



**TALITA CARNEIRO AZEVEDO**

**APLICAÇÃO DO MÉTODO TERMOGRAVIMÉTRICO NA  
VERIFICAÇÃO DE CURVAS DE CALIBRAÇÃO EM  
MINÉRIO DE FERRO**

**TALITA CARNEIRO AZEVEDO**

**APLICAÇÃO DO MÉTODO TERMOGRAVIMÉTRICO NA  
VERIFICAÇÃO DE CURVAS DE CALIBRAÇÃO EM  
MINÉRIO DE FERRO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador (a): Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Audirene Amorim Santana

São Luís - MA  
2018

Azevedo, Talita Carneiro. Aplicação do método termogravimétrico na verificação de curvas de calibração em minério de ferro / Talita Carneiro Azevedo. - 2018. 49 f.

Orientador(a): Audirene Amorim Santana.  
Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, SÃO LUÍS, 2018.

1. Análises térmica. 2. Curvas de calibração. 3. Minério de ferro. I. Santana, Audirene Amorim. II. Título.

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. AUDIRENE AMORIM SANTANA  
Orientador(a) – COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. WENER MIRANDA TEIXEIRA DOS SANTOS  
BICT/CCET/UFMA

Prof. Me. LOURYVAL COELHO PAIXÃO  
BICT/CCET/UFMA

**18 de dezembro de 2018**

## **DADOS CURRICULARES**

**Talita Carneiro Azevedo**

**NASCIMENTO** 11/02/1990 – SÃO LUÍS / MA

**FILIAÇÃO** Artur Santos de Azevedo  
Antônia Auricélia Carneiro Azevedo

**2008/2018** Curso de Graduação  
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

À minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus. Toda honra e toda glória seja dada a Ele pela conquista de mais esta etapa. E nisto eu creio: “Porque Dele, e por meio Dele, e para Ele são todas as coisas”. Romanos 11:36.

Aos meus pais, Artur Santos de Azevedo e Antônia Auricélia Carneiro Azevedo, por me ensinarem o caminho em que devo andar, pela dedicação e pelo apoio incessante. Nunca serei merecedora de todo o amor do Senhor demonstrado através da vida de vocês.

Ao meu irmão, Thiago Carneiro Azevedo, a gratidão por sua companhia e orações ao longo desta caminhada.

À minha saudosa vó Socorro, minha eterna saudade.

A minha prima, Janny Aracy Mendes Farias, pelo seu amor de mãe e amizade.

A minha tia, Maria de Fátima Mendes Carneiro, pelo cuidado e amor de tia-avó.

Ao meu “amor da Tatá”, o filho do coração que Deus me deu; o motivo dos meus risos mais sinceros, para sempre vou te amar, Nicolas Leonel Farias Teixeira.

Às amigas, em especial, Ana Carolina Araújo Campos, Allanna Rêgo Nunes, Kátia Campos Araújo, Olinéia Ferreira e Shirlei Sousa Corrêa. Compartilhamos medos, segredos, dramas, alegrias e sonhos, sou muito grata pela amizade.

À professora Doutora Audirene Amorim Santana, pelas dicas, sugestões que foram bastante enriquecedoras.

À banca examinadora, professor Doutor Wener Miranda Teixeira dos Santos e ao Mestre Louryval Coelho Paixão, pelas correções e sugestões deste trabalho.

À Universidade Federal do Maranhão pela grata oportunidade de fazer parte desta instituição.

À VALE S. A., pela cessão das amostras e equipamentos utilizados neste.

“Melhor é o fim das coisas do que o princípio  
delas.”

*Eclesiastes 7:8a*



AZEVEDO, Talita Carneiro. **Aplicação do método termogravimétrico na verificação de curvas de calibração em minério de ferro**. 2018. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

## **RESUMO**

A técnica termoanalítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo é dita Análise Termogravimétrica (TGA). O desenvolvimento deste trabalho surge a partir da necessidade e oportunidade de estudo para verificar a influência de curvas de calibração utilizando a análise térmica, no que diz respeito a perda de voláteis por calcinação, mais conhecida por perda ao fogo. Desta maneira analisar o comportamento gráfico e a qualidade das amostras a diferentes curvas implantadas, a fim de mitigar tendências e melhorar a qualidade dos resultados. Os valores obtidos de p-valor foram muito menores que o valor de referência (5%) e  $R^2$  bem próximo de 1, mostrando-se satisfatórios, o que significa que não houve oscilações significativas tanto na repetitividade quanto na reprodutibilidade das amostras. Sendo assim, as curvas de calibração podem ser empregadas adequadamente para a quantificação do PPC (%) e contaminantes em amostras de minério de ferro e, sem necessidade de ajustes.

**Palavras-chave:** Análise térmica. Minério de ferro. Perda ao fogo. Curvas de calibração.

AZEVEDO, T.C. **Application of the thermogravimetric method in the verification of calibration curves in iron ore.** 2018. 49 f. Graduation Work (Chemical Engineering degree) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

### **ABSTRACT**

The thermoanalytical technique that follows the loss and / or mass gain of the sample as a function of time is called Thermogravimetric Analysis (TGA). The development of this work arises from the necessity and opportunity of study to verify the influence of calibration curves using the thermal analysis, with regard to the loss of volatiles by calcination, better known as fire loss. In this way, to analyze the graphical behavior and the quality of the samples to different implanted curves, in order to mitigate trends and improve the quality of the results. The values obtained for p-value were much lower than the reference value (5%) and  $R^2$  well close to 1, proving to be satisfactory, which means that there were no significant oscillations in both the repeatability and the reproducibility of the samples. Therefore, the calibration curves can be used adequately for the quantification of PPC (%) and contaminants in samples of iron ore and without the need of adjustments.

**Keywords:** Thermal analysis. Iron ore. Loss of ignition. Calibration curves.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais técnicas termoanalíticas.....	8
Figura 2 - Curvas de TG e sua derivada (DTG).....	9
Figura 3 - Gráfico DTA – Curva típica de uma análise térmica diferencial.....	11
Figura 4 - Resultados em PPC (%) utilizando o equipamento TGA 4888 e mufla.....	19
Figura 5 - Resultados em PPC (%) utilizando o equipamento TGA 4889 e mufla.....	20

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do elemento ferro (Fe).....	4
Tabela 2 - Fórmula química e conteúdo teórico de ferro (%) dos principais minerais.....	5
Tabela 3 - Categorias do minério de ferro.....	6
Tabela 4 - Resultados das análises de PPC (%) utilizando o método instrumental (TGA) e clássico (mufla), utilizando o equipamento TGA 4888.....	21
Tabela 5 - Resultados das análises de PPC (%) utilizando o método instrumental (TGA) e clássico (mufla), utilizando o equipamento TGA 4889.....	21
Tabela 6 - Valores de $F_{\text{calculado}}$ , p-valor e $R^2$ após realização de ANOVA para os dados obtidos nos equipamentos TGA 4888 e TGA 4889.....	26
Tabela 7 - Valores de $F_{\text{calculado}}$ , p-valor e $R^2$ após realização de ANOVA para os dados obtidos no equipamento mufla.....	27
Tabela 8 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a curva 1 e o equipamento TGA 4888.....	28
Tabela 9 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a curva 2 e o equipamento TGA 4888.....	28
Tabela 10 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a curva 3 e o equipamento TGA 4888.....	28
Tabela 11 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando o equipamento mufla.....	29
Tabela 12 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a curva 1 e o equipamento TGA 4889.....	29
Tabela 13 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a curva 2 e o equipamento TGA 4889.....	29
Tabela 14 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a curva 3 e o equipamento TGA 4889.....	29
Tabela 15 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando o padrão 1 e o equipamento TGA 4888.....	30
Tabela 16 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando o padrão 2 e o equipamento TGA 4888.....	30
Tabela 17 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra A e o equipamento TGA 4888.....	30

Tabela 18 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra B e o equipamento TGA 4888.....	30
Tabela 19 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra C e o equipamento TGA 4888.....	31
Tabela 20 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra D e o equipamento TGA 4888.....	31
Tabela 21 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra E e o equipamento TGA 4888.....	31
Tabela 22 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra F e o equipamento TGA 4888.....	31
Tabela 23 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando o padrão 1 e o equipamento TGA 4889.....	32
Tabela 24 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando o padrão 2 e o equipamento TGA 4889.....	32
Tabela 25 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra A e o equipamento TGA 4889.....	32
Tabela 26 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra B e o equipamento TGA 4889.....	32
Tabela 27 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra C e o equipamento TGA 4889.....	33
Tabela 28 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra D e o equipamento TGA 4889.....	33
Tabela 29 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra E e o equipamento TGA 4889.....	33
Tabela 30 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra F e o equipamento TGA 4889.....	33

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Analysis of Variance
ASTM	American Society for Testing and Materials
AHP	Analytic Hierarchy Process
FWER	Family-Wise Error Rate
HSD	Honestly Significant Difference
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ICMBio	Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
ICTAC	International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry
ISO	International Organization for Standardization
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MR	Material de Referência
MRC	Material de Referência Certificado
TGA	Análise Termogravimétrica
TMPM	Terminal Marítimo de Ponta da Madeira

## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO .....	iii
DADOS CURRICULARES .....	iv
DEDICATÓRIA.....	v
AGRADECIMENTOS .....	vi
EPÍGRAFE.....	vii
RESUMO .....	viii
ABSTRACT .....	ix
LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xiii
SUMÁRIO.....	xiv
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
3.1 Aspectos gerais sobre o elemento ferro.....	4
3.2 Minério de ferro.....	4
3.2.1 O mercado do minério de ferro .....	6
3.3 Análise térmica.....	7
3.3.1 Termogravimetria (TG).....	8
3.3.2 Análise térmica diferencial (DTA).....	10
3.3.3 Calorimetria de varredura diferencial (DSC) .....	11
3.4 Análises estatísticas .....	11
3.4.1 ANOVA.....	12
3.4.2 Teste de Tukey .....	12
3.4.3 Processo Analítico Hierárquico (AHP) .....	13
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>14</b>
4.1 Material .....	14
4.2 Local da pesquisa .....	14
4.3 Instrumentos/equipamentos/software utilizados.....	14

4.4 Análises, métodos e procedimentos experimentais .....	14
4.5 Análise estatística .....	16
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>22</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>23</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>26</b>
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>27</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>28</b>



## 1 INTRODUÇÃO

As técnicas termoanalíticas começaram a ser inventadas e estudadas desde o início do século passado; os trabalhos iniciais foram resultado do esforço isolado de alguns grupos de pesquisadores que empregavam a instrumentação rudimentar idealizada e construída em seus próprios laboratórios (IONASHIRO, 2004).

Assim que o método começou a se difundir observou-se a necessidade de padronizar nomenclaturas e definições. Desta forma, após estudos realizados por um grupo de pesquisadores surgiu em 1965 a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria – ICTAC, e assim a Análise Térmica foi definida. Segundo Mackenzie (1979) a análise térmica é definida como: “Grupo de técnicas nas quais se acompanham as variações em uma propriedade física de uma amostra e/ou de seus produtos de reação, enquanto a mesma é submetida a uma programação de temperatura”. As definições e normas para nomenclatura foram traduzidas para a língua portuguesa em 1980, por Giolito e Ionashiro, por delegação da ICTAC (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). De acordo com Ionashiro (2004) para que uma técnica possa ser considerada termoanalítica, três critérios devem ser satisfeitos: 1- Uma propriedade física deve ser medida, 2- A medida deve ser expressa (direta ou indiretamente) como função da temperatura, 3- A medida tem que ser feita sob um controle programado de temperatura.

A técnica termoanalítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo é dita Análise Termogravimétrica (TGA) (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Nos dias atuais a instrumentação termoanalítica atingiu elevadíssimo grau de sofisticação, popularizou-se em função de uma aplicação prática crescente e vem sendo encarada como importante ferramenta de trabalho em todos os setores de vanguarda que se dedicam à pesquisa, ao desenvolvimento de novos produtos e ao controle de qualidade da produção (IONASHIRO, 2004).

Nos últimos anos as empresas produtoras de minério de ferro têm investido em estudos de caracterização tecnológica para avaliação da potencialidade de seus recursos minerais, com o objetivo de ampliação de reservas, atendimento a crescimento de produção, visto que, em cenário de grande demanda, a elevação do preço das “comodities” pode viabilizar o aproveitamento de recursos mais complexos e de teor mais baixos. Para os minérios de ferro de alto teor, normalmente é suficiente apenas uma adequação granulométrica, mas em materiais de baixo teor, estudos mais acurados são necessários. Os minérios de ferro brasileiros

apresentam diferentes graus de intemperismo, o que resulta em composições mineralógicas e aspectos de associação mineral diversa, especialmente em relação aos conteúdos de goethita e argilominerais e outros minerais, implicando a necessidade de estudos mais detalhados para avaliação da qualidade dos responsáveis pela diminuição do teor de ferro e aumento significativo de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , P e perda ao fogo, críticos para as especificações metalúrgicas (ROCHA, 2008; COUTO, 2009; COUTO, COSTA et al., 2010).

Neste sentido, desde o início do século passado, inúmeros pesquisadores se empenharam na construção, ponto a ponto nas curvas de perda de massa em função da temperatura, aquecendo amostras até uma dada temperatura e a seguir, após resfriamento, pesando-as em balanças analíticas (IONASHIRO, 2004).

O desenvolvimento deste trabalho surge a partir da necessidade e oportunidade de estudo para observar a influência da implantação de curvas de calibração utilizando a análise térmica, no que diz respeito a perda de voláteis por calcinação, mais conhecida perda ao fogo. Desta maneira, analisar o comportamento gráfico e a qualidade das amostras a diferentes curvas implantadas, a fim de mitigar tendências e melhorar a qualidade dos resultados.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Verificar as curvas de calibração afim de melhorar os resultados e mitigar tendências na perda de voláteis por calcinação.

### **2.2 Objetivos específicos**

- i. Aplicar o método termogravimétrico (instrumental e clássico);
- ii. Realizar os testes estatísticos de Tukey e Análise de Variância (ANOVA);
- iii. Verificar aderência dos resultados pós implantação das curvas de calibração

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aspectos gerais sobre o elemento ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo sua quantidade menor apenas que do oxigênio, do silício e do alumínio (LEE , 1999). Na natureza é encontrado fazendo parte da composição de diversos minerais, entre eles muitos óxidos, como o FeO (óxido de ferro II, ou óxido ferroso) ou como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de ferro III, ou óxido férrico). Souza (2008) afirma que os números que acompanham o íon ferro dizem respeito aos estados de oxidação apresentados pelo ferro, que são +2 e +3, e é raramente encontrado livre.

Entre as propriedades físicas do ferro, destaca-se seu magnetismo, que pode ser facilmente observado à temperatura ambiente, porém quando aquecido fica difícil essa observação e apesar das diversas aplicações, ele possui o indesejável problema de sofrer corrosão com facilidade, sendo assim, não é encontrado na natureza como elemento simples (SOUZA, 2008).

Segundo Lee (1999, p.385), “O ferro puro tem cor prateada, não é muito duro, e é bastante reativo”. Esse elemento está localizado na tabela periódica no grupo 8B. As propriedades do ferro estão apresentadas na

Tabela 1 - Propriedades do elemento ferro (Fe).

Propriedade	Valor
Número atômico	26
Massa atômica	55,85 g.mol <sup>-1</sup>
Ponto de fusão	1535°C
Ponto de ebulição	3000°C
Configuração eletrônica	1s <sup>2</sup> , 2s <sup>2</sup> , 2p <sup>6</sup> , 3s <sup>2</sup> , 3p <sup>6</sup> , 4s <sup>2</sup> , 3d <sup>6</sup>
Número de oxidação	Fe <sup>2+</sup> (ferroso ou ferro II) Fe <sup>3+</sup> (férrico ou ferro III)

Fonte: Adaptado de Lee et al. (1999)

#### 3.2 Minério de ferro

Não se encontra o ferro isolado na natureza. Isto, apesar de ser o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, onde é encontrado na proporção de 6,2 %, mas somente em

minérios. Destacam-se a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), limonita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (BARROS, 1992).

O minério de ferro é abundante no mundo e uma das maiores reservas de minério de ferro está localizada no Brasil. O país é um dos mais importantes produtores e exportadores de minério de ferro. De acordo com Vieira et al. (2003), os minérios brasileiros são praticamente todos do tipo hematítico e são divididos em diferentes categorias tipológicas tendo por base a granulometria (tamanho da partícula). Em sua maioria são anidros e possuem alto teor de ferro.

Os minérios de ferro economicamente explorados podem ser classificados de acordo com a composição química do mineral fornecedor do elemento metálico (SILVA et al., 2014). Na Tabela 2 estão os principais minerais e seus respectivos teores de ferro.

Tabela 2 - Fórmula química e conteúdo teórico de ferro (%) dos principais minerais.

<b>Mineral</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Conteúdo teórico de ferro</b>
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	72,4
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	69,9
Goethita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	62,9
Limonita	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	59,8
Ilmenita	$\text{FeTiO}_3$	36,8
Siderita	$\text{FeCO}_3$	48,2
Pirita	$\text{FeS}_2$	46,5
Pirrotita	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	61,0

Fonte: Adaptado de <[www.museuho.com.br/banco-de-dados/](http://www.museuho.com.br/banco-de-dados/)>. Acesso em: nov. 2018.

Do ponto de vista metalúrgico, o minério de ferro é dividido em três categorias, de acordo com a granulometria: granulado (lump ore) finos para sinter feed (sinter feed) e finos para pelotas (pellet feed) (Tabela 3) (CARVALHO et al., 2014).

Tabela 3 - Categorias do minério de ferro

<b>Minério</b>	<b>Granulometria (mm)</b>
Granulado ( <i>lump ore</i> )	200 - 12,5
Finos ( <i>sinter feed</i> )	12,5 - 0,15
Finos para pelotas ( <i>pellet feed</i> )	< 0,15

Fonte: Carvalho et al. (2014).

### 3.2.1 O mercado do minério de ferro

A mineração é uma das atividades econômicas mais importantes do Brasil desde o século XVII. Ao longo das últimas décadas, a produção de minério de ferro, rocha com alta concentração de óxidos ferrosos como hematita e magnetita, vêm se destacando como importante exploração minerária (KOPPE, 2007).

No Brasil existem duas regiões principais na produção de minério de ferro, o Quadrilátero Ferrífero e a Província Mineral de Carajás. Em ambas os depósitos são majoritariamente constituídos de itabiritos, que são formações de ferro bandadas e hematitas formados devido a intemperização e laterização das formações ferríferas. Na Província Mineral de Carajás há ainda a presença de jaspelitos ricos em ferro (ROSA, 2015).

Na Austrália, a produção de minério de ferro está baseada na região de Pilbara, na Western Austrália. O minério granulado e a proximidade do território chinês são importantes vantagens competitivas das reservas australianas (CANTISANO, 2012). A China é o terceiro maior produtor (USGS, 2017) e o maior consumidor de minério de ferro do mundo (UNCTAD, 2016). Apesar da grande produção chinesa, devido à grande necessidade de aço, praticamente todo o minério de ferro produzido é consumido internamente, e ainda assim, é o maior importador de ferro mundial (FRANCK et al., 2015; POPESCU et al., 2016).

A principal demanda para o minério de ferro é a produção de aço. Mais de 90% da sua produção tem como destino a fabricação de ferro reduzido e aço bruto (CARVALHO et al., 2014). Com uma relação estreita entre produção de aço e consumo de minério de ferro, a demanda pelo minério de ferro segue a demanda mundial por aço bruto. A demanda de aço bruto caiu 0,3 % até 2017 comparado aos valores de 2014, entretanto essa demanda vem aumentando desde meados de 2015 (SZEWCZYK, 2017).

Com uma previsão de demanda por aço bruto estável para os próximos anos (SZEWCZYK, 2017) e com a diminuição da produção de minério de ferro chinês (UNCTAD, 2016), a previsão é de aumento da demanda para minérios de ferro australiano e brasileiro, visto

que as maiores mineradoras desses países (Vale, BHP, Rio Tinto e Fortescue) vêm continuamente aumentando sua participação no mercado através da diminuição dos custos de produção e aumentos de produção acima da demanda atual (UNCTAD, 2016).

Segundo Carvalho (2017), o atual mercado internacional de minério de ferro se mostra cada vez mais sob o controle das maiores produtoras: Vale, BHP, Rio Tinto e Fortescue. A estabilidade da demanda por aço mantém o preço do minério de ferro num patamar onde companhias com maiores custos de produção ou com minérios de menor qualidade não conseguem competir e, portanto, são excluídos da produção para o mercado transoceânico.

Um ponto de extrema importância no mercado atual de minério de ferro, é o S11D, complexo mineiro operado pela Vale em Carajás. A mina S11D, possui um minério de qualidade altíssima, com teor de 66,7 %, e uma capacidade produtiva de 90 milhões de toneladas (VALE, 2016). Além da ótima qualidade e grande quantidade de minério, a aplicação de um sistema *truckless*, ou seja, transporte de material dentro da mina feito exclusivamente por correias e britadores móveis, pode levar o custo de produção do minério de ferro no S11D a US\$ 7 a tonelada, o menor entre todos os produtores (GILROY, 2016; WATSON, 2016).

O mercado internacional recente de minério de ferro se mostra cada vez mais competitivo e mais centralizado pelas quatro maiores produtoras, Vale, BHP, Rio Tinto e Fortescue. Com grandes esforços de diminuição no custo de produção e no transporte, essas se preparam para um mercado futuro onde as margens sejam ainda menores e, portanto, tornam este mercado impraticável para 17 produtores com custos mais altos, e com minérios de menor qualidade, a não ser por um súbito aumento dos preços, que parece pouco provável até o momento, devido a uma previsão de demanda constante por aço e, portanto, uma previsão de demanda constante por minério de ferro (SZEWCZYK, 2017).

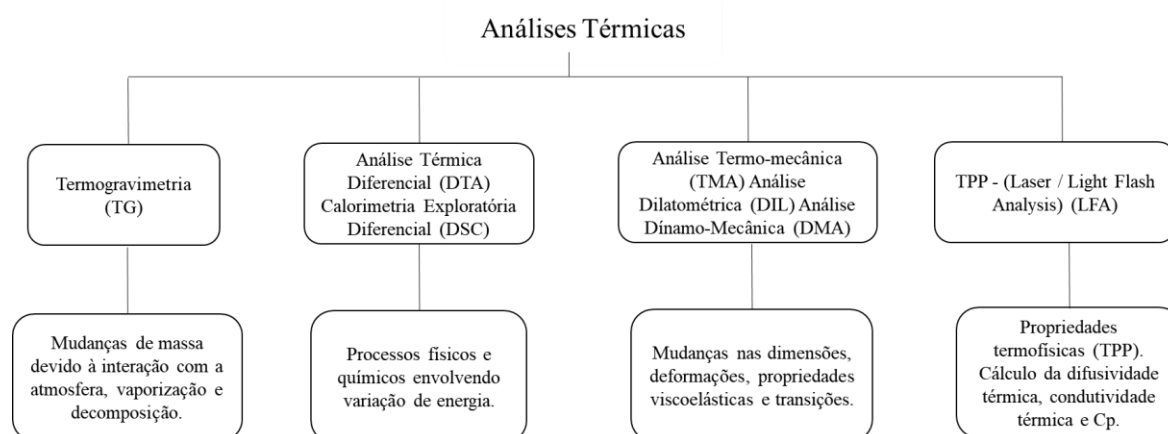
Dessa maneira, a perspectiva até 2020, no mercado internacional de minério de ferro é o pagamento das dívidas ativas pela Vale, Rio Tinto e Fortescue, para um fortalecimento na posição de mercado e um enfoque na produção de minério de ferro. Vale e Rio Tinto apostam na capitalização através de venda de ativos de operações de outros produtos. A BHP aposta ainda mais na diversificação de suas operações para um aumento da sua posição de mercado. Com a perspectiva de um valor oscilatório constante para o minério de ferro, a entrada de novos produtores globais se torna improvável, assim como aumento na participação de mercado de pequenos produtores (CARVALHO, 2017).

### 3.3 Análise térmica

Segundo Duque (2013) análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

A definição usualmente aceita para análise térmica foi originalmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA) sendo, subsequentemente, adotada tanto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) quanto pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM) (CANDIAN, 2007). Mackenzie (1979) define a análise como: “Grupo de técnicas nas quais se acompanham as variações em uma propriedade física de uma amostra e/ou de seus produtos de reação, enquanto a mesma é submetida a uma programação de temperatura”. A Figura 1 apresenta as principais técnicas termoanalíticas.

Figura 1 - Principais técnicas termoanalíticas.



Fonte: Adaptado de Wendhausen et al. (2002).

### 3.3.1 Termogravimetria (TG)

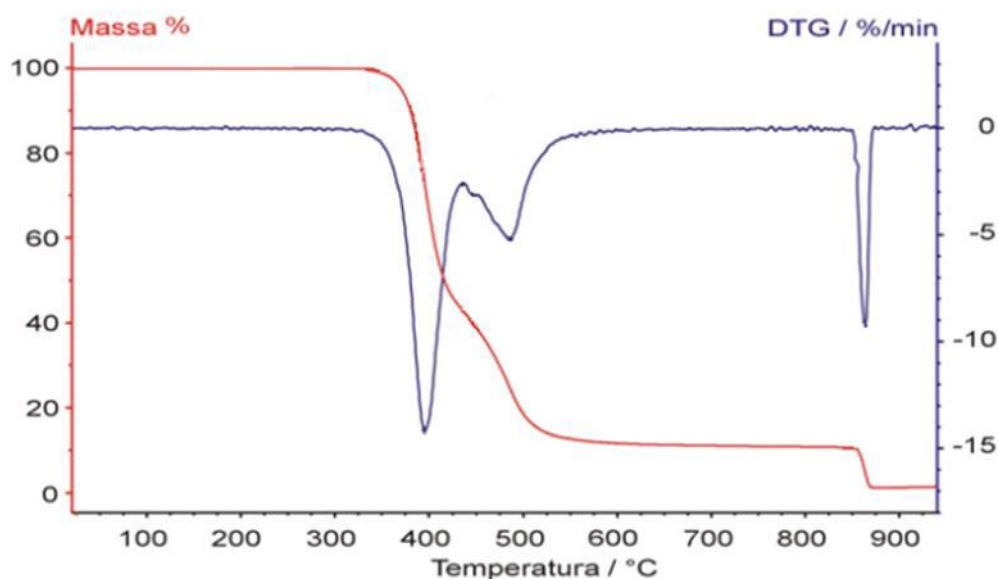
Análise termogravimétrica é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura e da atmosfera (DUQUE, 2013).

Giolito (2004) cita que esta técnica, muito demorada e trabalhosa, foi pela primeira vez utilizada por P. Tuchot, em 1907, no levantamento das curvas de decomposição térmica de piritas. Mendham et al. (2002) afirmaram que o instrumental básico da termogravimetria é uma balança de precisão e um forno programado para que a temperatura aumente linearmente com



o tempo. Os resultados são apresentados na forma de uma curva termogravimétrica (TG), em que se registra a variação de peso em função da temperatura ou do tempo, ou na forma da curva termogravimétrica derivada (DTG), em que se registra a primeira derivada da TG contra a variação da temperatura ou do tempo. Geralmente as curvas TG e sua derivada (DTG) são apresentados como na Figura 2.

Figura 2 - Curvas de TG e sua derivada (DTG).



Fonte: Adaptado de Wendhausen et al. (2002).

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. É preciso deixar claro que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem refletir na curva TGA quando a massa inicial é significativamente variada entre experimentos. Ocasionalmente o peso e a temperatura serão exibidos em função do tempo. Isto permite a verificação aproximada da taxa de aquecimento, mas é menos conveniente para propósitos de comparação com outras curvas (WENDHAUSEN et al., 2002).

Algumas das aplicações da termogravimetria são: composição de misturas complexas, ou seja, determinação da umidade, do teor de voláteis e de cinzas em materiais orgânicos e inorgânicos; estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis; decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos; dentre outras (DUQUE, 2013).

### 3.3.2 Análise térmica diferencial (DTA)

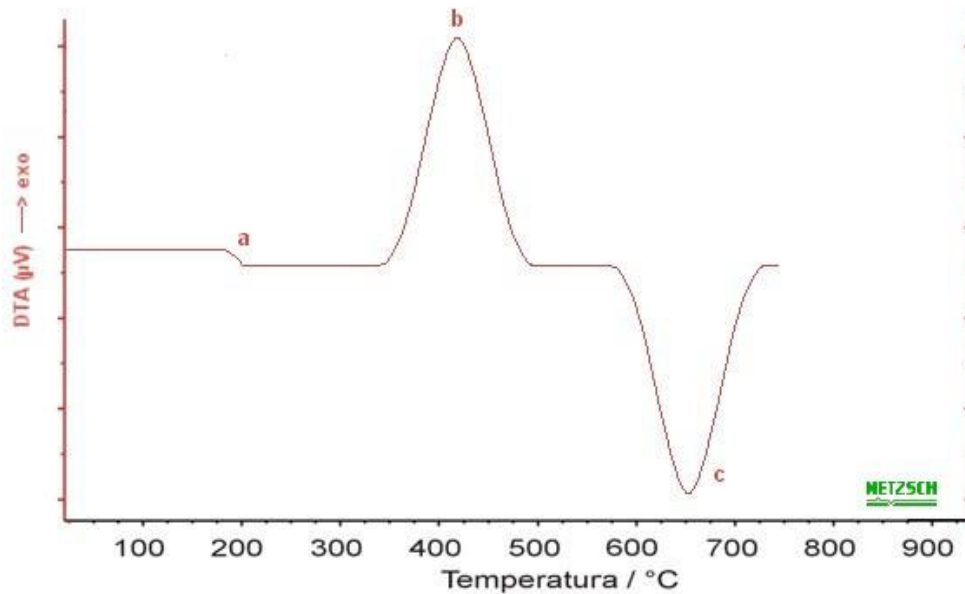
A análise térmica diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (WENDHAUSEN et al., 2002). Nesta análise, a amostra e o material de referência (usualmente alumina em pó) são submetidos à mesma programação de aquecimento e monitoradas por sensores de temperatura, geralmente termopares. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra (DUQUE, 2013). Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência (WENDHAUSEN et al., 2002). Assim, quando ocorre uma mudança endotérmica como, por exemplo, fusão ou desidratação, a amostra fica em uma temperatura mais baixa do que a do material de referência. Esta condição é transitória porque, quando a reação se completa, a amostra atinge novamente a mesma temperatura da referência.

Em DTA, constrói-se um gráfico tendo a temperatura ou o tempo na abscissa, e  $\mu V$  na ordenada. A Figura 3 mostra uma curva idealizada de DTA. Wendhausen et al. (2002) afirmam que o uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc.

Segundo Mendham et al. (2002) picos endotérmicos agudos correspondem comumente a mudanças de cristalinidade ou a processos de fusão e picos endotérmicos largos a reações de desidratação. Mudanças físicas dão normalmente curvas endotérmicas, porém reações químicas, particularmente as de natureza oxidativa, dão curvas predominantemente exotérmicas.

Para Wendhausen et al. (2002), idealmente a área sob o pico da DTA deveria ser proporcional ao calor envolvido no processo formador do pico. Existem vários fatores que, entretanto, influenciam no gráfico tradicional da DTA, inviabilizando a conversão da área em calor.

Figura 3 - Gráfico DTA – Curva típica de uma análise térmica diferencial.



a) Variação da capacidade calorífica; b) Reação exotérmica; c) Reação endotérmica.

Fonte: Adaptado de Wendhausen et al. (2002).

### 3.3.3 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

Na DSC, mede-se a energia necessária para manter nula a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência em função da temperatura ou do tempo (MENDHAM et al., 2002).

Segundo Duque (2013), a calorimetria diferencial de varredura é uma técnica muito semelhante a DTA; ela foi desenvolvida com o intuito de evitar as dificuldades encontradas na análise térmica diferencial ou compensá-las. Conforme Desnos (2018) os estudos de calorimetria exploratória diferencial (DSC) permitem a caracterização termodinâmica. Já Denney (2002) afirma que quando ocorre uma transição endotérmica, a energia absorvida pela amostra é compensada pelo aumento da energia que ela absorve para manter nula a diferença de temperatura. Como este acréscimo de energia é exatamente equivalente, em grandeza, à energia absorvida na transição, mede-se diretamente por calorimetria a energia de transição.

No registro de uma DSC, a abcissa indica a temperatura de transição e a área do pico mede a transferência total de energia para a amostra (VOGEL, 2002).

### 3.4 Análises estatísticas

### 3.4.1 ANOVA

ANOVA (Análise de Variância) é uma coleção de modelos estatísticos no qual a variância amostral é particionada em diversos componentes devido a diferentes fatores (variáveis), que nas aplicações estão associados a um processo, produto ou serviço. Através desta partição, a ANOVA estuda a influência destes fatores na característica de interesse. Além disso, a Análise de variância (ANOVA), testa a hipótese de que as médias de duas ou mais populações são iguais. As ANOVAs avaliam a importância de um ou mais fatores, comparando as médias de variáveis de resposta nos diferentes níveis de fator. A hipótese nula afirma que todas as médias de população (médias de nível de fator) são iguais, enquanto a hipótese alternativa afirma que pelo menos uma é diferente (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2007).

Para efetuar uma ANOVA, é necessário haver uma variável de resposta contínua e pelo menos um fator categórico com dois ou mais níveis. As análises de ANOVA exigem dados de populações aproximadamente normalmente distribuídas com variâncias iguais entre fatores. Entretanto, os procedimentos da ANOVA funcionam bem mesmo quando a pressuposição de normalidade é violada, exceto quando uma ou mais distribuições são altamente assimétricas ou quando as variâncias são muito diferentes. Transformações do conjunto de dados original podem corrigir essas violações (RODRIGUES; LEMMA, 2009).

O nome "análise de variância" baseia-se na abordagem em que o procedimento utiliza variâncias para determinar se as médias são diferentes. O procedimento funciona através da comparação da variância entre as médias de grupos versus a variância dentro dos grupos como uma maneira de determinar se os grupos são todos parte de uma população maior ou populações distintas com características diferentes (MONTGOMERY, 2009; BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2007).

### 3.4.2 Teste de Tukey

O Teste proposto por Tukey (1953) é também conhecido como teste de Tukey da diferença honestamente significativa (*honestly significant difference*) (HSD) e teste de Tukey da diferença totalmente significativa (*wholly significant difference*) (WSD). É um teste exato em que, para a família de todas as  $c = \frac{1}{2}k(k - 1)$  comparações duas a duas, a taxa de erro da família dos testes (FWER) é exatamente  $\alpha$  (e o intervalo de confiança é exatamente  $1 - \alpha$ ).

O teste de Tukey tem se mostrado analiticamente ótimo, no sentido que, entre todos os

procedimentos que resultam em intervalos de confiança com mesmo tamanho para todas diferenças duas a duas com coeficiente de confiança da família de pelo menos  $1 - \alpha$ , o teste de Tukey resulta em intervalos menores. Isso quer dizer que, se a família consiste em todas comparações duas a duas e o teste de Tukey pode ser usado, ele resultará em intervalos menores que qualquer outro método de comparação múltipla de uma etapa. A estratégia de Tukey consiste em definir a menor diferença significativa e a interpretação do teste é simples. Após determinarmos a diferença mínima significativa (HSD), podemos julgar se as médias são iguais ou não. Em termos práticos, esse valor nos dá uma margem de igualdade, pois se a diferença entre dois tratamentos for maior do que isso, as médias são diferentes (MONTGOMERY, 2009).

### 3.4.3 Processo Analítico Hierárquico (AHP)

O *Analytic Hierarchy Process* ou Processo Analítico Hierárquico (AHP) é um método baseado em matemática e psicologia, desenvolvido na década de 1970 pelo Prof. Thomas Saaty. Este método é utilizado para auxiliar na escolha ou tomada de decisões. Trata-se de um procedimento compreensivo e racional para estruturar um problema, para representar e quantificar seus elementos, para relacionar estes elementos com as metas globais e para avaliar soluções alternativas. É utilizado em todo o mundo, nas mais diferentes aplicações e áreas de atuação. Em linhas gerais, a aplicação do método obedece aos seguintes passos operacionais (MELO, 2014):

- Decompor o problema de decisão em uma hierarquia de subproblemas mais facilmente compreendidos, sendo que cada um pode ser analisado independentemente.
- Os elementos da hierarquia podem relacionar-se com qualquer aspecto do problema de decisão – tangível ou intangível, podendo ser medidos com precisão ou estimados.
- Avaliar sistematicamente seus vários elementos, comparando-os um ao outro, em pares. As comparações podem usar dados concretos sobre os elementos, ou julgamentos sobre seu significado relativo ou a importância.
- Derivar as prioridades numéricas para cada uma das alternativas, com a avaliação crítica quanto à representatividade que estes números têm em relação às alternativas que irão guiar a tomada de decisão ou avaliação final.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Material

O minério de ferro utilizado para o desenvolvimento deste trabalho foi oriundo da região amazônica ao norte do Brasil, na Serra dos Carajás. Nessa localidade as rochas encontradas possuem, em média, 67% do teor de ferro (o teor mais alto do planeta). As minas ocupam apenas 3% do território da Floresta Nacional de Carajás, pois os 97% restantes, são protegidos em parceria com os institutos ICMBio e Ibama, do Brasil.

### 4.2 Local da pesquisa

O trabalho de pesquisa foi desenvolvido no Laboratório Químico do Terminal Marítimo de Ponta da Madeira (TMPM) localizado no município de São Luís no estado do Maranhão.

### 4.3 Instrumentos/equipamentos/software utilizados

Todas as análises e curvas apresentadas neste texto foram obtidas nas dependências do Laboratório Químico do Terminal Marítimo de Ponta da Madeira (TMPM) utilizando o analisador termogravimétrico do modelo TGA701 da marca Leco<sup>®</sup>. O equipamento possui controles operacionais expandidos que melhoram a precisão da temperatura em toda a faixa de medida (até 1000 °C), um conjunto de carrossel pneumático, para melhorar a confiabilidade e funcionalidade, eliminando a oscilação e aumentando a precisão da posição para automação. O software operacional é controlado por um computador acoplado com suporte para a conformidade de 21 CFR Part. 11 para um sistema analítico fechado.

### 4.4 Análises, métodos e procedimentos experimentais

A preparação das amostras para os ensaios físicos e químicos em laboratório teve início na amostragem, feita em Porto Norte - São Luís, e conduzida em conformidade com os requisitos da norma ISO 3082:2017, em base mássica. Os sistemas de amostragem são compostos basicamente por amostrador primário (cortador de fluxo linear), amostrador

secundário (cortador de fluxo linear) e amostrador terciário (divisor rotativo). A estrutura é composta por cinco linhas de embarque, cinco amostradores primários e quatro torres de amostragem. As linhas de embarque 1 e 2 são amostradas pela Torre 1, a linha de embarque 3 é amostrada pela Torre 2, a linha de embarque 4 é amostrada pela Torre 3 e as linhas de embarque 5 e 6 são amostradas pela Torre 4. Quatro ou cinco amostras parciais para granulometria e química e doze ou dezesseis amostras parciais para umidade são coletadas para cada produto embarcado, a depender do tamanho da carga. Cada amostra parcial de umidade, granulometria e química é submetida a ensaio e o resultado final para a carga é calculado pela média ponderada dos resultados individuais em função da tonelagem correspondente a cada amostra parcial.

O número de incrementos por lote (embarque) é definido a partir do tamanho da carga do navio juntamente com a avaliação da variação da qualidade do material. Após definição deste valor, faz-se o “Plano de amostragem” que é o documento em que se registra o planejamento e execução da amostragem a cada navio embarcado. A cada incremento primário, realizam-se quatro incrementos no amostrador secundário a fim de reduzir massa de forma representativa. A amostra segue para um divisor rotativo onde é homogeneizada, quarteada e acondicionadas, em caixas. A massa necessária para executar os ensaios é retirada e a massa restante é direcionada para o navio. As amostras vão da torre de amostragem para o laboratório em caminhonetes e ao chegar são homogeneizadas e reduzidas por meio de divisor rotativo, em que uma parcela pré-estabelecida no plano de amostragem é destinada aos ensaios de umidade, e granulometria, e outra parcela, para análises químicas. Posteriormente, o laboratório químico recebe uma parcela representativa de massa para a execução das análises e ensaios. As amostras de 1 g de minério de ferro destinadas à análise térmica (método instrumental) são previamente secas na estufa a 105 °C por uma hora, e em seguida colocadas no equipamento, TGA-701, que contém balança termoanalítica e forno para aquecimento até 1000 °C (+/- 10 °C). Registra-se perda de massa em função do aquecimento (perda de massa de 100 a 1000 °C, o que corresponde à perda por calcinação). A análise requereu um tempo de 2 horas.

O ensaio de determinação de perda por calcinação seguiu norma oficial na ISO 11536:2015, a qual descreve o procedimento para determinação deste parâmetro em minério de ferro oxidado, pelo método gravimétrico. Esse procedimento consistiu em colocar a amostra em estufa por uma hora para retirada da água superficial e, na sequência, colocar em forno a 1000 °C (+/-10 °C) durante uma hora para retirada da água estrutural. Vale ressaltar que o cadinho é pré-calcinado, antes do início da análise, para garantir que não haja interferência na medida do peso do cadinho vazio.

A equação 1 para o cálculo de PPC (Perda de Voláteis por Calcinação) é a seguinte:

$$\%PPC = \frac{(P_2 - P_3)}{(P_2 - P_1)} \quad (\text{eq.1})$$

Onde:

P<sub>1</sub> = massa do cadinho pré-calcinado

P<sub>2</sub> = massa da amostra seca + cadinho

P<sub>3</sub> = massa da amostra calcinada + cadinho

O acompanhamento do processo foi feito analisando um MR (Material de Referência), juntamente com cada batelada de análises executada. O valor analisado deste padrão e das amostras foi inserido em carta de controle, cujos limites são estabelecidos com base no desvio recomendado pela norma. Caso as amostras ou o MR tenha seu valor além dos limites de controle, toda a batelada era desconsiderada e repetida.

#### 4.5 Análise estatística

Os resultados das análises foram avaliados estatisticamente através da Análise de Variância (ANOVA), aplicando o teste de Tukey ao nível de 5 % de significância. Para isso, foi utilizado o *software* Statística 9.0 (Statsoft, Tulsa, EUA).



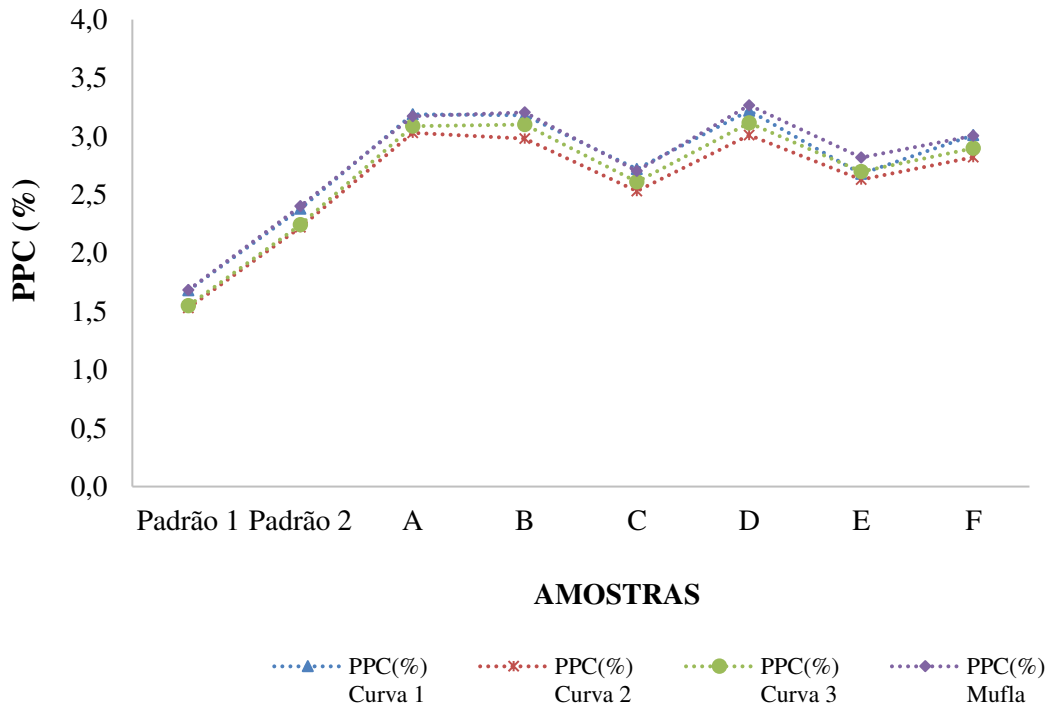
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

É comum perceber diferenças entre métodos analíticos, principalmente, quando vários laboratórios analisam uma amostra em comum em estudos colaborativos. Assim, os dados provenientes de apenas um laboratório não são suficientes para avaliar a reprodutibilidade do método. Isso não significa, entretanto, que os métodos validados em um laboratório não possam ser empregados nos experimentos realizados por este ou mesmo que não sejam reprodutíveis em outros laboratórios. A validação completa abrange todas as características de desempenho de um estudo em diversos locais de pesquisa, com a finalidade de verificar como a metodologia se comporta com uma determinada matriz em vários laboratórios, para garantir que tal metodologia possa ser reproduzida e que haja quebra da incerteza expandida associada à metodologia como um todo (Ribani et al., 2004). Apenas dessa maneira a metodologia pode ser aceita como oficial para uma determinada aplicação. Aqui neste estudo foram analisadas diferentes análises que serão apresentadas a seguir.

Nas Figuras 4 e 5 e a Tabela 6 (Apêndice A) e Tabela 7 (Apêndice B) e estão as apresentações dos resultados das análises de perda de voláteis por calcinação - PPC (%) utilizando o método instrumental (TGA) e clássico (mufla). Em busca de resultados confiáveis, uma série de bateladas foram realizadas, de modo a observar a influência da verificação de curvas de calibração utilizando a análise térmica, no que diz respeito a perda de voláteis por calcinação, mais conhecida como perda ao fogo. Para esse fim, foram utilizadas amostras de minério de ferro e materiais de referência cedidos por um laboratório de uma mineradora local.

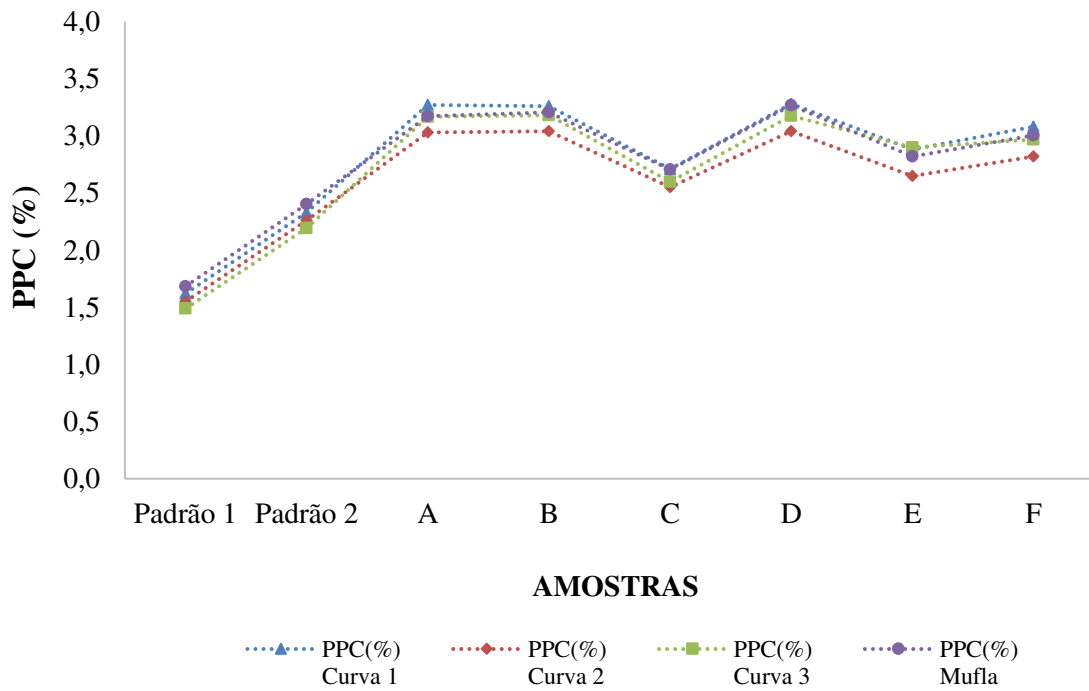
As amostras de minério de ferro foram distribuídas na sequência da letra A a F, e os materiais de referência que correspondem aos padrões 1 e 2 foram analisados em três equipamentos distintos: TGA 4888, TGA 4889 e mufla. Com os dados obtidos através destas análises, aplicou-se os métodos estatísticos de Tukey e da ANOVA, tendo como valores de referência os resultados obtidos pelo uso de mufla, por ser um método clássico. Segundo Zhu et al. (2015) esses métodos estatísticos, dar um procedimento de comparação múltipla de etapa única e é usado para agrupar fatores em termos de seus valores médios. Em seguida, foi feito a comparação de cada tipo de curvas (entre as colunas) e a comparação de cada amostra de minério de ferro e os padrões (entre as linhas).

Figura 4 - Resultados em PPC (%) utilizando o equipamento TGA 4888 e mufla.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 5 - Resultados em PPC (%) utilizando o equipamento TGA 4889 e mufla.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Como pode ser observado na Figura 4 e Tabela 6 (Apêndice A), utilizando o equipamento TGA 4888, o PPC para a curva 1 variou de 1,68 a 3,22% correspondentes ao padrão 1 e amostra D, respectivamente. Para a curva 2, o PPC variou de 1,53 a 3,03%, referentes ao padrão 1 e amostra A, respectivamente. Já para a curva 3, esse valor teve variação de 1,55 a 3,11% correspondentes ao padrão 1 e amostra D, respectivamente. Os padrões e todas as amostras diferiram estatisticamente entre si ao nível de 95% de confiança para todas as curvas analisadas e para o método clássico da mufla. Assim, como o ocorrido nas curvas 1 e 3, pelo método da mufla, os menores e maiores valores de PPC foram obtidos no padrão 1 e amostra D, respectivamente (variação de 1,68 a 3,27%).

Fazendo uma comparação entre os padrões e as amostras em cada curva e o método clássico (Figura 4 e Tabela 6, Apêndice A), podemos verificar que, para o padrão 1, a curva 2 apresentou-se valor menor de PPC e diferindo estatisticamente ( $p < 0,05$ ) entre as demais curvas e mufla. O mesmo comportamento foi observado para o padrão 2, na qual o método clássico da mufla apresentou os valores mais alto de PPC.

Analisando a perda de voláteis por calcinação entre as amostras que são referentes a cada embarque, pode-se observar que as menores perda de fogo, para todas as amostras, foram obtidas utilizando a curva 2, o que mostra que a utilizando do equipamento TGA 4888 indica uma boa representação dos dados encontrados, obtendo valores inferiores aos do método clássico da mufla.

A Figura 5 e Tabela 7 (Apêndice B) mostra os resultados de PPC utilizando o equipamento TGA 4889. Fazendo uma comparação entre as curvas e a mufla, podemos observar que na curva 1 a variação do PPC foi de 1,62 a 3,28 % (padrão 1 e amostra D, respectivamente), na curva 2 a variação foi de 1,53 a 3,03 % (padrão 1 e amostra A, respectivamente), na curva 3 essa variação foi de 1,55 a 3,11 % (padrão 1 e amostra D, respectivamente). Estaticamente (ao nível de 5% de significância), o padrão 1 seguido do padrão 2 apresentaram os valores de PPC mais baixo, o que já era esperado por ser os padrões estabelecidos pela legislação para este tipo de análise. Entretanto, quando analisamos as amostras dos embarques (A a F), na curva 1, os menores PPC foram obtidos para a amostra F. Já para as curvas 2 e 3, para a amostra C. Fazendo uma comparação com o método da mufla, a amostra C também apresentou a mesma tendência para a análise de PPC.

Fazendo uma avaliação entre os padrões e entre as amostras (verificação estatística entre as linhas, Figura 5 e Tabela 7 do Apêndice B), observa-se que os PPCs de valores mais baixos foram obtidos nos padrões 1 e 2 da curva 3 e para todas as amostras da curva 2.

Comparando os tipos de equipamentos TGA 4888, TGA 4889 e mufla, podemos observar que as variações entre os dados foram baixas e que na curva 2, TGA 4888 e TGA 4889, essa variação de tendência foi mais mitigada (Tabelas 6 e 7 dos Apêndices A e B), ou seja, para todos os padrões e amostras, apresentaram os valores menores de PPC, com exceção do padrão 2 analisado no TGA 4889 (Tabela 7 do Apêndice B).

Analisando as Figuras 4 e 5, e considerando que valores mais baixos de perda de voláteis por calcinação ou perda ao fogo (PPC) é o ideal para a verificação da tendência a mitigação dos métodos de análises, verifica-se pelo método de Tukey de computação dos dados estatísticos, que para o padrão 1 não houve diferença significativa ao nível de 95% de confiança para todos os equipamentos utilizados. O que já era esperando por ser o padrão comercial de especificação para este tipo de análise. Entretanto, valores de amostras encontrados mais próximos dos padrões melhores seriam para a validação do método e equipamentos. Assim, no estudo feito com os embarques, a amostra C foi a que apresentou essa menor tendência e, a curva 2, tanto para o equipamento TGA 4888 ou TGA 4889, foi a que melhor representou estatisticamente estes dados, apresentando valores menores que do método instrumental de referência (mufla). Desta forma, não há necessidade de ajustes e o método termogravimétrico foi realizado de maneira satisfatória. No entanto, a curva 1 foi a que mais se aproximou os dados do método clássico de referência. Zhu et al. (2015) utilizaram o mesmo método estatístico (teste de Tukey) e verificaram que este método apresentou confiabilidade na avaliação de software, assim como a confiabilidade encontrada neste trabalho, apesar de ser temas distintos.

Fazendo um estudo em relação a análise de variância dos valores de PPC (%) obtidos utilizando diferentes amostras e equipamentos, obteve-se a ANOVA para cada curva de calibração. Esses dados podem ser melhor visualizados no Apêndice C. A partir das curvas de calibração foram determinados o  $F_{\text{calculado}}$ , p-valor e  $R^2$  (coeficiente de determinação) para cada amostra e padrão em todos os equipamentos. Essa representação está mostrada na Tabela 6 para os equipamentos TGA 4888 e 4889 e na Tabela 7 para a mufla.

Para a análise destes dados foram considerados que o nível de significância seria de 5% ou p-valor menor ou igual a 0,05. Portanto, observa-se que os valores de p-valor foram muito menores que o valor de referência (5%) e  $R^2$  ficaram bem próximo de 1, mostrando-se satisfatórios, o que significa que não houve oscilações significativas tanto na repetitividade quanto na reprodutibilidade das amostras (Tabelas 6 e 7). Entretanto, para determinar a escolha da curva de calibração que melhor se adequa seria analisando o valor encontrado para o  $F_{\text{calculado}}$ , pois quanto maior for  $F_{\text{calculado}}$  significa que os dados se ajustaram de forma satisfatório ao método. Para este trabalho a escolha ficaria nas curvas 1 e 2, pois apresentam maior  $F_{\text{calculado}}$ .

No entanto, a curva que possui mais aproximação ao método da mufla é a curva 1, já comprovada por Tukey. De modo que após isso a curva de calibração se apresenta linear, com boa distribuição de resíduos e com análise de variância significativa. Isso significa dizer que não existe diferença significativa entre os valores observados e os esperados, de forma que as curvas de calibração podem ser empregadas adequadamente para a quantificação do PPC (%) e contaminantes em amostras de minério de ferro e, sem necessidade de ajustes. A mesma verificação foi descrita em Sbano et al. (2013) com análises estatísticas realizadas para a quantificação do 2,4-D e seus subprodutos e mostraram que as curvas de calibração deveriam ser ajustadas.

Tabela 4 - Valores de  $F_{\text{calculado}}$ , p-valor e  $R^2$  após realização de ANOVA para os dados obtidos nos equipamentos TGA 4888 e TGA 4889.

Variáveis	TGA 4888			TGA 4889		
	$F_{\text{calculado}}$	p-valor	$R^2$	$F_{\text{calculado}}$	p-valor	$R^2$
Curva 1	3,21 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99	2,80 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99
Curva 2	3,21 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99	2,62 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99
Curva 3	2,53 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99	2,53 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99
Padrão 1	2,38 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99	4,91 e <sup>15</sup>	<0,0001	0,99
Padrão 2	2,31 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99	5,30 e <sup>15</sup>	<0,0001	0,99
Amostra A	3,13 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99	3,16 e <sup>15</sup>	<0,0001	0,99
Amostra B	3,12 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99	2,62 e <sup>15</sup>	<0,0001	0,99
Amostra C	2,64 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99	2,64 e <sup>15</sup>	<0,0001	0,99
Amostra D	4,37 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99	3,19 e <sup>15</sup>	<0,0001	0,99
Amostra E	2,71 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99	2,81 e <sup>15</sup>	<0,0001	0,99
Amostra F	2,93 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99	2,97 e <sup>15</sup>	<0,0001	0,99

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 5 - Valores de  $F_{\text{calculado}}$ , p-valor e  $R^2$  após realização de ANOVA para os dados obtidos no equipamento mufla.

MUFLA		
$F_{\text{calculado}}$	p-valor	$R^2$
2,78 e <sup>14</sup>	<0,0001	0,99

Fonte: Elaboração do próprio autor.

## 6 CONCLUSÃO

A aplicação do método termogravimétrico é uma ferramenta de trabalho em todos os setores de vanguarda que se dedicam à pesquisa e desenvolvimento de novos produtos e ao controle de qualidade.

Para o teste de Tukey não houve diferença significativa ao nível de 95% de confiança para todos os equipamentos utilizados, ou seja, não há necessidade de ajustes. Na verificação da ANOVA os resultados foram satisfatórios, pois observa-se que os valores de p-valor foram muito menores que o valor de referência (5%) e  $R^2$  ficaram bem próximo de 1, isto é, não houveram oscilações significativas tanto na repetitividade quanto na reprodutibilidade das amostras.

A análise das curvas de calibração, mostrou que as curvas 1 e 2 podem ser empregadas adequadamente para quantificar o PPC (%) e contaminantes em amostras de minério de ferro, o que implica em uma menor tendência nos resultados e, conseqüentemente, sem necessidade de ajustes.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6023**: informação e documentação - referências - elaboração. Rio de Janeiro, 2002a.

\_\_\_\_\_. **NBR 10520**: informação e documentação – citações em documentos – apresentação. Rio de Janeiro, 2002b.

\_\_\_\_\_. **NBR 14724**: informação e documentação – trabalhos acadêmicos – apresentação. Rio de Janeiro, 2011.

BARRO, H. L. C. **Química inorgânica: uma introdução**. Belo Horizonte: UFMG/UFOP, 1992.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3 ed. Campinas: UNICAMP, 2007.

CARVALHO, P. S. L.; SILVA, M. M.; ROCIO, M. A. R.; MOSZKOWICZ J. Minério de ferro. BNDES Setorial 39, p. 197-234, 2014.

CARVALHO, V, V. Mercado Internacional de Minério de Ferro. 2017. 25f. Monografia – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

CANDIAN, L. M. Estudo Do Polietileno De Alta Densidade Reciclado Para Uso Em Elementos Estruturais. 2007. Universidade de São Paulo, 2007.

CANTISANO, G. M.; **Impacto da variabilidade do preço transoceânico de minério de ferro nos projetos da cadeia logística: uma abordagem pela simulação estocástica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

DENARI, G. B., CAVALHEIRO, E. T. G.; **Material de apoio ao curso teórico/prático princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos, 2012 – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

DUQUE, J. V. F., **Um Novo Processo para Craqueamento Térmico: Produção de Hidrocarbonetos Com Alto Valor Agregado a Partir de Resíduos de Polietileno**. 2013. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

FRANCK, A. G. S.; CORONEL, D. A.; SILVA, M. L.; SILVA, R. A.; Competitividade das exportações australianas e brasileiras de minério de ferro para a China (1999-2014). NECAT v. 4, n. 8, p.28-43, 2015.

GILROY A.; **How Will Vale's S11D Project Impact Iron Ore Prices**, Market Realist, 2016. Disponível em: <<https://marketrealist.com/2016/12/will-vale-sas-s11d-project-impact-iron-ore-prices>> . Acesso em: 02 set. 2018.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. Giz Editorial, 2004. Disponível em: < <http://www.uel.br/proppg/portal/pages/arquivos/ESPEC/livro%20-analise-termica-thermal-analysis-Giolito.pdf> >. Acesso em: 18 jun 2018.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 3082**: Iron ores - Sampling and sample preparation procedures. Japan, 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 11536**: Iron ores - Determination of loss on ignition - Gravimetric method. Australia, 2015.

KOPPE, J. C. A lavra e a indústria mineral no Brasil – estado da arte e tendências tecnológicas. In: FERNANDES, F. R. C.; MATOS, G. M. M.; CASTILHOS, Z. C.; LUZ, A. B. da (eds.). **Tendências tecnológicas Brasil 2015**: geociências e tecnologia mineral. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. p. 81-102.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: E. Blucher, 1999.

MACKENZIE, R. C., **Nomenclature in thermal analysis, part IV**. Thermochimica Acta 1979, v. 28, p. 1–6.

MENDHAM, J. et al. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

MELO, R. B. A. V. S. **Método de Avaliação de Desempenho de Operadores nas Análises Químicas que Caracterizam o Minério de Ferro**. 2014. 53 f. Dissertação (Mestrado em PPGEM/UFRGS Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

MONTGOMERY, D. C. Introduction to statistical quality control. Arizona: JohnWiley & Sons, 2009.

POPESCU, G. H.; NICA E.; NICOLĂESCU E.; LĂZĂROIU G.; China's steel industry as a driving force for economic growth and international competitiveness. METABK 55(1), p.123-126, 2016.

PORCIUNCULA, C.; OLIVEIRA, A.; SAUSEN, P.; SAUSEN, A. Avaliação comparativa entre o modelo elétrico Battery e os modelos analíticos Linear e Lei de Peukert. **Revista Brasileira de Computação Aplicada**, v. 4, n. 1, p. 71-80, 16 dez. 2011.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. 2004. Validação em Métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quím. Nova* 27: 771-780.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. Campinas – SP, 2ª edição, 2009.

ROSA, I. B. C.; **Avaliação de trajetória de furos de sondagem em maciços rochosos na mina de S11D – Carajás PA**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geotécnica) – Núcleo de Geotecnia da Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Belo Horizonte, 2015.



SBANO, Andressa et al. Otimização de método cromatográfico para quantificação do herbicida ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D). **Acta Scientiae et Technicae**, [S.l.], v. 1, n. 2, dez. 2013. ISSN 2317-8957. Disponível em: <<http://www.uezo.rj.gov.br/ojs/index.php/ast/article/view/24>>. Acesso em: 30 nov. 2018.

SOUZA, F. S. **Aprimoramento de metodologia espectrofotométrica para determinação de ferro em amostras de hematita com 2,4,6-tris (2-piridil) – 1,3,5- triazina**. 2008. 51 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2008.

SZEWCZYK A.; World steel outlook 2016-2017. In: PLATTS STEEL MARKETS ASIA CONFERENCE, Mumbai, 2016.

UNITED NATIONS CONFERENCE ON TRADE AND DEVELOPMENT; **The Iron Ore Market** 2016.

UNCTAD, 2016. U.S. GEOLOGICAL SURVEY; Mineral commodity summaries 2016. **U.S. Geological Survey**, 202 p.90-91, 2017.

VALE; **Vale apresenta planejamento estratégico para 2017**. nov 2016. Disponível em: <<http://www.vale.com/brasil/pt/investors/information-market/calendar-ir-news/Paginas/vale-apresenta-planejamento-estrategico-para-2017.aspx>>. Acesso em: 08 nov. 2018.

VIEIRA, C. B., ROSIÈRE, C. A., PENA, E. Q., SESHADRI, V., ASSIS, P. S. 2003. Avaliação técnica de minérios de ferro para sinterização nas siderúrgicas e minerações brasileiras: uma análise crítica. Rem: **Revista Escola de Minas**, 56(2), 97–102.

WATSON R. T.; **World's Largest Iron-Ore Project Hailed as Brazil Recovery Sign**. dez, 2016. Disponível em: <<https://www.bloomberg.com/news/articles/2016-12-17/world-s-largest-iron-ore-mine-becomes-brazil-turnaround-symbol>>. Acesso em: 18 out. 2018.

WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises térmicas**. 2002. Disponível em: <<https://www.ebah.com.br/content/ABAAAAt8cAH/analise-termica-materiais>>. Acesso em: 10 nov 2018.

ZHU, M.; ZHANG, X.; PHAM, H. 2015. A comparison analysis of environmental factors affecting software reliability. **Journal of Systems and Software**, 109, 150–160.

## APÊNDICE A – TESTE DE TUKEY

Tabela 6 - Resultados das análises de PPC (%) utilizando o método instrumental (TGA) e clássico (mufla), utilizando o equipamento TGA 4888.

Amostras	Equipamento TGA 4888			Mufla
	Curva 1 PPC (%)	Curva 2 PPC (%)	Curva 3 PPC (%)	
Padrão 1	1,68 <sup>Ac</sup>	1,53 <sup>Aa</sup>	1,55 <sup>Ab</sup>	1,68 <sup>Ad</sup>
Padrão 2	2,38 <sup>Bc</sup>	2,22 <sup>Ba</sup>	2,24 <sup>Bb</sup>	2,40 <sup>Bd</sup>
A	3,19 <sup>Gd</sup>	3,03 <sup>Ha</sup>	3,09 <sup>Fb</sup>	3,17 <sup>Fc</sup>
B	3,18 <sup>Fc</sup>	2,98 <sup>Fa</sup>	3,10 <sup>Gb</sup>	3,21 <sup>Gd</sup>
C	2,72 <sup>Dd</sup>	2,53 <sup>Ca</sup>	2,61 <sup>Cb</sup>	2,70 <sup>Cc</sup>
D	3,22 <sup>Hc</sup>	3,01 <sup>Ga</sup>	3,11 <sup>Hb</sup>	3,27 <sup>Hd</sup>
E	2,68 <sup>Cb</sup>	2,63 <sup>Da</sup>	2,70 <sup>Dc</sup>	2,82 <sup>Dd</sup>
F	3,01 <sup>Ed</sup>	2,82 <sup>Ea</sup>	2,90 <sup>Eb</sup>	3,00 <sup>Ec</sup>

Médias com a mesma letra maiúscula em cada coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o teste de Tukey.

Médias com a mesma letra minúscula em cada linha indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

## APÊNDICE B – TESTE DE TUKEY

Tabela 7 - Resultados das análises de PPC (%) utilizando o método instrumental (TGA) e clássico (mufla), utilizando o equipamento TGA 4889.

Amostras	Equipamento TGA 4889			Mufla
	Curva 1 PPC (%)	Curva 2 PPC (%)	Curva 3 PPC (%)	
Padrão 1	1,62 <sup>Ac</sup>	1,55 <sup>Ab</sup>	1,49 <sup>Aa</sup>	1,68 <sup>Ad</sup>
Padrão 2	2,33 <sup>Bc</sup>	2,26 <sup>Bb</sup>	2,19 <sup>Ba</sup>	2,40 <sup>Cd</sup>
A	3,27 <sup>Gc</sup>	3,03 <sup>Ga</sup>	3,17 <sup>Fb</sup>	3,17 <sup>Gb</sup>
B	3,26 <sup>Fd</sup>	3,04 <sup>Fa</sup>	3,18 <sup>Gb</sup>	3,21 <sup>Bc</sup>
C	2,71 <sup>Cd</sup>	2,55 <sup>Ca</sup>	2,60 <sup>Cb</sup>	2,70 <sup>Dc</sup>
D	3,28 <sup>Hd</sup>	3,04 <sup>Fa</sup>	3,17 <sup>Fb</sup>	3,27 <sup>Hc</sup>
E	2,88 <sup>Dc</sup>	2,65 <sup>Da</sup>	2,90 <sup>Dd</sup>	2,82 <sup>Eb</sup>
F	3,08 <sup>Ed</sup>	2,82 <sup>Ea</sup>	2,97 <sup>Eb</sup>	3,00 <sup>Fc</sup>

Médias com a mesma letra maiúscula em cada coluna indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o teste de Tukey.

Médias com a mesma letra minúscula em cada linha indicam que não há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

## APÊNDICE C – TABELAS (ANOVA)

Nas Tabelas de 8 a 30 estão apresentados as Análises de Variâncias completa para todos os equipamentos e amostras utilizadas.

Tabela 8 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a curva 1 e o equipamento TGA 4888.

<b>Fonte de variação</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>Regressão</b>	3,91	8	0,49	3,21e <sup>14</sup>	<0,0001
<b>Resíduos</b>	0,00	7	0,00		
<b>Total</b>	3,91	15	0,49	<b>R<sup>2</sup> = 0, 99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 9 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a curva 2 e o equipamento TGA 4888.

<b>Fonte de variação</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>Regressão</b>	3,91	8	0,49	3,21e <sup>14</sup>	<0,0001
<b>Resíduos</b>	0,00	7	0,00		
<b>Total</b>	3,91	15	0,49	<b>R<sup>2</sup> = 0, 99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 10 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a curva 3 e o equipamento TGA 4888.

<b>Fonte de variação</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>Regressão</b>	4,10	8	0,51	2,53e <sup>14</sup>	<0,0001
<b>Resíduos</b>	0,00	7	0,00		
<b>Total</b>	4,10	15	0,51	<b>R<sup>2</sup> = 0, 99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 11 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando o equipamento mufla.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	3,98	8	0,50	2,78e <sup>14</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	7	0,00		
<b>Total</b>	3,98	15	0,50	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 12 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a curva 1 e o equipamento TGA 4889.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	4,74	8	0,59	2,80e <sup>14</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	7	0,00		
<b>Total</b>	4,74	15	0,59	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 13 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a curva 2 e o equipamento TGA 4889.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	3,68	8	0,46	2,62e <sup>14</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	7	0,00		
<b>Total</b>	3,68	15	0,46	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 14 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a curva 3 e o equipamento TGA 4889.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	P-valor
Regressão	5,04	8	0,63	2,53e <sup>14</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	7	0,00		
<b>Total</b>	5,04	15	0,63	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 15 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando o padrão 1 e o equipamento TGA 4888.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	0,04	4	0,01	2,38e <sup>14</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	0,04	7	0,01	<b>R<sup>2</sup> = 0, 99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 16 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando o padrão 2 e o equipamento TGA 4888.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	0,05	4	0,01	2,31e <sup>14</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	0,05	7	0,01	<b>R<sup>2</sup> = 0, 99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 17 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra A e o equipamento TGA 4888.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	0,04	4	0,01	3,13e <sup>14</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	0,04	7	0,01	<b>R<sup>2</sup> = 0, 99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 18 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra B e o equipamento TGA 4888.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	0,06	4	0,02	3,12e <sup>14</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	0,06	7	0,02	<b>R<sup>2</sup> = 0, 99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor

Tabela 19 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra C e o equipamento TGA 4888.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	0,05	4	0,01	2,64e <sup>14</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	<b>0,05</b>	<b>7</b>	<b>0,01</b>	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 20 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra D e o equipamento TGA 4888.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	0,08	4	0,02	4,37e <sup>14</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	<b>0,08</b>	<b>7</b>	<b>0,02</b>	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 21 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra E e o equipamento TGA 4888.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	0,04	4	0,01	2,71e <sup>14</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	<b>0,04</b>	<b>7</b>	<b>0,01</b>	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 22 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra F e o equipamento TGA 4888.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	0,05	4	0,01	2,93e <sup>14</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	<b>0,05</b>	<b>7</b>	<b>0,01</b>	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 23 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando o padrão 1 e o equipamento TGA 4889.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	0,04	4	0,01	4,91e <sup>15</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	0,04	7	0,01	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 24 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando o padrão 2 e o equipamento TGA 4889.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	0,05	4	0,01	5,30e <sup>15</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	0,05	7	0,01	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 25 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra A e o equipamento TGA 4889.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	0,06	4	0,01	3,16e <sup>15</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	0,06	7	0,01	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 26 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra B e o equipamento TGA 4889.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
Regressão	0,05	4	0,01	2,62e <sup>15</sup>	<0,0001
Resíduos	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	0,05	7	0,01	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.



Tabela 27 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra C e o equipamento TGA 4889.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
<b>Regressão</b>	0,04	4	0,01	2,64e <sup>15</sup>	<0,0001
<b>Resíduos</b>	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	0,04	7	0,01	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 28 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra D e o equipamento TGA 4889.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
<b>Regressão</b>	0,07	4	0,02	3,19e <sup>15</sup>	<0,0001
<b>Resíduos</b>	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	0,07	7	0,02	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 29 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra E e o equipamento TGA 4889.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
<b>Regressão</b>	0,08	4	0,02	2,81e <sup>15</sup>	<0,0001
<b>Resíduos</b>	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	0,08	7	0,02	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 30 - ANOVA do modelo ajustado para a resposta PPC (%) utilizando a amostra F e o equipamento TGA 4889.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calculado</sub>	p-valor
<b>Regressão</b>	0,07	4	0,02	2,97e <sup>15</sup>	<0,0001
<b>Resíduos</b>	0,00	3	0,00		
<b>Total</b>	0,07	7	0,02	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	

SQ: Soma quadrática; GL: Grau de liberdade; QM: Quadrado médio.

Fonte: Elaboração do próprio autor.