1
INTRODUÇÃO

O presente trabalho procura avaliar as principais incertezas envolvidas na quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X.

É feita neste primeiro capítulo uma apresentação do trabalho, incluindo uma visão geral de como e por que o tema abordado foi escolhido para ser um objeto de pesquisa, e como pesquisa foi realizada.

1.1
Apresentação

O trabalho de pesquisa e desenvolvimento desta tese foram feitos para subsidiarem o processo de organização e implantação de um Sistema de Garantia da Qualidade no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Ciências de Material e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, que há muito realiza ensaios de caracterização de materiais para empresas.

O Laboratório possui acessórios que permitem o estudo de filmes finos, materiais policristalinos e materiais na forma de pó. O Laboratório presta serviços de determinação de parâmetros de redes cristalinas, análise de filmes finos cristalinos, análise qualitativa, análise quantitativa e determinação de tensões residuais. Estes serviços são oferecidos às empresas que atuam nos setores de extração mineral, geológico, cerâmico, automobilístico, metalúrgico, químico, petroquímico, farmacêutico, de semicondutores e de biomateriais.

Diante desta demanda crescente, inicia-se um processo de implantação do Sistema de Gerência da Qualidade, sendo necessário, portanto, que se tenha estruturado alguns aspectos fundamentais exigidos pela norma ISO/IEC 17025, um dos quais refere-se à confiabilidade metrológica dos ensaios.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0116507/CA

Esta confiabilidade visa garantir a produção de resultados tecnicamente válidos ao longo do tempo, de acordo com a incerteza de medição estabelecida.

Este trabalho propõe metodologias de avaliação das incertezas associadas à quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X.

Existem vários métodos de caracterização de material policristalino que, fazendo uso da difração de raios X ou de nêutrons, objetivam entre outros: (i) indexação de fases cristalinas, (ii) refinamentos de célula unitária, (iii) determinação de tamanho de cristalito e microdeformação de rede (iv) análise quantitativa de fases, (v) determinação de estruturas cristalinas, (vi) refinamento de estruturas cristalinas, (vii) determinação de orientação preferencial (textura).

O método de Rietveld permite realizar refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial, embora a obtenção das características de microestrutura ainda não tenha bons resultados (Paiva-Santos, 2004).

Nos últimos anos, com o avanço computacional, esse método teve uma grande difusão no meio acadêmico e empresarial devido à sua facilidade de utilização para vários fins simultaneamente na caracterização de materiais.

No decorrer das últimas três décadas, a versão original do programa computacional desenvolvido por Rietveld foi amplamente modificada, apresentando ultimamente grande flexibilidade, tanto para dados de monocristal, difração de raios X, como para difração de nêutrons e com constantes atualizações (Young,1995).

A tendência mundial ultimamente exige que as medições tenham a qualidade adequada aos fins propostos, e que o laboratório atenda aos requisitos: use métodos validados; use procedimentos internos de qualidade; participe de testes de competência; tenha credenciamento baseado na norma ISO 17025; e estabeleça a rastreabilidade dos resultados das medições (Maroto *et al.*, 1999; Freitas, 2003; Gotijo 2003).

A validação de um método analítico é necessária devido à importância das medições analíticas e às responsabilidades técnicas de tais medições.

São quatro os aspectos mais relevantes considerados na validação de um método analítico: a modelagem da curva de calibração; o controle da seletividade do método; a

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0116507/CA

comparação da tendência do método com um método de referência; e a estimação das componentes de incerteza inerentes a todos esses aspectos (INMETRO, 2000b).

A *curva de calibração* é utilizada para avaliar os resultados de amostras futuras e sua estabilidade está sujeita a erros aleatórios, oriundos de diferentes formas de uso do instrumento e repetidas análises no decorrer do tempo. Através da curva de calibração se obtêm os outros parâmetros de desempenho analítico como a sensibilidade, o limite de detecção e o limite de quantificação.

A *faixa de trabalho* obtida da curva de calibração de um método é determinada pelo exame de amostras com diferentes concentrações de analito, e é definida como a faixa de concentração na qual podem ser alcançadas a exatidão[1] e precisão[2] aceitáveis (INMETRO, 2000a, b).

Para se determinar a faixa de trabalho são necessárias dez amostras independentes para pelo menos seis concentrações do material de referência (EURACHEM, 1998).

Para análise difratométrica através da curva de calibração são necessárias amostras-padrão de calibração, contendo fases idênticas ou muito similares àquelas das amostras a serem analisadas com proporções conhecidas e variadas. O método requer que ao menos um pico característico para cada fase seja bem isolado, e que o número de amostras de calibração seja igual a ou exceda o número de fases envolvidas (Ong *et al*., 2000; Putvinskis e Paiva-Santos, 2003).

Ou seja, a aplicação só é viável para amostras minuciosamente preparadas, com quantidades conhecidas de fases pré-analisadas e características conhecidas. Este impedimento técnico-operacional e/ou a dissonância de propósitos apontam como uma das vantagens do método de Rietveld a não-necessidade da obtenção da curva de calibração na análise quantitativa de fase. Neste método a relação das intensidades é calculada com base no fator de estrutura. Argumenta-se que isso é possível, pois se as fases estão na mesma amostra, significa que as condições experimentais são as mesmas para todas elas.

[1] Exatidão do método é a proximidade do valor obtido do analito em relação ao valor verdadeiro convencional (INMETRO, 1995).
[2] Precisão do método é o grau de concordância entre os ensaios mutuamente independentes, e é normalmente apresentada em forma de desvio-padrão (INMETRO, 1995).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0116507/CA

De fato, importa salientar que, embora as condições experimentais sejam as mesmas para as fases presentes na amostra, estas condições atingem de forma diferenciada cada fase. Isto é o fator preponderante na determinação do construto de variação do sistema de medição.

Devido à existência de vários fins na caracterização de materiais, avaliação da seletividade[3] do método também ficou comprometida. Esta é importante, pois se deve ter uma idéia do desempenho e limitação que podem ser utilizados como rotina para que o método esteja sobre controle.

Por fim, quando um laboratório deseja substituir um método analítico por outro, deve avaliar o desempenho dos dois através da comparação de suas precisões e tendências.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0116507/CA

Uma das melhores formas que um laboratório analítico tem de monitorar seu desempenho, em relação aos seus próprios critérios e às normas de outros laboratórios, é participar regularmente de esquemas de ensaios de proficiência (INMETRO, 2000a, b). Estes ensaios ajudam a destacar não apenas o desempenho da repetitividade e da reprodutibilidade entres os laboratórios, mas também os erros sistemáticos e tendências.

Uma abordagem para avaliação da tendência e precisão de um método analítico, proposta pelo Comitê de Métodos Analíticos, consiste em estabelecer dois ou mais seguimentos do método analítico para caracterizar os componentes do processo de medição, necessários aos testes interlaboratoriais (INMETRO, 2000a, b).

Em 1996, a International Union of Crystallography (IUCr) empreendeu uma comparação dos laboratórios utilizando a análise quantitativa pelo método de Rietveld. O artigo oriundo deste estudo (Madsen *et. al.*, 2001) aponta como causas da grande variação dos resultados entre os dos laboratórios: (i) erros na operação do programa computacional utilizado para o refinamento; (ii) erros do operador no uso do método de Rietveld, freqüentemente por desconhecimento das estruturas cristalinas das fases e (iii) aplicação de correção desnecessária para a micro-absorção.

---

[3] A seletividade serve para a avaliar a confiança das mensurações do analito na presença de interferências. A seletividade é uma característica qualitativa que indica o grau ou extensão em que outras substâncias interferem na determinação de uma espécie por um dado procedimento (EURACHEM, 1998; Reis *et al.*, 1999).

Além dos erros citados por Madsen *et al.* (2001), sabe-se que se obtêm diferentes resultados até mesmo para refinamentos do mesmo difratograma utilizando dois programas computacionais diferentes, decorrentes de diferentes algoritmos utilizados para assegurar a convergência necessária ao método dos mínimos quadrados.

Entretanto esta variação é intrínseca ao método e não exime o Laboratório e seus técnicos da responsabilidade técnica de fornecer ao cliente um resultado que assegure as finalidades previstas com um dado nível de confiança e estimação das incertezas.

1.2 Objetivo Geral

O objetivo principal desse trabalho é desenvolver uma metodologia para avaliar as incertezas envolvidas em todo processo de medição na análise quantitativa de fase pelo método de Rietveld.

1.3 Objetivos específicos

Em sintonia com seu objetivo geral, essa tese possui os seguintes objetivos específicos:

- Investigação preliminar das condições de medição.
- Avaliação das incertezas de medição envolvidas em todo o processo de medição: preparação da amostra, preparação para leitura, leitura no difratômetro e quantificação de fase, incluindo a;
- avaliação e determinação das incertezas de diferentes leituras de uma mesma amostra sob condições de repetitividade.
- Proposição de um modelo de avaliação das incertezas utilizável por qualquer usuário do método de Rietveld.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0116507/CA

1.4
Limitações

Esta tese não pretende estabelecer uma forma definitiva de quantificação de erros decorrentes da análise quantitativa de fase pelo método de Rietveld, já que diferentes organizações possuem diferentes conjuntos de fases analisadas, estruturas, equipamentos e modos de operação.

A forma de quantificação utilizada nesta tese de erro tem utilidade, porém, desde que um laboratório tenha delimitado as fases que poderão estar presentes nos compostos que venha a analisar, o que é realista em muitas situações — para laboratórios que prestem serviços a um conjunto de clientes específicos.

Para estes casos, controladas as principais fontes de incerteza do processo de medição, a metodologia de análise a ser seguida é similar à adotada nesta tese e os erros de quantificação do percentual de massa das fases podem ser determinados por uma análise de repetitividade e reprodutibilidade. Os desvios-padrão associados à repetitividade e à reprodutibilidade do método fornecem uma medida agregada dos erros envolvidos, contornando o problema de inexistência de um modelo mais complexo dos componentes de erro, como será visto.

Adicionalmente, apesar de não constituir o objeto principal do estudo, a análise do conjunto de dados obtidos do planejamento experimental, pelas técnicas multivariadas de Análise de Componentes Principais e Análise Fatorial podem fornecer informações pertinentes a sistemas similares acerca da estrutura do processo de medição.

1.5
Contribuição da pesquisa

Existem na literatura estudos que procuraram encontrar uma expressão genérica para a estimação da incerteza da quantificação do percentual de fase levando em consideração apenas os fatores de escala das fases e respectivos percentuais de massa, negligenciando as incertezas incorporadas e conseqüentemente propagadas a todo processo de medição.

Tais estudos desconsideram que a análise do processo de medição deve dar-se pelo exame da adequação do sistema quanto ao operador, ao instrumento e a outras

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0116507/CA

fontes de variação, bem como pela comparação da variância do erro de medição com a variância do processo.

Neste aspecto, o propósito da pesquisa foi fazer a avaliação dos efeitos de variação do tempo de contagem na obtenção do difratograma e pequenas variações de leitura de uma amostra sob condições de repetitividade.

Utilizando materiais de referência certificados, com alto nível de rastreabilidade, o presente estudo avaliou também os efeitos de variação inerentes à preparação da amostra, em vários níveis de percentual de massa, e o efeito de outros fatores na quantificação.

Na avaliação da exatidão destas etapas foram utilizados modelos de repetitividade e reprodutibilidade, R&R, para a obtenção dos componentes de variância.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0116507/CA

Quanto ao ferramental teórico utilizado, fez-se o uso das principais técnicas metrológicas, cabendo à Estatística Inferencial a análise e interpretação das informações oriundas dos dados observados em condição de incerteza, servindo de subsídio para o desenvolvimento de um processo de quantificação de incertezas especializado, que seja robusto ou insensível a fontes externas de variabilidade.

Mais especificamente, foram utilizadas ferramentas e técnicas estatísticas de planejamento experimental e de análise multivariada na busca de soluções para a especificação de parâmetros de um processo de quantificação confiável.

A concepção da pesquisa é relevante por atuar na geração da competitividade, induzindo a padronização dos procedimentos e processos industriais internacionalmente aceitos, e contribuindo para o desenvolvimento de novos e sofisticados métodos para ensaios com base teórica formal.

1.6
Metodologia da pesquisa

A metodologia científica de pesquisa adotada para avaliar as fontes de incerteza da análise quantitativa de fase pelo método de Rietveld foi fundamentada na combinação de diversas metodologias estatísticas.

Nessa pesquisa, buscou-se um embasamento científico para a elaboração de um método que possibilitasse o estabelecimento dos parâmetros do processo de medição.

Por sua natureza exploratória e descritiva, e conseqüente dificuldade de formulação de hipóteses, o trabalho de pesquisa do presente estudo teve como finalidade proporcionar uma visão geral, do tipo aproximativo, acerca das incertezas na quantificação de fase.

Inicialmente, foi realizado um levantamento bibliográfico sobre metodologia estatística para validação de métodos analíticos e sobre análise quantitativa de fase pelo método de Rietveld. Após isto, a pesquisa foi realizada em três estágios, ilustrados na Figura 1.

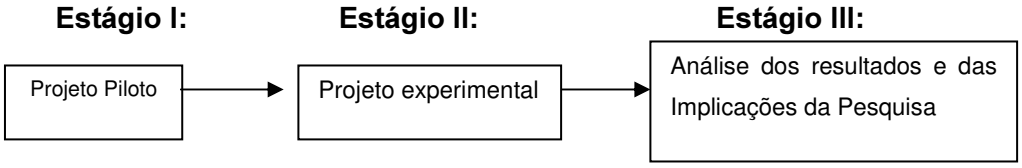

Figura 1. **Os três estágios do desenvolvimento da tese.**

1.6.1. Estágio I

O primeiro estágio de desenvolvimento da tese teve como objetivo gerar um método para avaliar os fatores influentes na quantificação de fase pelo método de Rietveld, usando a abordagem de planejamento experimental e estatística inferencial.

Para tal, foi elaborado um estudo exploratório baseado em uma revisão bibliográfica sobre a metodologia estatística para validação de métodos analíticos (Freitas, 2003), e sobre o método de Rietveld, bem como feito um projeto piloto.

O projeto piloto consistiu de três estudos independentes utilizando técnicas de planejamento de experimentos para a seleção dos fatores e níveis de variação do processo de medição (Montgomery, 1996).

Neste estágio foi feita também a avaliação da estabilidade do programa computacional *TOPAS* (Bruker AXS GmbH, Alemanha).

Também foram feitas a otimização da produção do material amorfo necessário aos estudos No. 2 e 3, e a otimização de um processo necessário de homogeneização das misturas das fases, já bem conhecido na literatura, no Laboratório de Estudos Ambientais do Departamento de Química da PUC-Rio.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0116507/CA

1.6.2.
Estágio II

Depois que os experimentos do Estágio I foram executados, os seus resultados analisados e os efeitos interpretados, as conclusões foram aplicadas ao novo estágio, o Estágio II, constituído pelo projeto experimental que levou em consideração os custos de análise de cada amostra, a disponibilidade de operadores treinados e condições ambientais que favorecessem as análises.

Para assegurar a rastreabilidade do sistema de medição, o projeto experimental considerou três fases de reconhecida qualidade metrológica.

1.6.3.
Estágio III

O terceiro estágio de desenvolvimento da tese teve como objetivo analisar e interpretar os resultados obtidos pelo projeto experimental do Estágio II.

Primeiramente foi criado um banco de dados com os resultados obtidos, pelo programa computacional *TOPAS,* dos refinamentos pelo método de Rietveld e outras informações pertinentes.

Em seguida foram utilizados os programas computacionais *Excel*, *STATISTICA* e *SPSS* para a análise dos dados de modo a permitir que as conclusões pudessem ser tiradas.

1.7
Estrutura da Tese

Esta tese é organizada em sete capítulos, incluindo este primeiro introdutório.

O Capítulo 2 descreve os princípios da difração de raios X e do método de Rietveld para elucidar o leitor os termos importantes utilizados nesta tese.

O Capítulo 3 estabelece um modelo de componentes de erro do sistema de medição, juntamente com a revisão bibliográfica referente à metodologia de avaliação dos erros, para fundamentar as etapas seguintes da tese.

O projeto piloto do Estágio I e o Estágio II do desenvolvimento da tese são descritos respectivamente nos Capítulos 4 e 5.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0116507/CA

O Capitulo 6, dedicado ao Estágio III, apresenta os principais resultados e discussões, e o Capítulo 7 estabelece as conclusões finais desta tese juntamente com as sugestões para trabalhos futuros.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0116507/CA