



Terezinha Ferreira de Oliveira

**Análise das incertezas da quantificação de fase
pelo método de Rietveld em análise de pó por
difração de raios X**

**TESE APRESENTADA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
INDUSTRIAL DA PUC-RIO COMO PARTE DOS REQUISITOS
PARCIAIS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM
ENGENHARIA DE PRODUÇÃO.**

Orientadores:

**Prof. Eugenio Kahn Epprecht
Prof. Roberto Ribeiro de Avillez**

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2005



Terezinha Ferreira de Oliveira

**Análise das incertezas da quantificação de fase
pelo método de Rietveld em análise de pó por
difração de raios X**

**TESE APRESENTADA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
INDUSTRIAL DA PUC-RIO COMO PARTE DOS REQUISITOS
PARCIAIS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM
ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. APROVADA PELA COMISSÃO
EXAMINADORA ABAIXO ASSINADA.**

Prof. Eugenio Kahn Epprecht

Orientador

Departamento de Engenharia Industrial – PUC-Rio

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Co-orientador

Departamento de Ciências de Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Alcir de Faro Orlando

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. Roy Edward Bruns

Instituto de Química – UNICAMP

Prof. José Brant de Campos

Instituto Nacional de Tecnologia – INT

Prof. Luiz Cesar Ribeiro Carpinetti

Departamento de Engenharia de Produção – USP

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC

Rio de Janeiro, 28 de Fevereiro de 2005

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e dos orientadores.

Terezinha Ferreira de Oliveira

Graduou-se no Bacharelado em Estatística na Universidade Federal do Ceará em 1988. Obteve título de Mestre em Matemática na Universidade Federal do Pará. É professora do quadro efetivo do Departamento de Estatística da Universidade Federal do Pará.

Ficha catalográfica

Oliveira, Terezinha Ferreira de

Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X / Terezinha Ferreira de Oliveira; orientadores: Eugenio Kahn Epprecht, Roberto Ribeiro de Avillez. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Engenharia de Industrial, 2005.

161 f. : il. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Industrial.

Inclui referências bibliográficas

1. Engenharia industrial – Teses. 2. Incerteza de medição. 3. Análise quantitativa de fase. 4. Método de Rietveld. 5. Validação de métodos analíticos. 6. Metodologia química. 7. Métodos estatísticos. I. Epprecht, Eugenio Kahn. II. Avillez, Roberto Ribeiro de. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

CDD: 658.5

Aos meus filhos
Antônio e Beatriz.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, meu exemplo de coragem. Ao Antônio Moraes e especialmente a minha filha Beatriz mãe do seu irmão na minha ausência.

Ao meu Orientador Eugenio Kahn Epprecht pela orientação, pela confiança em mim depositada e pelo apoio para o desenvolvimento de todas as etapas da minha tese.

Ao meu Orientador Roberto Ribeiro de Avillez e meu amigo Ronaldo Pedro da Silva pela transmissão de suas experiências na área de Difração de raios X.

Aos meus amigos Edney Joubert Ferreira (minha enciclopédia), Orbélia Caldas, Roberta Lourenço Ziolli e Simone Sousa pelo carinho e empatia.

Aos professores, funcionários Celi, Cláudia, Eduardo, Fernanda, Isabel e João (*in memoriam*), colegas de doutorado e alunos do Departamento de Engenharia Industrial da PUC-Rio pela amizade e por todo apoio e incentivos dados durante a elaboração da tese.

Aos companheiros do Laboratório de Estudos Ambientais da PUC-Rio pela amizade, apoio e incentivo na condução do projeto experimental da tese.

À PUC-Rio por me acolher como estudante de pós-graduação.

Aos meus colegas professores do Departamento de Estatística da Universidade Federal do Pará por terem suprido minha ausência durante esses quatro anos.

À CAPES e à Universidade Federal do Pará pelo apoio financeiro durante os anos de execução da tese.

Ao Ricardo Pereira pela grande ajuda, carinho e suporte na reta final dessa tese.

RESUMO

Oliveira, Terezinha Ferreira de; Epprecht, Eugenio K., Avillez, Roberto Ribeiro de. **Análise das Incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X**. Rio de Janeiro, 2005. 161p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A análise de sistemas de medição consiste do exame da adequação do sistema quanto ao operador, ao instrumento e a outras fontes de variação, bem como da comparação da variância do erro de medição com a variância natural do processo. Nesse aspecto, esta pesquisa teve por objetivo a análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó. Os efeitos de vários fatores na quantificação de fase foram avaliados utilizando técnicas estatísticas de planejamento experimental e de análise multivariada, com a utilização de materiais de alto nível de rastreabilidade na realização dos experimentos, no Laboratório de difração de raios X do Departamento de Ciências de Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Através da determinação do construto de variação do processo, constatou-se que a quantificação das fases analisadas sofre influência das condições de medição de forma diferenciada de material para material, impossibilitando a obtenção de uma fórmula geral para cálculo dos erros de quantificação, embora os erros possam ser determinados por uma análise de repetitividade e reprodutibilidade apropriadamente conduzida.

Palavras-Chaves: Incerteza de medição; análise quantitativa de fase; método de Rietveld. Validação de métodos analíticos; Metrologia Química; Métodos Estatísticos.

ABSTRACT

Oliveira, Terezinha Ferreira de; Advisors: Epprecht, Eugenio K., Avillez, Roberto Ribeiro de. **Analysis of the uncertainties of the quantitative phase analysis by X-ray powder diffraction based on the Rietveld method.** Rio de Janeiro, 2005. 161p. D.Sc. Dissertation – Departamento de Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The analysis of measurement systems is done by the examination of the adequacy of the system according to the operator, the instrument and other sources of variability, as well as by the comparison of the measurement error variance with the natural process variance. This research consisted in the evaluation of the uncertainties of phase quantification in powder analysis by the Rietveld method. The evaluation of the effects of several factors on the phase quantification was performed using statistical techniques of design of experiments and of multivariate analysis, with the use of materials of high level of traceability for the conduction of the experiments, in the Laboratory of X-ray Diffraction of the Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Through the determination of the variational structure of the process it was verified that the analyzed phases suffer influence of the measurement conditions in a differentiated way, which prevents the obtention of a general formula for calculation of the quantification error, although the errors can be determined by a repeatability and reproducibility analysis properly conducted.

Keywords: Uncertainty of analytical results; quantitative phase analysis; Rietveld method; Validation of analytical methods; Chemical Metrology; Statistical Methods.

Lista de figuras

Figura 1. Os três estágios do desenvolvimento da tese.	23
Figura 2.1. Geometria Bragg-Brentano	27
Figura 2.2. Detalhes do feixe de Raios X atravessando a fenda Soller.	28
Figura 2.3. Difratoograma ajustado pelo método de Rietveld	31
Figura 3.1. Principais fontes de incerteza da fração de massa obtida pela análise de fase.	50
Figura 4.1. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados	68
Figura 4.2. Diagrama de probabilidade normal dos efeitos padronizados	69
Figura 5.1. Diagrama de composição do padrão ternário.	81
Figura 6.1. Diagrama ternário do percentual de massas das fases obtidos pelo método de Rietveld.	100
Figura 6.2. Erros relativos das três fases.	101
Figura 6.3. Erros relativos por grupo.	102
Figura 6.4. Comparação entre o erro relativo e o erro baseado na distância de Kullback-Lieber, KL.	103
Figura 6.5. Relação entre a média das contagens de fótons por segundo considerando a baixa e a alta concentração de NiO	122
Figura 6.6. Desvio da média do fator de escala do Al_2O_3 em relação o operador e o grupo	124
Figura 6.7. Desvio da média do fator de escala do MgO em relação o operador e o grupo	125
Figura 6.8. Desvio da média do fator de escala do NiO em relação o operador e o grupo	126
Figura B1. Distribuição das partículas em μm do Al_2O_3 com e sem peneiramento	150
Figura B2. Distribuição das partículas em μm do MgO com e sem peneiramento	151
Figura B3. Distribuição das partículas em μm do NiO com e sem peneiramento	151
Figura B4. Amostra A41	152
Figura B5. Amostra A44	152
Figura B6. Amostra B43	153
Figura B7. Amostra B53	153

Figura B8. Amostra B54	154
Figura C1. Diagrama de variabilidade do fator de escala do Al_2O_3 por grupo e replicação das amostras	155
Figura C2. Diagrama de variabilidade do fator de escala do MgO por grupo e replicação das amostras	156
Figura C3. Diagrama de variabilidade do fator de escala do NiO por grupo e replicação das amostras	156
Figura C4. Gráfico de declive	158
Figura C5. Variabilidade do fator de escala do Al_2O_3 devido ao grupo e operador	159
Figura C6. Variabilidade do fator de escala do MgO devido ao grupo e operador	159
Figura C7. Variabilidade do fator de escala do NiO devido ao grupo e operador	160

Lista de quadros

Quadro 2.1. Principais contribuições: instrumental, da amostra e de micro-estrutura para o pico de difração de raios X por pós.	44
Quadro 4.1. Fatores e níveis do experimento	67
Quadro 4.2. Fatores e níveis do experimento.	71
Quadro 5.1. Projeto experimental com as frações de massa do Al_2O_3 , MgO e NiO	80
Quadro 6.1. Projeto experimental para estudar a absorção.	110

Lista de tabelas

Tabela 4.1. Médias da análise quantitativa para o material amorfo, w_{SiO_2} , de acordo com o tempo e passo de varredura utilizando um polinômio de quinto grau para o ajuste da radiação de fundo.	71
Tabela 4.2a. Análise de variância para o fator de escala do CaCO_3 para amostra homogeneizada pelo método B.	72
Tabela 4.2.b Análise de variância para o fator de escala do Al_2O_3 para amostra homogeneizada pelo método B.	72
Tabela 4.3. Características das amostras, umidade dentro do difratômetro e parâmetros de refinamento fornecido pelo <i>TOPAS</i> .	74
Tabela 5.1. Parâmetros refinados pelo método de Rietveld para a amostra C62.	85
Tabela 5.2. Esquema da análise de variância para o fator de escala da fase.	90
Tabela 6.1 Resultado do estudo de Repetitividade e Reprodutibilidade para o fator de escala das três fases.	98
Tabela 6.2. Estimativas M de Tukey dos indicadores de ajuste do modelo de Rietveld.	100
Tabela 6.3. Estatísticas do erro relativo à quantificação de fase.	102
Tabela 6.4. Matriz de correlação dos fatores de escala e percentuais de massa das fases obtidos pelo método de Rietveld.	103
Tabela 6.5. Estimativas M de Tukey do erro do goniômetro, absorção e deslocamento e respectivos desvios-padrão fornecidas pelo <i>TOPAS</i> .	104
Tabela 6.6. Componentes dos parâmetros de refinamento obtidos pelo Método de Rietveld.	105
Tabela 6.7. Coeficientes de regressão linear para o fator de escala do NiO considerando todos os grupos.	107
Tabela 6.8. Coeficientes de regressão linear para o fator de escala do Al_2O_3 no Grupo A.	107
Tabela 6.9. Coeficientes de regressão linear para o fator de escala do MgO no Grupo B.	108
Tabela 6.10. Coeficientes de regressão linear para o fator de escala do NiO no Grupo B	108
Tabela 6.11. Coeficientes de regressão linear para o fator de escala do MgO no Grupo C.	109

Tabela 6.12. Médias dos coeficientes de absorção linear, densidades e coeficientes de absorção de massa das três fases.	110
Tabela 6.13. Resultado do teste de Kruskal-Wallis e outras estatísticas do contraste de absorção para os grupos.	111
Tabela 6.14. Diâmetro da partícula D em μm com e sem peneiramento das fases	112
Tabela 6.15. Estimativas M de Tukey para o diâmetro do cristalito D (μm), micro-deformação D_M (%) e orientação preferencial O_P por percentagem de massa do Al_2O_3 dos grupos.	114
Tabela 6.16. Valores dos indicadores de ajuste do difratograma ao padrão difratométrico pelo método de Rietveld das amostras escolhidas para testar a influência da redução do diâmetro da partícula.	115
Tabela 6.17. Análise de variância para o fator de escala do Al_2O_3 ($\times 10^2$) das amostras dos grupos A, B e D (μm) sem peneiramento e com peneiramento.	116
Tabela 6.18. Análise de variância para o fator de escala do MgO ($\times 10^2$) das amostras dos grupos A, B e D com e sem peneiramento.	116
Tabela 6.19 Análise de variância para o fator de escala do NiO ($\times 10^2$) das amostras dos grupos A, B e D (μm) com e sem peneiramento.	117
Tabela 6.20. Valores necessários à correção do efeito de micro-absorção da amostra A42	119
Tabela 6.21. Análise de variância para o fator de escala do Al_2O_3 ($\times 10^5$) das amostras dos grupos A, B e C preparadas por dois operadores.	123
Tabela 6.22. Análise de variância para o fator de escala do MgO ($\times 10^3$) das amostras dos grupos A, B e C preparadas por dois operadores.	125
Tabela 6.23. Análise de variância para o fator de escala do NiO ($\times 10^3$) das amostras dos grupos A, B e C preparadas por dois operadores.	126
Tabela A1. Percentuais de massa de SiO_2 , CaCO_3 e de Al_2O_3 utilizados no experimento por tipo de homogeneização.	141
Tabela A2. Percentuais de massa de SiO_2 e fatores de escala do CaCO_3 e do Al_2O_3 refinados pelo <i>TOPAS</i> por tempo de contagem, tamanho de passo, grau do polinômio de Tchebycheff para ajuste da radiação de fundo para amostra homogeneizada pelo método A e B.	142
Tabela A3 Estatística de ajuste dos refinamentos pelo <i>TOPAS</i> para amostra homogeneizada pelo método A e B por tempo de contagem, tamanho de passo, grau do polinômio.	143

Tabela A4a. Análise de variância para o fator de escala do CaCO_3 para amostra homogeneizada pelo método A.	143
Tabela A4b. Análise de variância para o fator de escala do Al_2O_3 para amostra homogeneizada pelo método A.	143
Tabela A5. Distribuição da massa em gramas do material utilizado no experimento do Estudo N°3.	144
Tabela B1. Percentuais das massas nominais das fases, condições de temperatura e umidade no difratômetro no momento da leitura e contagem de fótons por segundo na direção (2 0 0) do MgO.	148
Tabela B2. Estatísticas descritivas do diâmetro de cristalito $D(\mu\text{m})$ por percentagem de massa do Al_2O_3 nos grupos A, B e C e das fases individuais no Grupo D.	148
Tabela B3. Estatísticas descritivas da micro-deformação do cristalito $D_M(\%)$ por percentagem de massa do Al_2O_3 por grupo e das fases individuais do Grupo D.	149
Tabela B4. Estatísticas descritivas da orientação preferencial dos cristalitos O_p de MgO referente à direção (0 0 2) nos grupos A , B e C e das fases individuais no Grupo D.	150
Tabela C1. Média e desvio-padrão do fator de escala e percentual de massa de fase.	157
Tabela C2. Total de variância explicada pela análise de componentes principais.	157
Tabela C3. Coeficientes de regressão linear para o fator de escala do MgO no Grupo A.	158
Tabela C4. Coeficientes de regressão linear para o fator de escala do NiO no Grupo A.	158
Tabela I1. Estimção de τ necessário à correção dos efeitos de micro-absorção sobre o fator de escala de cada fase. Extraído de Brindley (1945)	161

Sumário

INTRODUÇÃO	16
1.1 Apresentação	16
1.2 Objetivo Geral	20
1.3 Objetivos específicos	20
1.4 Limitações	21
1.5 Contribuição da pesquisa	21
1.6 Metodologia da pesquisa	23
1.6.1. Estágio I	23
1.6.2. Estágio II	24
1.6.3. Estágio III	24
1.7 Estrutura da Tese	25
2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X E MÉTODO DE RIETVELD	26
2.1 Princípios da difração de raios X	26
2.2. O Método de Rietveld	30
2.2.1 Introdução	30
2.2.2. Fundamentos do método	32
2.2.3. Fatores da equação (2.2)	35
2.2.6. Critério de ajuste e incertezas	44
2.2.7. Método de Rietveld para Análise de Quantificação de Fase - AQF	47
3 COMPONENTES DE ERRO	49
3.1. Introdução	49
3.2.1. Características do equipamento	50
3.2.2. Características físicas da amostra	54
3.2.3.5 Homogeneização	62
3.2.4 Ajuste	62
4 ESTÁGIO I: PROJETO PILOTO	65
4.1. Introdução	65
4.2. Características do equipamento para leitura	66
4.3.1 Estudo N° 1	66

4.3.2. Objetivo	66
4.3.3. Modelo estatístico	67
4.3.4. Resultado e discussão	68
4.4. Estudo Nº 2	69
4.4.1. Objetivo	69
4.4.3. Modelo estatístico	70
4.4.4. Resultado e discussão	71
4.5.1 Estudo Nº3	73
4.5.2 Objetivo	73
4.5.3 Materiais e métodos	73
4.5.4 Resultados e discussão	74
4.6. Considerações finais	75
5 ESTÁGIO II	77
5.1 Adequabilidade do sistema de medição	77
5.1.1. Projeto Experimental	77
5.1.2. Leitura	82
5.1.3. Calibração e leitura no difratômetro	83
5.2. Avaliação do ajuste do padrão de difração	83
5.2.1. Programa computacional e parâmetros de refinamento	84
5.2.2. Método de ajuste de pico	84
5.2.3. Análise Quantitativa de fase	84
5.2.4. Critério de ajuste e incertezas	85
5.3. Repetitividade e reprodutibilidade	86
5.4. Estatísticas dos parâmetros de refinamento	87
5.4.1. Estimador de tendência central	87
5.4.2. Avaliação de dados discrepantes (<i>outliers</i>)	88
5.5. Correção do efeito de micro-absorção aplicados ao fator de escala	89
5.6. Avaliação do erro relativo referente ao percentual de fase	89
5.7. Avaliação do efeito da redução do tamanho da partícula na quantificação de fase	89
5.8. Avaliação da variabilidade do fator de escala	90
5.8.1 Análise Fatorial	91
6 ESTÁGIO III: Análise dos resultados e das implicações da pesquisa	96
6.1. Adequabilidade do sistema de medição	96
6.2. Indicadores de ajuste R_{wp} , S_{Gof} e R_{Bragg}	99

6.3. Erros relativos	100
6.4. Efeitos das características da amostra	111
6.4.1 Diâmetro da partícula, micro-deformação e orientação preferencial	111
6.4.2. Avaliação do efeito da redução do tamanho da partícula sobre o fator de escala	115
6.4.3. Avaliação do efeito micro-absorção	117
6.5. Leitura	121
6.5.1 Contagem estatística	121
6.5.2 Faixa 2θ	122
6.6. Preparação da amostra	122
6.6.1. Variabilidade devido a operadores distintos	122
6.7. Avaliação das incertezas do percentual de massa	127
7. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÃO PARA NOVOS TRABALHOS	129
7.1. Conclusão	129
7.2. Procedimento recomendado para a validação do método de Rietveld	131
7.3. Recomendações para novos trabalhos	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134
ANEXO A CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DO PROJETO PILOTO	141
ANEXO B CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS	145
ANEXO C RESULTADOS DAS ESTATÍSTICAS	155
APÊNDICE I CORREÇÃO DOS EFEITOS DE MICRO-ABSORÇÃO	161