0,36	1,85±0,26	OUT

## Apêndice VI.3 – Resultados da amostra ASP-023



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
 ESCOLA DE ENGENHARIA  
 DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
 LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF Modelo: NITON XL3t GOLDD+ Fabricante: ThermoFisher Scientific  
 No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512 Técnico: Alex Krummenauer  
 Certif. Calibração Interno, válido até março/2022 Material: PCI de lâmpadas de LED moídas granulometria 0,5mm  
 Observação: Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High 30s/cada, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check"

Amostra	ASP-023	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
		0,315	1,517	0,606	0,657	3,994	0,831	0,847
		0,316	1,528	0,593	0,638	3,360	0,856	0,865
		0,327	1,565	0,629	0,640	3,556	0,888	0,892
		-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-
	Média	0,319	1,537	0,609	0,645	3,637	0,858	0,868

Valores corrigidos para curva de calibração matriz particulada	0,651	1,336	0,632	0,523	1,357	1,756	1,198
	0,653	1,346	0,617	0,507	0,769	1,806	1,222
	0,677	1,380	0,658	0,509	0,951	1,872	1,259
Desvio Padrão	0,014	0,023	0,020	0,009	0,301	0,058	0,031
Desvio padrão das médias	0,008	0,013	0,012	0,005	0,174	0,034	0,018

Matriz Particulada	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
Qual curva de calibração?	LOW						
Interceptação do eixo (a)	-0,0302	-0,0543	-0,0435	-0,0132	-2,3453	0,0650	0,0554
Coefficiente angular (b)	2,1621	0,9166	1,1146	0,8160	0,9270	2,0343	1,3490
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,09	0,13	0,11	0,07	0,21	0,09	0,10
Imcerteza combinada u(cal)	0,034814	0,045156	0,049441	0,028193	0,081857	0,036889	0,038010
Graus de Liberdade vi	6	4	13	8	6	6	5
Fator de cobertura k	2,52	2,87	2,21	2,37	2,52	2,52	2,65
Erro de indicação	0,05	0,07	0,06	0,03	0,14	0,07	0,06

ASP-023	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Erro Indicação	Incerteza expandida
Elemento	<i>u(s)</i>	<i>u(res)</i>	<i>u(cal)</i>	<i>u(c<sub>f</sub>)</i>	<i>vi</i>	<i>vi</i>	<i>vi</i>	<i>veff</i>	<i>kp</i>	<i>Eind</i>	<i>Up</i>
Pb	0,008	0,0002887	0,034814	0,035794	4	-	6	6	2,52	0,05	0,14
Zn	0,013	0,0002887	0,045156	0,047077	4	-	4	4	2,87	0,07	0,20
Cu	0,012	0,0002887	0,049441	0,050815	4	-	13	14	2,20	0,06	0,17
Ni	0,005	0,0002887	0,028193	0,028620	4	-	8	8	2,37	0,03	0,10
Fe	0,174	0,0002887	0,081857	0,192047	4	-	6	5	2,65	0,14	0,65
Ag	0,034	0,0002887	0,036889	0,049869	4	-	6	9	2,32	0,07	0,18
Sn	0,018	0,0002887	0,038010	0,041905	4	-	5	6	2,52	0,06	0,16

ASP-023	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Ag	Sn
MÉDIA GERAL (% m/m)	0,66	1,35	0,64	0,51	1,03	1,81	1,23
<i>Up</i>	0,14	0,20	0,17	0,10	0,65	0,18	0,16
Valor Medido % m/m	0,66±0,14	1,35±0,2	0,64±0,17	0,51±0,1	1,03±0,65	1,81±0,18	1,23±0,16

## APÊNDICE VII – Resultados das medições das amostras sintéticas líquidas feitas com o espectrômetro portátil EDXRF, uso das curvas de calibração para matriz líquida

### Apêndice VII.1 – Resultados da amostra ASL-012



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento:	Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific		
No. Identificação:	EQX-08	No. Série:	89512
Certificado de Calibração	Interno valido ate março/2022		
Instrumento:	Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220		
No. Identificação:	471718 (patrimônio)	No. Série:	D305601175 (Serial)
Certificado de Calibração	Mastertec 60123/2018 valido até 18/09/19 (RMRS) - IM=0,0001g, Erro=0,0000g		
Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/30s/30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4ml (porta amostra com 3 filmes plásticos)			

Amostra	ASL-012	Qt.	20x200uL
Balão cálculo densidade(ml)	10	Balão seco (g)	14,4307
		Balão com líquido (g)	24,6223
		Densidade (g/ml)	1,019
Solução de diluição		Balão diluição (ml)	250
		Massa amostra lixiviada (g)	1,9493
		Resíduo (g)	1,675
Água Régia + mLHQ		Papel filtro com resíduo (g)	3,890
		Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	5,505
			0,274
		Massa de metais lixiviados medida pelo NITON	0,232

ASL-012	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,026	0,002	0,006	0,051	0,019	-	-	Não há
n = 2	0,026	0,002	0,006	0,052	0,019	-	-	Não há
n = 3	0,026	0,002	0,006	0,051	0,019	-	-	Não há
n = 4	0,026	0,002	0,006	0,051	0,019	-	-	Não há
n = 5	0,026	0,002	0,006	0,051	0,019	-	-	Não há
n = 6	0,026	0,002	0,006	0,051	0,018	-	-	Não há
n = 7	0,026	0,002	0,007	0,052	0,020	-	-	Não há
n = 8	0,026	0,002	0,007	0,052	0,019	-	-	Não há
n = 9	0,027	0,003	0,007	0,052	0,020	-	-	Não há
n = 10	0,027	0,002	0,007	0,052	0,019	-	-	Não há
Desvio padrão	0,0004	0,0003	0,0005	0,0005	0,0006	-	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	-	-	-
Concentração (% m/m)	0,026	0,002	0,006	0,052	0,019	-	-	-
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	LOW	LOW	LOW	-	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,5913	0,7122	0,6631	0,6690	-	-	-
Intersecção da curva de calibração	0,0009	-0,0003	0,0004	0,0176	0,0003	-	-	-
Incerteza relativa (%)	5,07	68,78	20,91	5,71	6,78	-	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0010	0,0010	0,0010	0,0030	0,0010	-	-	-
Incerteza combinada u(cal)	0,0005	0,0006	0,0005	0,0012	0,0005	-	-	-
Graus de Liberdade vi	13	13	13	6	10	-	-	-
Fator de cobertura k	2,21	2,21	2,21	2,52	2,28	-	-	-
ASL-012	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva caib (% m/m)	0,018	0,003	0,005	0,052	0,013	-	-	-
Concentração (m/m)	0,00018	0,00003	0,00005	0,00052	0,00013	-	-	-
Concentração (mg/L)	186	31	50	528	133	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,047	0,008	0,013	0,132	0,033	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	2,39	0,40	0,64	6,77	1,71	-	-	-

ASL-012	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c)	vi	vi	vi	veff	kp	Up (% m/m)	Up (mg/L)
Cu	0,0001	0,0003	0,0005	0,0006	9	-	13	23	2,11	0,001	14
Sn	0,0001	0,0003	0,0006	0,0007	9	-	13	20	2,13	0,001	15
Zn	0,0002	0,0003	0,0005	0,0006	9	-	13	24	2,11	0,001	14
Ni	0,0002	0,0003	0,0012	0,0012	9	-	6	7	2,43	0,003	30
Pb	0,0002	0,0003	0,0005	0,0006	9	-	10	20	2,13	0,001	13
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Obs.: 1) Cd é um erro instrumental devido ao filtro HIGH. 2) Ag não foi lixiviado pela AR. 3) Fe e Sn não aparecem pois teria que ter no min 0,054 g Fe e 0,012 g Sn. 4) O bal refere-se aos elementos mais leves que Mg.

ASL-012	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva caib (% m/m)	0,018	0,003	0,005	0,052	0,013	-	-	-
Incerteza de Medição (% m/m)	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	-	-	-
Concentração (mg/L)	186	31	50	528	133	-	-	-
Incerteza de Medição (mg/L)	14	15	14	30	13	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,047	0,008	0,013	0,132	0,033	-	-	-
Incerteza de Medição (g)	0,003	0,004	0,003	0,007	0,003	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra	2,39	0,40	0,64	6,77	1,71	-	-	-
Incerteza de Medição (% m/m) da amostra	0,17	0,19	0,64	6,77	1,71	-	-	-
Valor Verdadeiro Concentração MRC (% m/m)	0,020	0,001	0,006	0,059	0,014	-	-	-
Incerteza Concentração MRC (% m/m)	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	-	-	-
Concentração do MRC (mg/L)	202,0	8,4	60,4	601,2	146,0	-	-	-
Incerteza do MRC (mg/L)	0,0010	0,0010	0,0010	0,0030	0,0010	-	-	-
Massa do elemento (g)	0,0505	0,0021	0,0151	0,1503	0,0365	-	-	-
Incerteza da massa do elemento (g)	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	-	-	-

ND = não detectado <LD, Fe teria que ter min. 0,054 g na amostra e Sn min 0,012 g AR = água régia (25% HNO3:75% HCl)

## Apêndice VII.2 – Resultados da amostra ASL-017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROÇÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 471718 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS) - IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High 30s/30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4mL (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra	ASL-017	Qt.	20x200uL
Baílo cálculo densidade(ml)	Baílo seco (g)	Baílo com líquido (g)	Densidade (g/ml)
10	14,5240	24,7338	1,021
Solução de diluição	Baílo diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Régia + mliiQ	250	1,9581	1,764
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	
2,209	3,973	0,194	
		Massa de metais lixiviados medida pelo NITON	0,096

ASL-017	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,014	0,004	0,015	-	0,015	-	-	Não há
n = 2	0,015	0,003	0,015	-	0,016	-	-	Não há
n = 3	0,014	0,003	0,016	-	0,016	-	-	Não há
n = 4	0,015	0,003	0,016	-	0,016	-	-	Não há
n = 5	0,015	0,003	0,016	-	0,016	-	-	Não há
n = 6	0,014	0,004	0,015	-	0,015	-	-	Não há
n = 7	0,015	0,003	0,015	-	0,016	-	-	Não há
n = 8	0,014	0,003	0,016	-	0,016	-	-	Não há
n = 9	0,015	0,003	0,016	-	0,016	-	-	Não há
n = 10	0,015	0,003	0,016	-	0,016	-	-	Não há
Desvio padrão	0,0005	0,0004	0,0005	-	0,0004	-	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0002	0,0001	0,0002	-	0,0001	-	-	-
Concentração (% m/m)	0,015	0,003	0,016	-	0,016	-	-	-
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	LOW	-	LOW	-	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,5913	0,7122	-	0,6690	-	-	-
Interseção da curva de calibração	0,0009	-0,0003	0,0004	-	0,0003	-	-	-
Incerteza relativa (%)	9,18	45,37	8,58	-	8,06	-	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0010	0,0010	0,0010	-	0,0010	-	-	-
Incerteza combinada u(cal)	0,0005	0,0006	0,0005	-	0,0005	-	-	-
Graus de Liberdade vi	13	13	13	-	10	-	-	-
Fator de cobertura k	2,21	2,21	2,21	-	2,28	-	-	-
	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,011	0,005	0,011	-	0,011	-	-	-
Concentração (m/m)	0,00011	0,00005	0,00011	-	0,00011	-	-	-
Concentração (mg/L)	108	49	117	-	111	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,027	0,012	0,029	-	0,028	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	1,38	0,63	1,49	-	1,42	-	-	-

ASL-017	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	uc(y)	vi	vi	vi	veff	kp	Up (% m/m)	Up (mg/L)
Cu	0,0002	0,0003	0,0005	0,0006	9	-	13	24	2,11	0,001	14
Sn	0,0001	0,0003	0,0006	0,0007	9	-	13	21	2,13	0,001	15
Zn	0,0002	0,0003	0,0005	0,0006	9	-	13	24	2,11	0,001	14
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,0001	0,0003	0,0005	0,0006	9	-	10	19	2,14	0,001	13
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Obs.: 1) Cd é um erro instrumental devido ao filtro HIGH. 2) Ag não foi lixiviado pela AR. 3) Fe e Sn não aparecem pois teria que ter no min 0,054 g Fe e 0,012 g Sn. 4) O bal refere-se aos elementos mais leves que Mg.

ASL-017	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,011	0,005	0,011	-	0,011	-	-	-
Incerteza de Medição (% m/m)	0,001	0,001	0,001	-	0,001	-	-	-
Concentração (mg/L)	108	49	117	-	111	-	-	-
Incerteza de Medição (mg/L)	14	15	14	-	13	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,027	0,012	0,029	-	0,028	-	-	-
Incerteza de Medição (g)	0,003	0,004	0,003	-	0,003	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra	1,38	0,63	1,49	-	1,42	-	-	-
Incerteza de Medição (% m/m da amostra)	0,17	0,19	0,17	-	0,17	-	-	-
Valor Verdadeiro Concentração MRC (% m/m)	0,012	0,004	0,013	-	0,012	-	-	-
Incerteza Concentração MRC (% m/m)	0,000	0,001	0,001	-	0,001	-	-	-
Concentração do MRC (mg/L)	118,8	42,8	130,8	-	123,6	-	-	-
Incerteza do MRC (mg/L)	0,0010	0,0010	0,0010	-	0,0010	-	-	-
Massa do elemento (g)	0,0297	0,0107	0,0327	-	0,0309	-	-	-
Incerteza da massa do elemento (g)	0,0003	0,0003	0,0003	-	0,0003	-	-	-

ND = não detectado <LD, Fe teria que ter min. 0,054 g na amostra e Sn min 0,012 g

AR = água régia (25% HNO3:75% HCl)

## Apêndice VII.3 – Resultados da amostra ASL-023



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS

LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
 No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
 Certificado de Calibração Interno válido até março/2022  
 Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
 No. Identificação: 471718 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
 Certificado de Calibração Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000. Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/Light 30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4ml (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra	ASL-023	Qt.	20x200uL
Balão cálculo densidade(ml)	Balão seco (g)	Balão com líquido (g)	Densidade (g/ml)
10	14,0159	24,2636	1,025
Solução de diluição	Balão diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Régia + mlH <sub>2</sub> O	250	1,9974	1,826
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	
2,189	4,015	0,171	
Massa de metais lixiviados medida pelo NITON			0,074

ASL-023	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,006	0,007	0,013	-	0,006	-	-	Não há
n = 2	0,006	0,006	0,013	-	0,006	-	-	Não há
n = 3	0,006	0,006	0,012	-	0,006	-	-	Não há
n = 4	0,007	0,006	0,013	-	0,007	-	-	Não há
n = 5	0,006	0,006	0,013	-	0,006	-	-	Não há
n = 6	0,006	0,006	0,012	-	0,006	-	-	Não há
n = 7	0,006	0,007	0,013	-	0,006	-	-	Não há
n = 8	0,006	0,007	0,013	-	0,006	-	-	Não há
n = 9	0,006	0,007	0,013	-	0,007	-	-	Não há
n = 10	0,006	0,007	0,013	-	0,006	-	-	Não há
Desvio padrão	0,0003	0,0005	0,0004	-	0,0004	-	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0001	0,0002	0,0001	-	0,0001	-	-	-
Concentração (% m/m)	0,006	0,007	0,013	-	0,006	-	-	-
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	LOW	-	LOW	-	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,5913	0,7122	-	0,6690	-	-	-
Intersecção da curva de calibração	0,0009	-0,0003	0,0004	-	0,0003	-	-	-
Incerteza relativa (%)	21,63	22,58	10,37	-	20,55	-	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0010	0,0010	0,0010	-	0,0010	-	-	-
Incerteza combinada u(cal)	0,0005	0,0006	0,0005	-	0,0005	-	-	-
Graus de Liberdade vi	13	13	13	-	10	-	-	-
Fator de cobertura k	2,21	2,21	2,21	-	2,28	-	-	-
ASL-023	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,005	0,010	0,009	-	0,004	-	-	-
Concentração (m/m)	0,00005	0,00010	0,00009	-	0,00004	-	-	-
Concentração (mg/L)	51	103	97	-	46	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,013	0,026	0,024	-	0,011	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra	0,64	1,29	1,21	-	0,57	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	0,64	1,29	1,21	-	0,57	-	-	-

ASL-023	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	<i>n(s)</i>	<i>u(res)</i>	<i>u(cal)</i>	<i>u(c)</i>	<i>n_i</i>	<i>u_i</i>	<i>u_i</i>	<i>v_eff</i>	<i>k_p</i>	<i>U_p</i> (% m/m)	<i>U_p</i> (mg/L)
Cu	0,0001	0,0003	0,0005	0,0006	9	-	13	22	2,12	0,001	14
Sn	0,0002	0,0003	0,0006	0,0007	9	-	13	21	2,13	0,001	15
Zn	0,0001	0,0003	0,0005	0,0006	9	-	13	23	2,11	0,001	14
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,0001	0,0003	0,0005	0,0006	9	-	10	19	2,14	0,001	13
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Obs.: 1) Cd é um erro instrumental devido ao filtro HIGH. 2) Ag não foi lixiviado pela AR. 3) Fe e Sn não aparecem pois teria que ter no min 0,054 g Fe e 0,012 g Sn. 4) O bal refere-se aos elementos mais leves que Mg.

ASL-023	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,005	0,010	0,009	-	0,004	-	-	-
Incerteza de Medição (% m/m)	0,001	0,001	0,001	-	0,001	-	-	-
Concentração (mg/L)	51	103	97	-	46	-	-	-
Incerteza de Medição (mg/L)	14	15	14	-	13	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,013	0,026	0,024	-	0,011	-	-	-
Incerteza de Medição (g)	0,003	0,004	0,003	-	0,003	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra	0,64	1,29	1,21	-	0,57	-	-	-
Incerteza de Medição (% m/m da amostra)	0,17	0,19	0,17	-	0,16	-	-	-
Valor Verdadeiro Concentração MRC (% m/m)	0,006	0,012	0,011	-	0,005	-	-	-
Incerteza Concentração MRC (% m/m)	0,000	0,001	0,001	-	0,001	-	-	-
Concentração do MRC (mg/L)	59,6	119,6	108,0	-	50,4	-	-	-
Incerteza do MRC (mg/L)	0,0010	0,0010	0,0010	-	0,0010	-	-	-
Massa do elemento (g)	0,0149	0,0299	0,0270	-	0,0126	-	-	-
Incerteza da massa do elemento (g)	0,0003	0,0003	0,0003	-	0,0003	-	-	-

ND = não detectado <LD, Fe teria que ter min. 0,054 g na amostra e Sn min 0,012 g

AR = água régia (25% HNO<sub>3</sub>:75% HCl)

## APÊNDICE VIII – Resultados das medições das amostras reais líquidas feitas com o espectrômetro portátil EDXRF, uso das curvas de calibração para matriz líquida

### Apêndice VIII.1 – Resultados da amostra ARL-01 do Fabricante A

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL ESCOLA DE ENGENHARIA DEPARTAMENTO DE MATERIAIS LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS									
Instrumento:	Espectrômetro EDXRF NITON XLSt GOLDD+ ThermoFisher Scientific										
No. Identificação:	EQX-08	No. Série:	89512								
Certificado de Calibração	Interno valido ate março/2022										
Instrumento:	Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220										
No. Identificação:	476768 (patrimônio)	No. Série:	D305601175 (Serial)								
Certificado de Calibração	Mastertec 60123/2018 valido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g										
Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/Light 30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4ml. (porta amostra com 3 filmes plásticos)											
Amostra	ARL-01	Qt.	20x200uL								
Balão cálculo densidade(ml)	Balão seco (g)	Balão com líquido (g)	Densidade (g/ml)								
10	15,4272	25,6077	1,018								
Solução de diluição	Balão diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)								
Água Régia + mIIIQ	250	1,5920	1,031								
Papel filtro seco (g)		Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	Massa de metais lixiviados medida pelo NITON							
2,699		3,730	0,561	0,301							
ARL-01	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au			
n = 1	0,086	0,032	0,008	-	-	-	-	-			
n = 2	0,089	0,032	0,008	-	-	-	-	-			
n = 3	0,088	0,034	0,009	-	-	-	-	-			
n = 4	0,087	0,033	0,009	-	-	-	-	-			
n = 5	0,088	0,035	0,010	-	-	-	-	-			
Desvio padrão	0,0011	0,0013	0,0008	-	-	-	-	-			
Desvio padrão amostral média	0,0005	0,0006	0,0004	-	-	-	-	-			
Concentração (% m/m)	0,088	0,033	0,009	-	-	-	-	-			
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	LOW	-	-	-	-	-			
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,5913	0,7122	-	-	-	-	-			
Intersecção da curva de calibração	0,0009	-0,0003	0,0004	-	-	-	-	-			
Incerteza relativa (%)	1,16	3,51	8,50	-	-	-	-	-			
Ucal Curva de Calibração (Ucal)	0,0020	0,0020	0,0020	-	-	-	-	-			
Incerteza combinada u(cal)	0,0008	0,0008	0,0008	-	-	-	-	-			
Graus de Liberdade vi	7	10	6	-	-	-	-	-			
Fator de cobertura k	2,43	2,28	2,52	-	-	-	-	-			
ARL-01	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au			
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,059	0,053	0,007	-	-	-	-	-			
Concentração (m/m)	0,00059	0,00053	0,00007	-	-	-	-	-			
Concentração (mg/L)	600	535	67	-	-	-	-	-			
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,150	0,134	0,017	-	-	-	-	-			
Elemento convertido em %m/m da amostra original	9,42	8,40	1,06	-	-	-	-	-			
ARL-01	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c)	vi	vi	vi	veff	kp	Up (% m/m)	Up (mg/L)
Cu	0,0005	0,0003	0,0008	0,0010	4	-	7	12	2,23	0,002	23
Sn	0,0006	0,0003	0,0008	0,0010	4	-	10	16	2,17	0,002	23
Zn	0,0004	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	6	10	2,28	0,002	22
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ARL-01	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)	
Cu	0,059	0,002	0,00059	0,00002	600	23	0,150	0,006	9,42	0,36	
Sn	0,053	0,002	0,00053	0,00002	535	23	0,134	0,006	8,40	0,36	
Zn	0,007	0,002	0,00007	0,00002	67	22	0,017	0,005	1,06	0,34	
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Total	0,118	0,004	0,00118	0,00004	1202	39	0,301	0,010	18,88	0,61	

## Apêndice VIII.2 – Resultados da amostra ARL-02 do Fabricante A



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS



LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS

Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 476768 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x10,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/light 30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4mL (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra	ARL-02	Qt.	20x200uL
Balão cálculo densidade (ml)	Balão seco (g)	Balão com líquido (g)	Densidade (g/ml)
10	14,6513	24,8165	1,017
Solução de diluição	Balão diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Regia + miliQ	250	1,8970	1,181
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	Massa de metais lixiviados medida pelo NITON
2,756	3,937	0,716	0,439

ARL-02	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,139	0,045	0,010	-	-	-	-	-
n = 2	0,140	0,045	0,010	-	-	-	-	-
n = 3	0,140	0,045	0,009	-	-	-	-	-
n = 4	0,139	0,046	0,011	-	-	-	-	-
n = 5	0,140	0,046	0,011	-	-	-	-	-
Desvio padrão	0,0005	0,0005	0,0008	-	-	-	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0002	0,0002	0,0004	-	-	-	-	-
Concentração (% m/m)	0,140	0,045	0,010	-	-	-	-	-
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	LOW	-	-	-	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,5913	0,7122	-	-	-	-	-
Interseção da curva de calibração	0,0009	-0,0003	0,0004	-	-	-	-	-
Incerteza relativa (%)	0,35	1,08	7,34	-	-	-	-	-
Ucal Curva de Calibração (Ucal)	0,0030	0,0030	0,0030	-	-	-	-	-
Ucal combinada (Ucal)	0,0008	0,0008	0,0008	-	-	-	-	-
Graus de Liberdade vi	7	10	6	-	-	-	-	-
Fator de cobertura k	2,43	2,28	2,52	-	-	-	-	-
ARL-02	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,093	0,072	0,008	-	-	-	-	-
Concentração (m/m)	0,00093	0,00072	0,00008	-	-	-	-	-
Concentração (mg/L)	949	732	77	-	-	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,237	0,183	0,019	-	-	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	12,50	9,64	1,02	-	-	-	-	-

ARL-02	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	$u(s)$	$u(res)$	$u(cal)$	$u(c)$	$v_i$	$v_i$	$v_i$	$v_{eff}$	$k_p$	$U_p$ (% m/m)	$U_p$ (mg/L)
Cu	0,0002	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	7	10	2,28	0,002	21
Sn	0,0002	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	10	14	2,20	0,002	20
Zn	0,0004	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	6	10	2,28	0,002	22
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ARL-02	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)
Cu	0,093	0,002	0,00093	0,00002	949	21	0,237	0,005	12,50	0,28
Sn	0,072	0,002	0,00072	0,00002	732	20	0,183	0,005	9,64	0,27
Zn	0,008	0,002	0,00008	0,00002	77	22	0,019	0,005	1,02	0,28
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,173	0,004	0,00173	0,00004	1758	36	0,439	0,009	23,16	0,48

## Apêndice VIII.3 – Resultados da amostra ARL-03 do Fabricante A



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento:	Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific		
No. Identificação:	EQX-08	No. Série:	89512
Certificado de Calibração	Interno válido até março/2022		
Instrumento:	Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220		
No. Identificação:	476768 (patrimônio)	No. Série:	D305601175 (Serial)
Certificado de Calibração	Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g		
Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/light 30s/30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4ml. (porta amostra com 3 filmes plásticos)			

Amostra	ARL-03	Qt.	20x200uL
Balão cálculo densidade(ml)	Balão seco (g)	Balão com líquido (g)	Densidade (g/ml)
10	13,4932	23,7267	1,023
Solução de diluição	Balão diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Regia + mIIC	250	1,9240	1,271
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	Massa de metais lixiviados medida pelo NITON
2,080	3,351	0,653	0,413

ARL-03	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,120	0,043	0,013	-	-	-	-	-
n = 2	0,121	0,044	0,012	-	-	-	-	-
n = 3	0,122	0,044	0,012	-	-	-	-	-
n = 4	0,121	0,045	0,014	-	-	-	-	-
n = 5	0,122	0,047	0,014	-	-	-	-	-
Desvio padrão	0,0008	0,0015	0,0010	-	-	-	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0004	0,0007	0,0004	-	-	-	-	-
Concentração (% m/m)	0,121	0,045	0,013	-	-	-	-	-
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	LOW	-	-	-	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,5913	0,7122	-	-	-	-	-
Intersecção da curva de calibração	0,0009	-0,0003	0,0004	-	-	-	-	-
Incerteza relativa (%)	0,52	3,04	6,88	-	-	-	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0020	0,0020	0,0020	-	-	-	-	-
Incerteza combinada u(cal)	0,0008	0,0008	0,0008	-	-	-	-	-
Graus de Liberdade v	7	10	6	-	-	-	-	-
Fator de cobertura k	2,43	2,28	2,52	-	-	-	-	-
ARL-03	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,081	0,071	0,010	-	-	-	-	-
Concentração (m/m)	0,00081	0,00071	0,00010	-	-	-	-	-
Concentração (mg/L)	830	723	98	-	-	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,208	0,181	0,025	-	-	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	10,79	9,40	1,28	-	-	-	-	-

ARL-03	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	$u(s)$	$u(res)$	$u(cal)$	$u(c/y)$	$v_i$	$v_i$	$v_i$	$v_{eff}$	$k_p$	$U_p$ (% m/m)	$U_p$ (mg/L)
Cu	0,0004	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	7	11	2,25	0,002	22
Sn	0,0007	0,0003	0,0008	0,0011	4	-	10	15	2,18	0,002	25
Zn	0,0004	0,0003	0,0008	0,0010	4	-	6	10	2,28	0,002	22
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ARL-03	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)
Cu	0,081	0,002	0,00081	0,00002	830	22	0,208	0,005	10,79	0,28
Sn	0,071	0,002	0,00071	0,00002	723	25	0,181	0,006	9,40	0,32
Zn	0,010	0,002	0,00010	0,00002	98	22	0,025	0,006	1,28	0,29
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,161	0,004	0,00161	0,00004	1652	40	0,413	0,010	21,47	0,52

## Apêndice VIII.4 – Resultados da amostra ARL-04 do Fabricante B



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. identificação: 476768 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000. Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/Light 30s/30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4ml (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra	ARL-04	Qt.	20x200uL
---------	--------	-----	----------

Balão cálculo densidade (ml)	Balão seco (g)	Balão com líquido (g)	Densidade (g/ml)
10	15,3836	25,3944	1,001
Solução de diluição	Balão diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Régia + mIIIQ	250	0,7500	0,617
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	
3,428	4,045	0,133	

ARL-04	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,067	0,034	-	-	-	-	-	-
n = 2	0,066	0,035	-	-	-	-	-	-
n = 3	0,065	0,035	-	-	-	-	-	-
n = 4	0,067	0,037	-	-	-	-	-	-
n = 5	0,065	0,038	-	-	-	-	-	-
Desvio padrão	0,0010	0,0016	-	-	-	-	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0004	0,0007	-	-	-	-	-	-
Concentração (% m/m)	0,066	0,036	-	-	-	-	-	-
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	-	-	-	-	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,5913	-	-	-	-	-	-
Intersecção da curva de calibração	0,0009	-0,0003	-	-	-	-	-	-
Incerteza relativa (%)	1,36	4,11	-	-	-	-	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0020	0,0020	-	-	-	-	-	-
Imcerteza combinada u(cal)	0,0008	0,0008	-	-	-	-	-	-
Graus de Liberdade vi	7	10	-	-	-	-	-	-
Fator de cobertura k	2,43	2,28	-	-	-	-	-	-
ARL-04	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,045	0,057	-	-	-	-	-	-
Concentração (m/m)	0,00045	0,00057	-	-	-	-	-	-
Concentração (mg/L)	447	568	-	-	-	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,112	0,142	-	-	-	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	14,89	18,92	-	-	-	-	-	-

ARL-04	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c/v)	vi	vi	vi	veff	kp	Up (% m/m)	Up (mg/L)
Cu	0,0004	0,0003	0,0008	0,0010	4	-	7	12	2,23	0,002	22
Sn	0,0007	0,0003	0,0008	0,0011	4	-	10	14	2,20	0,002	25
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ARL-04	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)
Cu	0,045	0,002	0,00045	0,00002	447	22	0,112	0,005	14,89	0,73
Sn	0,057	0,002	0,00057	0,00002	568	25	0,142	0,006	18,92	0,83
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,101	0,003	0,00101	0,00003	1014	33	0,254	0,008	33,80	1,11

## Apêndice VIII.5 – Resultados da amostra ARL-05 do Fabricante B



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 476768 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/light 30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4mL (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra	ARL-05	Qt.	20x200uL
Balão cálculo densidade(ml)	Balão seco (g)	Balão com líquido (g)	Densidade (g/ml)
10	14,9460	25,1976	1,025
Solução de diluição	Balão diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Régia = ml/HQ	250	1,9940	0,919
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	Massa de metais lixiviados medida pelo NITON
4,940	5,859	0,775	0,684

ARL-05	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,137	0,078	-	-	-	0,033	-	-
n = 2	0,137	0,077	-	-	-	0,035	-	-
n = 3	0,138	0,079	-	-	-	0,036	-	-
n = 4	0,137	0,080	-	-	-	0,037	-	-
n = 5	0,138	0,080	-	-	-	0,035	-	-
Desvio padrão	0,0005	0,0013	-	-	-	0,0015	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0002	0,0006	-	-	-	0,0007	-	-
Concentração (% m/m)	0,137	0,079	-	-	-	0,035	-	-
Qual curva de calibração?	LOW	MED	-	-	-	LOW	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,6141	-	-	-	0,6546	-	-
Intersecção da curva de calibração	0,0009	0,0087	-	-	-	0,0159	-	-
Incerteza relativa (%)	0,36	1,48	-	-	-	3,77	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0020	0,0100	-	-	-	0,0060	-	-
Incerteza combinada u(cal)	0,0008	0,0042	-	-	-	0,0021	-	-
Graus de Liberdade vi	7	4	-	-	-	5	-	-
Fator de cobertura k	2,43	2,87	-	-	-	2,65	-	-
ARL-05	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,092	0,136	-	-	-	0,039	-	-
Concentração (m/m)	0,00092	0,00136	-	-	-	0,00039	-	-
Concentração (mg/L)	942	1393	-	-	-	399	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,235	0,348	-	-	-	0,100	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	13,90	20,56	-	-	-	5,89	-	-

ARL-05	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	$u(s)$	$u(res)$	$u(cal)$	$u(c/y)$	$v_i$	$v_i$	$v_i$	$v_{eff}$	$k_p$	$U_p$ (% m/m)	$U_p$ (mg/L)
Cu	0,0002	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	7	10	2,28	0,002	21
Sn	0,0006	0,0003	0,0042	0,0043	4	-	4	4	2,87	0,012	125
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,0007	0,0003	0,0021	0,0022	4	-	5	6	2,52	0,006	58
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ARL-05	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)
Cu	0,092	0,002	0,00092	0,00002	942	21	0,235	0,005	13,90	0,31
Sn	0,136	0,012	0,00136	0,00012	1393	125	0,348	0,031	20,56	1,85
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,039	0,006	0,00039	0,00006	399	58	0,100	0,014	5,89	0,85
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,039	0,006	0,00039	0,00006	399	58	0,100	0,014	5,89	0,85

## Apêndice VIII.6 – Resultados da amostra ARL-06 do Fabricante B



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XLSt GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 476768 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/light 30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4mL (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra: ARL-06 Qt.: 20x200uL

Baño cálculo densidade(mL)	Baño seco (g)	Baño com líquido (g)	Densidade (g/mL)
10	11,6376	21,7758	1,014
Solução de diluição	Baño diluição (mL)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Régia + m/IIQ	250	1,3300	0,774
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	Massa de metais lixiviados medida pelo NITON
5,050	5,824	0,556	0,434

ARL-06	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,091	0,061	-	-	-	-	-	-
n = 2	0,093	0,062	-	-	-	-	-	-
n = 3	0,092	0,062	-	-	-	-	-	-
n = 4	0,093	0,063	-	-	-	-	-	-
n = 5	0,092	0,063	-	-	-	-	-	-
Desvio padrão	0,0008	0,0008	-	-	-	-	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0004	0,0004	-	-	-	-	-	-
Concentração (% m/m)	0,092	0,062	-	-	-	-	-	-
Qual curva de calibração?	LOW	MED	-	-	-	-	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,6141	-	-	-	-	-	-
Intersecção da curva de calibração	0,0009	0,0087	-	-	-	-	-	-
Incerteza relativa (%)	0,81	1,20	-	-	-	-	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0020	0,0100	-	-	-	-	-	-
Imcerteza combinada u(cal)	0,0008	0,0042	-	-	-	-	-	-
Graus de Liberdade vi	7	4	-	-	-	-	-	-
Fator de cobertura k	2,43	2,87	-	-	-	-	-	-
ARL-06	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,062	0,109	-	-	-	-	-	-
Concentração (m/m)	0,00062	0,00109	-	-	-	-	-	-
Concentração (mg/L)	628	1106	-	-	-	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,157	0,277	-	-	-	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	11,81	20,79	-	-	-	-	-	-

ARL-06	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Gras efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	<i>u(s)</i>	<i>u(res)</i>	<i>u(cal)</i>	<i>u(cy)</i>	<i>vi</i>	<i>vi</i>	<i>vi</i>	<i>veff</i>	<i>kp</i>	<i>Up</i> (% m/m)	<i>Up</i> (mg/L)
Cu	0,0004	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	7	11	2,25	0,002	22
Sn	0,0004	0,0003	0,0042	0,0042	4	-	4	4	2,87	0,012	123
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ARL-06	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)
Cu	0,062	0,002	0,00062	0,00002	628	22	0,157	0,005	11,81	0,41
Sn	0,109	0,012	0,00109	0,00012	1106	123	0,277	0,031	20,79	2,31
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,171	0,012	0,00171	0,00012	1734	125	0,434	0,031	32,60	2,35

## Apêndice VIII.7 – Resultados da amostra ARL-07 do Fabricante C



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 476768 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4mL (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra	ARL-07	Qt.	20x200uL
Balão cálculo densidade(ml)	Balão seco (g)	Balão com líquido (g)	Densidade (g/ml)
10	14,4353	24,6438	1,021
Solução de diluição	Balão diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Régia + mIIQ	250	1,7200	0,992
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	Massa de metais lixiviados medida pelo NITON
5,029	6,021	0,728	0,516

ARL-07	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Leitura Número	3666 a 3668							
Data	31/07/2020							
n = 1	0,169	0,031	-	-	0,070	-	-	-
n = 2	0,168	0,031	-	-	0,069	-	-	-
n = 3	0,170	0,032	-	-	0,070	-	-	-
n = 4	0,168	0,032	-	-	0,069	-	-	-
n = 5	0,170	0,033	-	-	0,070	-	-	-
Desvio padrão	0,0010	0,0008	-	-	0,0005	-	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0004	0,0004	-	-	0,0002	-	-	-
Concentração (% m/m)	0,169	0,032	-	-	0,070	-	-	-
Qual curva de calibração?	MED	LOW	-	-	LOW	-	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6140	1,5913	-	-	0,6690	-	-	-
Interseção da curva de calibração	0,0012	-0,0003	-	-	0,0003	-	-	-
Incerteza relativa (%)	0,53	2,35	-	-	0,70	-	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0100	0,0020	-	-	0,0020	-	-	-
Incerteza combinada u(cal)	0,0029	0,0008	-	-	0,0008	-	-	-
Graus de Liberdade vi	4	10	-	-	4	-	-	-
Fator de cobertura k	2,87	2,28	-	-	2,87	-	-	-
ARL-07	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,105	0,050	-	-	0,047	-	-	-
Concentração (m/m)	0,00105	0,00050	-	-	0,00047	-	-	-
Concentração (mg/L)	1071	514	-	-	479	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,268	0,128	-	-	0,120	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	15,57	7,47	-	-	6,96	-	-	-

ARL-07	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	<i>u(s)</i>	<i>u(res)</i>	<i>u(cal)</i>	<i>u(c/y)</i>	<i>v_i</i>	<i>v_i</i>	<i>v_i</i>	<i>v_eff</i>	<i>k_p</i>	<i>U_p</i> (% m/m)	<i>U_p</i> (mg/L)
Cu	0,0004	0,0003	0,0029	0,0029	4	-	4	4	2,87	0,008	85
Sn	0,0004	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	10	16	2,17	0,002	21
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,0002	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	4	5	2,65	0,002	24
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ARL-07	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)
Cu	0,105	0,008	0,00105	0,00008	1071	85	0,268	0,021	15,57	1,24
Sn	0,050	0,002	0,00050	0,00002	514	21	0,128	0,005	7,47	0,30
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,047	0,002	0,00047	0,00002	479	24	0,120	0,006	6,96	0,35
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,202	0,009	0,00202	0,00009	2064	91	0,516	0,023	29,99	1,32

## Apêndice VIII.8 – Resultados da amostra ARL-08 do Fabricante C



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 476768 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS) IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x10,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/Light 30s/30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4mL (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra ARL-08 Qt. 20x200uL

Balão cálculo densidade(ml)	Balão seco (g)	Balão com líquido (g)	Densidade (g/ml)
10	13,7789	24,0809	1,030
Solução de diluição	Balão diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Régia + mLHQ	250	2,0100	1,033
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	Massa de metais lixiviados medida pelo NITON
4,916	5,949	0,977	0,685

ARL-08	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,232	0,040	-	-	0,087	-	-	-
n = 2	0,236	0,039	-	-	0,087	-	-	-
n = 3	0,232	0,040	-	-	0,087	-	-	-
n = 4	0,234	0,039	-	-	0,088	-	-	-
n = 5	0,233	0,040	-	-	0,087	-	-	-
Desvio padrão	0,0017	0,0005	-	-	0,0004	-	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0007	0,0002	-	-	0,0002	-	-	-
Concentração (% m/m)	0,233	0,040	-	-	0,087	-	-	-
Qual curva de calibração?	MED	LOW	-	-	LOW	-	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6140	1,5913	-	-	0,6690	-	-	-
Interseção da curva de calibração	0,0012	-0,0003	-	-	0,0003	-	-	-
Incerteza relativa (%)	0,64	1,24	-	-	0,46	-	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0100	0,0020	-	-	0,0020	-	-	-
Incerteza combinada u(cal)	0,0029	0,0008	-	-	0,0008	-	-	-
Graus de Liberdade v	4	10	-	-	4	-	-	-
Fator de cobertura k	2,87	2,28	-	-	2,87	-	-	-
ARL-08	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,144	0,063	-	-	0,059	-	-	-
Concentração (m/m)	0,00144	0,00063	-	-	0,00059	-	-	-
Concentração (mg/L)	1488	646	-	-	604	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,372	0,162	-	-	0,151	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	18,51	8,04	-	-	7,52	-	-	-

ARL-08	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	<i>u(s)</i>	<i>u(res)</i>	<i>u(cal)</i>	<i>uc(y)</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v</i>	<i>v<sub>eff</sub></i>	<i>k<sub>p</sub></i>	<i>U<sub>p</sub> (% m/m)</i>	<i>U<sub>p</sub> (mg/L)</i>
Cu	0,0007	0,0003	0,0029	0,0030	4	-	4	4	2,87	0,009	88
Sn	0,0002	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	10	14	2,20	0,002	20
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,0002	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	4	5	2,65	0,002	24
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ARL-08	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)
Cu	0,144	0,009	0,00144	0,00009	1488	88	0,372	0,022	18,51	1,09
Sn	0,063	0,002	0,00063	0,00002	646	20	0,162	0,005	8,04	0,25
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,059	0,002	0,00059	0,00002	604	24	0,151	0,006	7,52	0,30
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,266	0,009	0,00266	0,00009	2739	93	0,685	0,023	34,07	1,16

## Apêndice VIII.9 – Resultados da amostra ARL-09 do Fabricante C



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 476768 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/light 30s/30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4ml. (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra	ARL-09	Qt.	20x200uL
Balão cálculo densidade(ml)	Balão seco (g)	Balão com líquido (g)	Densidade (g/ml)
10	14,1531	24,4677	1,031
Solução de diluição	Balão diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Régia + mIIHQ	250	1,7820	0,919
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	Massa de metais lixiviados medida pelo NITON
5,013	5,932	0,863	0,599

ARL-09	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,206	0,032	-	-	0,075	-	-	-
n = 2	0,210	0,033	-	-	0,077	-	-	-
n = 3	0,211	0,033	-	-	0,077	-	-	-
n = 4	0,208	0,032	-	-	0,076	-	-	-
n = 5	0,209	0,033	-	-	0,077	-	-	-
Desvio padrão	0,0019	0,0005	-	-	0,0009	-	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0009	0,0002	-	-	0,0004	-	-	-
Concentração (% m/m)	0,209	0,033	-	-	0,076	-	-	-
Qual curva de calibração?	MED	LOW	-	-	LOW	-	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6140	1,5913	-	-	0,6690	-	-	-
Intersecção da curva de calibração	0,0012	-0,0003	-	-	0,0003	-	-	-
Incerteza relativa (%)	0,82	1,50	-	-	1,05	-	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0100	0,0020	-	-	0,0020	-	-	-
Incerteza combinada u(cal)	0,0029	0,0008	-	-	0,0008	-	-	-
Graus de Liberdade vi	4	10	-	-	4	-	-	-
Fator de cobertura k	2,87	2,28	-	-	2,87	-	-	-
ARL-09	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,129	0,052	-	-	0,051	-	-	-
Concentração (m/m)	0,00129	0,00052	-	-	0,00051	-	-	-
Concentração (mg/L)	1334	532	-	-	530	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,334	0,133	-	-	0,133	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	18,72	7,47	-	-	7,44	-	-	-

ARL-09	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida Up (% m/m)	Incerteza expandida Up (mg/L)
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c/y)	vi	vi	vi	veff	kp		
Cu	0,0009	0,0003	0,0029	0,0030	4	-	4	4	2,87	0,009	89
Sn	0,0002	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	10	14	2,20	0,002	20
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,0004	0,0003	0,0008	0,0010	4	-	4	7	2,43	0,002	24
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ARL-09	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)
Cu	0,129	0,009	0,00129	0,00009	1334	89	0,334	0,022	18,72	1,24
Sn	0,052	0,002	0,00052	0,00002	532	20	0,133	0,005	7,47	0,29
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,051	0,002	0,00051	0,00002	530	24	0,133	0,006	7,44	0,34
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,232	0,009	0,00232	0,00009	2397	94	0,599	0,024	33,63	1,32

## Apêndice VIII.10 – Resultados da amostra ARL-10 do Fabricante D



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XLSt GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno valido ate março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 476768 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 valido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000. Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/light 30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4mL (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra **ARL-10** Qt. **20x200uL**

Balão cálculo densidade (ml)	Balão seco (g)	Balão com líquido (g)	Densidade (g/ml)
10	13,7800	23,6826	0,990
Solução de diluição	Balão diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Régia + mHCl	250	0,9170	0,584
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	Massa de metais lixiviados medida pelo NITON
5,050	5,634	0,333	0,180

ARL-10	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,068	0,017	-	-	-	-	-	-
n = 2	0,070	0,017	-	-	-	-	-	-
n = 3	0,069	0,017	-	-	-	-	-	-
n = 4	0,070	0,016	-	-	-	-	-	-
n = 5	0,069	0,015	-	-	-	-	-	-
Desvio padrão	0,0008	0,0009	-	-	-	-	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0004	0,0004	-	-	-	-	-	-
Concentração (% m/m)	0,069	0,016	-	-	-	-	-	-
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	-	-	-	-	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,5913	-	-	-	-	-	-
Intersecção da curva de calibração	0,0009	-0,0003	-	-	-	-	-	-
Incerteza relativa (%)	1,08	4,88	-	-	-	-	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0020	0,0020	-	-	-	-	-	-
Imcerteza combinada u(cal)	0,0008	0,0008	-	-	-	-	-	-
Graus de Liberdade v	7	10	-	-	-	-	-	-
Fator de cobertura k	2,43	2,28	-	-	-	-	-	-
ARL-10	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,047	0,026	-	-	-	-	-	-
Concentração (m/m)	0,00047	0,00026	-	-	-	-	-	-
Concentração (mg/L)	463	256	-	-	-	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,116	0,064	-	-	-	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	12,61	6,97	-	-	-	-	-	-

ARL-10	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	$u(s)$	$u(res)$	$u(cal)$	$u(c/y)$	$v_i$	$v_i$	$v_i$	$v_{eff}$	$k_p$	$U_p$ (% m/m)	$U_p$ (mg/L)
Cu	0,0004	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	7	11	2,25	0,002	21
Sn	0,0004	0,0003	0,0008	0,0010	4	-	10	16	2,17	0,002	21
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ARL-10	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)
Cu	0,047	0,002	0,00047	0,00002	463	21	0,116	0,005	12,61	0,57
Sn	0,026	0,002	0,00026	0,00002	256	21	0,064	0,005	6,97	0,56
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,073	0,003	0,00073	0,00003	718	29	0,180	0,007	19,59	0,80

## Apêndice VIII.11 – Resultados da amostra ARL-11 do Fabricante D



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XLSt GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 476768 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000. Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/Light 30s/30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4mL (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra	ARL-11	Qt.	20x200uL
Balão cálculo densidade (ml)	Balão seco (g)	Balão com líquido (g)	Densidade (g/ml)
10	16,1222	26,2415	1,012
Solução de diluição	Balão diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Régia + mHCl	250	1,5840	1,170
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	Massa de metais lixiviados medida pelo NITON
5,226	6,996	0,414	0,257

ARL-11	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,070	0,035	-	-	-	-	-	-
n = 2	0,065	0,034	-	-	-	-	-	-
n = 3	0,070	0,034	-	-	-	-	-	-
n = 4	0,066	0,036	-	-	-	-	-	-
n = 5	0,072	0,036	-	-	-	-	-	-
Desvio padrão	0,0030	0,0010	-	-	-	-	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0013	0,0004	-	-	-	-	-	-
Concentração (% m/m)	0,069	0,035	-	-	-	-	-	-
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	-	-	-	-	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,5913	-	-	-	-	-	-
Intersecção da curva de calibração	0,0009	-0,0003	-	-	-	-	-	-
Incerteza relativa (%)	3,87	2,56	-	-	-	-	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0020	0,0020	-	-	-	-	-	-
Imcerteza combinada u(cal)	0,0008	0,0008	-	-	-	-	-	-
Graus de Liberdade v	7	10	-	-	-	-	-	-
Fator de cobertura k	2,43	2,28	-	-	-	-	-	-
ARL-11	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,046	0,055	-	-	-	-	-	-
Concentração (m/m)	0,00046	0,00055	-	-	-	-	-	-
Concentração (mg/L)	469	561	-	-	-	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,117	0,140	-	-	-	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	7,40	8,85	-	-	-	-	-	-

ARL-11	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Gras efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	$u(s)$	$u(res)$	$u(cal)$	$u(c/y)$	$v_i$	$v_i$	$v_i$	$v_{eff}$	$k_p$	$U_p$ (% m/m)	$U_p$ (mg/L)
Cu	0,0013	0,0003	0,0008	0,0016	4	-	7	7	2,43	0,004	39
Sn	0,0004	0,0003	0,0008	0,0010	4	-	10	16	2,17	0,002	21
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ARL-11	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)
Cu	0,046	0,004	0,00046	0,00004	469	39	0,117	0,010	7,40	0,61
Sn	0,055	0,002	0,00055	0,00002	561	21	0,140	0,005	8,85	0,34
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,102	0,004	0,00102	0,00004	1030	44	0,257	0,011	16,25	0,70

## Apêndice VIII.12 – Resultados da amostra ARL-12 do Fabricante D



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 476768 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/light 30s/30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4ml. (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra	ARL-12	Qt.	20x200uL
Balão cálculo densidade(ml)	Balão seco (g)	Balão com líquido (g)	Densidade (g/ml)
10	6,6661	16,9156	1,025
Solução de diluição	Balão diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Régia + mIIHQ	250	1,4310	0,942
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	Massa de metais lixiviados medida pelo NITON
4,847	5,789	0,489	0,265

ARL-12	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,073	0,034	-	-	-	-	-	-
n = 2	0,073	0,034	-	-	-	0,005	-	-
n = 3	0,072	0,034	-	-	-	0,006	-	-
n = 4	0,073	0,035	-	-	-	0,005	-	-
n = 5	0,072	0,035	-	-	-	-	-	-
Desvio padrão	0,0005	0,0005	-	-	-	0,0006	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0002	0,0002	-	-	-	0,0003	-	-
Concentração (% m/m)	0,073	0,034	-	-	-	0,005	-	-
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	-	-	-	OUT	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,5913	-	-	-	OUT	-	-
Intersecção da curva de calibração	0,0009	-0,0003	-	-	-	OUT	-	-
Incerteza relativa (%)	0,67	1,42	-	-	-	9,68	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0020	0,0020	-	-	-	OUT	-	-
Incerteza combinada u(cal)	0,0008	0,0008	-	-	-	OUT	-	-
Graus de Liberdade vi	7	10	-	-	-	OUT	-	-
Fator de cobertura k	2,43	2,28	-	-	-	OUT	-	-
ARL-12	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,049	0,054	-	-	-	OUT	-	-
Concentração (m/m)	0,00049	0,00054	-	-	-	OUT	-	-
Concentração (mg/L)	502	558	-	-	-	OUT	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,125	0,140	-	-	-	OUT	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	8,77	9,75	-	-	-	OUT	-	-

ARL-12	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida Up (% m/m)	Incerteza expandida Up (mg/L)
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c/v)	vi	vi	vi	veff	kp	Up (% m/m)	Up (mg/L)
Cu	0,0002	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	7	10	2,28	0,002	21
Sn	0,0002	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	10	14	2,20	0,002	20
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ARL-12	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)
Cu	0,049	0,002	0,00049	0,00002	502	21	0,125	0,005	8,77	0,37
Sn	0,054	0,002	0,00054	0,00002	558	20	0,140	0,005	9,75	0,35
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT	OUT
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,103	0,003	0,00103	0,00003	1060	29	0,265	0,007	18,52	0,51

## Apêndice VIII.13 – Resultados da amostra ARL-13 do Fabricante E



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 476768 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/Light 30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4ml (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra	ARL-13	Qt.	20x200uL
Baião cálculo densidade (ml)	Baião seco (g)	Baião com líquido (g)	Densidade (g/ml)
10	14,2905	24,3851	1,009
Solução de diluição	Baião diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Régia + mIIIQ	250	1,0440	0,585
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	Massa de metais lixiviados medida pelo NITON
5,080	5,665	0,459	0,369

ARL-13	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,075	0,042	-	-	-	0,020	-	-
n = 2	0,076	0,042	-	-	-	0,021	-	-
n = 3	0,072	0,041	-	-	-	0,019	-	-
n = 4	0,075	0,043	-	-	-	0,022	-	-
n = 5	0,073	0,043	-	-	-	0,020	-	-
Desvio padrão	0,0016	0,0008	-	-	-	0,0011	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0007	0,0004	-	-	-	0,0005	-	-
Concentração (% m/m)	0,074	0,042	-	-	-	0,020	-	-
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	-	-	-	LOW	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,5913	-	-	-	0,6546	-	-
Interseção da curva de calibração	0,0009	-0,0003	-	-	-	0,0159	-	-
Incerteza relativa (%)	1,98	1,77	-	-	-	5,00	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0020	0,0020	-	-	-	0,0060	-	-
Imcerteza combinada u(cal)	0,0008	0,0008	-	-	-	0,0021	-	-
Graus de Liberdade vi	7	10	-	-	-	5	-	-
Fator de cobertura k	2,43	2,28	-	-	-	2,65	-	-
ARL-13	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,050	0,067	-	-	-	0,029	-	-
Concentração (m/m)	0,00050	0,00067	-	-	-	0,00029	-	-
Concentração (mg/L)	505	675	-	-	-	295	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,126	0,169	-	-	-	0,074	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	12,10	16,17	-	-	-	7,07	-	-

ARL-13	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c/y)	vi	vi	veff	veff	kp	Up (% m/m)	Up (mg/L)
Cu	0,0007	0,0003	0,0008	0,0011	4	-	7	12	2,23	0,003	26
Sn	0,0004	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	10	16	2,17	0,002	21
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,0005	0,0003	0,0021	0,0022	4	-	5	5	2,65	0,006	59
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ARL-13	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)
Cu	0,050	0,003	0,00050	0,00003	505	26	0,126	0,006	12,10	0,61
Sn	0,067	0,002	0,00067	0,00002	675	21	0,169	0,005	16,17	0,50
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,029	0,006	0,00029	0,00006	295	59	0,074	0,015	7,07	1,40
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,146	0,007	0,00146	0,00007	1475	67	0,369	0,017	35,33	1,61

## Apêndice VIII.14 – Resultados da amostra ARL-14 do Fabricante E



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XL3t GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 476768 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/light 30s/30s/30s/30s, pré-aquecimento 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4ml. (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra	ARL-14	Qt.	20x200uL
Balão cálculo densidade(ml)	Balão seco (g)	Balão com líquido (g)	Densidade (g/ml)
10	18,6928	28,6710	0,998
Solução de diluição	Balão diluição (ml)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Régia + mIIQ	250	0,6760	0,455
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	Massa de metais lixiviados medida pelo NITON
4,959	5,414	0,221	0,145

ARL-14	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,035	0,021	-	-	-	-	-	-
n = 2	0,035	0,021	-	-	-	-	-	-
n = 3	0,036	0,021	-	-	-	-	-	-
n = 4	0,035	0,022	-	-	-	-	-	-
n = 5	0,036	0,022	-	-	-	-	-	-
Desvio padrão	0,0005	0,0005	-	-	-	-	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0002	0,0002	-	-	-	-	-	-
Concentração (% m/m)	0,035	0,021	-	-	-	-	-	-
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	-	-	-	-	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,5913	-	-	-	-	-	-
Intersecção da curva de calibração	0,0009	-0,0003	-	-	-	-	-	-
Incerteza relativa (%)	1,38	2,39	-	-	-	-	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0020	0,0020	-	-	-	-	-	-
Incerteza combinada u(cal)	0,0008	0,0008	-	-	-	-	-	-
Graus de Liberdade v	7	10	-	-	-	-	-	-
Fator de cobertura k	2,43	2,28	-	-	-	-	-	-
ARL-14	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,024	0,034	-	-	-	-	-	-
Concentração (m/m)	0,00024	0,00034	-	-	-	-	-	-
Concentração (mg/L)	243	337	-	-	-	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,061	0,084	-	-	-	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	8,99	12,46	-	-	-	-	-	-

ARL-14	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida Up (% m/m)	Incerteza expandida Up (mg/L)
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(c/v)	v <sub>i</sub>	v <sub>i</sub>	v <sub>i</sub>	v <sub>eff</sub>	kp		
Cu	0,0002	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	7	10	2,28	0,002	21
Sn	0,0002	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	10	14	2,20	0,002	20
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ARL-14	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)
Cu	0,024	0,002	0,00024	0,00002	243	21	0,061	0,005	8,99	0,76
Sn	0,034	0,002	0,00034	0,00002	337	20	0,084	0,005	12,46	0,73
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,058	0,003	0,00058	0,00003	580	28	0,145	0,007	21,45	1,05

## Apêndice VIII.15 – Resultados da amostra ARL-15 do Fabricante E



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS  
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS



Instrumento: Espectrômetro EDXRF NITON XLSr GOLDD+ ThermoFisher Scientific  
No. Identificação: EQX-08 No. Série: 89512  
Certificado de Calibração: Interno válido até março/2022  
Instrumento: Balança Analítica Marte, 220g, 0,0001g, modelo AY220  
No. Identificação: 476768 (patrimônio) No. Série: D305601175 (Serial)  
Certificado de Calibração: Mastertec 60123/2018 válido até 18/09/19 (RMRS), IM=0,0001g, Erro=0,0000g

Observação: Curva de Calibração 1,0000x+0,0000, Análise Minérios Cu/Zn, Main/LOW/High/Light 30s/30s/30s, pré-aqueciemnto 5min, verificação "System Check". Todas amostras são de 4mL (porta amostra com 3 filmes plásticos)

Amostra **ARL-15** Qt. **20x200uL**

Balão cálculo densidade(mL)	Balão seco (g)	Balão com líquido (g)	Densidade (g/mL)
10	18,4768	28,5307	1,005
Solução de diluição	Balão diluição (mL)	Massa amostra lixiviada (g)	Resíduo (g)
Água Régia + mIIHQ	250	0,9420	0,549
Papel filtro seco (g)	Papel filtro com resíduo (g)	Massa da amostra lixiviada TOTAL (g)	Massa de metais lixiviados medida pelo NITON
4,873	5,422	0,393	0,217

ARL-15	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
n = 1	0,053	0,031	-	-	-	-	-	-
n = 2	0,053	0,031	-	-	-	-	-	-
n = 3	0,052	0,032	-	-	-	-	-	-
n = 4	0,053	0,033	-	-	-	-	-	-
n = 5	0,052	0,033	-	-	-	-	-	-
Desvio padrão	0,0005	0,0010	-	-	-	-	-	-
Desvio padrão amostral média	0,0002	0,0004	-	-	-	-	-	-
Concentração (% m/m)	0,053	0,032	-	-	-	-	-	-
Qual curva de calibração?	LOW	LOW	-	-	-	-	-	-
Inclinação da curva de calibração	0,6619	1,5913	-	-	-	-	-	-
Intersecção da curva de calibração	0,0009	-0,0003	-	-	-	-	-	-
Incerteza relativa (%)	0,93	2,80	-	-	-	-	-	-
U da Curva de Calibração (Ucal)	0,0020	0,0020	-	-	-	-	-	-
Imcerteza combinada u(cal)	0,0008	0,0008	-	-	-	-	-	-
Graus de Liberdade vi	7	10	-	-	-	-	-	-
Fator de cobertura k	2,43	2,28	-	-	-	-	-	-
ARL-15	Cu	Sn	Zn	Ni	Pb	Fe	Ag	Au
Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	0,036	0,051	-	-	-	-	-	-
Concentração (m/m)	0,00036	0,00051	-	-	-	-	-	-
Concentração (mg/L)	359	509	-	-	-	-	-	-
Valor %m/m conv Elemento (g)	0,090	0,127	-	-	-	-	-	-
Elemento convertido em %m/m da amostra original	9,54	13,51	-	-	-	-	-	-

ARL-15	Repet.	Resol.	Ucal	Incert. Comb.	Repet.	Resol.	Ucal	Graus efet.	Fator cobertura	Incerteza expandida	Incerteza expandida
Elemento	u(s)	u(res)	u(cal)	u(cy)	vi	vi	vi	veff	kp	Up (% m/m)	Up (mg/L)
Cu	0,0002	0,0003	0,0008	0,0009	4	-	7	10	2,28	0,002	21
Sn	0,0004	0,0003	0,0008	0,0010	4	-	10	16	2,17	0,002	21
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ARL-15	Concentração corrigida pela curva calib (% m/m)	Incerteza de Medição (% m/m)	Concentração (m/m)	Incerteza de Medição (m/m)	Concentração (mg/L)	Incerteza de Medição (mg/L)	Valor %m/m conv Elemento (g)	Incerteza de Medição (g)	Elemento convertido em %m/m da amostra original	Incerteza de Medição (% m/m da amostra original)
Cu	0,036	0,002	0,00036	0,00002	359	21	0,090	0,005	9,54	0,55
Sn	0,051	0,002	0,00051	0,00002	509	21	0,127	0,005	13,51	0,57
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,086	0,003	0,00086	0,00003	868	30	0,217	0,007	23,05	0,79