

3 COMPONENTES DE ERRO

Neste capítulo serão discutidas as principais fontes de incerteza do sistema de medição relativas ao equipamento, característica da amostra, preparação da amostra e preparação da amostra para leitura com os respectivos trabalhos precedentes.

3.1. Introdução

O erro de medição pode ser decomposto em duas parcelas: o erro sistemático e o erro aleatório.

O erro sistemático é a diferença entre o valor médio que resultaria de um número infinito de medições do mesmo mensurando sob as mesmas condições, e o valor verdadeiro do mensurando. O erro aleatório de uma medição é a diferença entre o resultado da medição e esse valor médio (INMETRO, 1995; Costa *et al.*, 2004).

O erro sistemático pode ser conhecido através dos procedimentos de calibração, que consistem basicamente em comparar o valor médio indicado pelo instrumento com o valor verdadeiro convencional para aquela grandeza, obtido através de um padrão de referência.

Sabe-se que as informações que geram o difratograma são afetadas por efeitos físicos, instrumentais e por características de cada amostra, bem como pelos efeitos de preparação da amostra analisada, levando a modificações na intensidade e perfil dos picos.

Os efeitos de natureza física do fenômeno de difração (fator de polarização, tipo de radiação) e decorrentes de condições do difratômetro podem ser controlados por meio de configuração do equipamento e de sua calibração, evitando a incorporação de incertezas a todo processo de medição.

Como a quantificação de fases se apóia nas intensidades dos picos, que refletem a proporção das fases na amostra, os efeitos decorrentes das características físicas e relacionados à preparação desta são as maiores fontes de incertezas da análise

quantitativa, pois estes efeitos influenciam três informações fundamentais das reflexões: posição angular, intensidade e perfil do pico.

O diagrama de causa e efeito da Figura 3.1 a seguir ilustra as principais fontes de incerteza relacionadas ao percentual de massa de fase (w_t).

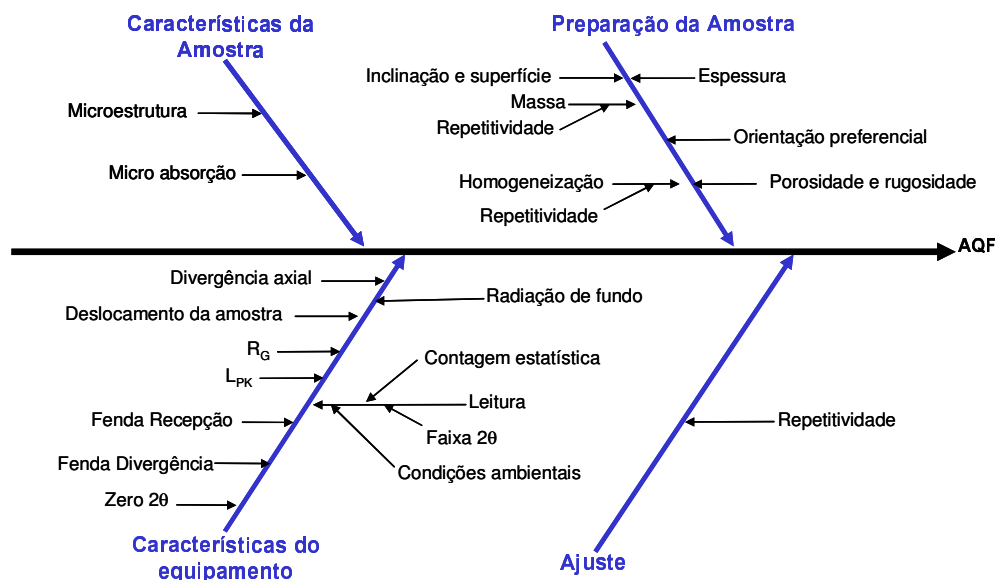


Figura 3.1. Principais fontes de incerteza do percentual de massa obtida pela análise quantitativa de fase.

3.2.1. Características do equipamento

Os efeitos do equipamento, vastamente discutidos em Klug e Alexander (1974), influenciam as características dos picos de difração de Bragg, são fontes de erros sistemáticos entre os quais: efeito ângulo inicial (zero 2θ); fenda de divergência; fenda de recepção; fator de Lorentz e de polarização (L_{PF}); raio do goniômetro (R_G); deslocamento da amostra, divergência axial.

Estes são necessários ao método de ajuste de picos por parâmetros fundamentais. Alguns desses efeitos são refinados pelo programa: zero 2θ , deslocamento da amostra e outros são efeitos fixos que servem de entrada ao programa computacional *TOPAS* como fenda de divergência; fenda de recepção; fator de Lorentz e de polarização e o raio do goniômetro.

Efeitos mais complexos como o efeito da radiação de fundo e leitura: contagem estatística, condições ambientais e faixa de 2θ foram avaliados experimentalmente nesta tese de forma parcial sendo, portanto fonte para trabalhos futuros.

3.2.1.1.

Ângulo inicial ou zero 2θ

Na geometria Bragg-Brentano um feixe de radiação monocromática incide em uma amostra na forma de pó compactado, com a rotação de um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move de 2θ (Figura 2.1).

O erro mecânico do zero do goniômetro é um efeito que pode ocorrer devido à falta de alinhamento do equipamento em relação ao eixo de rotação no círculo do goniômetro G e a projeção do tubo de raios X no círculo focal C (Bish *et al.*, 1989).

Este efeito provoca um erro sistemático em todos os valores 2θ observados, deslocando a posição dos picos de difração.

O zero do goniômetro produz o deslocamento dos picos no difratograma. Este efeito pode ser eliminado pela calibração do equipamento visando reduzir os efeitos de deslocamento de picos, bem como seu alinhamento, que interfere.

3.2.1.2.

Fendas de divergência e recepção

A utilização de uma abertura maior para a fenda de recepção resulta em aumento das intensidades, principalmente em baixo ângulo, onde os picos se apresentam um pouco mais alargados e com forma mais próxima de uma Gaussiana.

A função da fenda de divergência é limitar a divergência lateral do feixe de raios X, de modo que a superfície da amostra receba o máximo possível da irradiação e limitando a irradiação do porta-amostra.

Quando a fenda de divergência é alargada ou há extensão do porta-amostra pode aparecer uma pequena curvatura no difratograma em torno de $4-5^\circ$ que pode ser confundida com um pico alargado (Fancio, 1999).

3.2.1.3.

Deslocamento da amostra

O deslocamento da amostra devido à fuga da condição de parafoco do difratômetro pode ocorrer devido à posição do porta-amostra de pó na altura dos suportes compatíveis com o arranjo geométrico do equipamento.

Os efeitos do alinhamento incorreto da superfície da amostra têm como consequência erros sistemáticos nas posições das linhas, apresentando um alargamento assimétrico do perfil para baixos ângulos e uma mudança na posição do picos equivalente a $0,01^\circ$ para cada $1,5\mu\text{m}$ de deslocamento (Fancio, 1999).

A magnitude do erro da posição do pico, $D_{2\theta}$ em radianos é dada por:

$$D_{2\theta} = \frac{-2\Delta\cos\theta}{R_G} \quad (3.1)$$

onde:

Δ é o deslocamento da amostra em mm;

θ é o ângulo de difração em radianos;

R_G é o raio do goniômetro em mm.

O deslocamento da amostra é um dos parâmetros de refinamento do programa computacional *TOPAS*.

3.2.1.4.

Divergência axial

O efeito de divergência axial ocorre devido à divergência dos raios X no plano da amostra, ou seja, na trajetória entre o tubo de raios X e a amostra (Bish *et al.*, 1989). Para redução da divergência axial do feixe, são introduzidos colimadores de placas paralelas, fendas Soller (Figura 2.2) na trajetória do feixe, atrás ou diante da amostra.

A utilização de um monocromador para o feixe também reduz a divergência axial. A utilização de colimadores estreitos reduz significativamente a intensidade do feixe. Estes sistemas introduzem distorção no perfil para baixos ângulos. A divergência axial, além de produzir alargamento assimétrico do perfil de difração na direção dos ângulos

baixos, introduz um erro decrescente em 2θ até 90° , e depois um erro crescente além de 90° .

3.2.1.5. Radiação de fundo

Como visto na seção 2.2.3.4 a radiação de fundo é consequência de vários fatores como: fluorescência da amostra, ruído do detector, espalhamento por difusão térmica na amostra, fases amorfas, espalhamento incoerente, espalhamento dos raios X no ar, fendas do difratômetro e espalhamento no porta-amostra.

3.2.1.6. Leitura

As fontes de incertezas relacionadas à leitura da amostra de raios X são o tempo e passo relacionados com ao tempo de contagem de fótons por segundo; as condições ambientais dentro da console do difratômetro e a faixa de 2θ .

3.2.1.6.1. Contagem estatística

Liu e Kuo (1996) mencionam como principais fontes de incerteza na quantificação de fase a preparação da amostra e o tempo de contagem. E Kleeberg (2004) sugere ser de 2000 fótons por segundo a contagem ideal em todo difratograma para análise quantitativa.

3.2.1.6.2. Condições ambientais

As condições ambientais, notadamente temperatura e umidade, além de estarem relacionadas ao conforto ambiental para os operadores, são consideradas grandezas de influência, ou seja, grandezas que, embora não sendo o mensurando, afetam o resultado da sua medição (INMETRO, 1995).

3.2.1.6.3.

Faixa de 2θ

Gilmore *et al.* (2004) mencionam que diferentes programas computacionais para o método de Rietveld produzem diferentes conjuntos de picos para um mesmo difratograma e citam o *Round-Robin* promovido pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD), em que os participantes usaram de 23 a 81 picos para o padrão do coríndon quando o número correto seria 42 picos.

Os autores *op. citem* mencionam que o descarte de picos menores pode afetar a análise quantitativa de uma mistura em que fases estejam presentes em menor quantidade.

3.2.2.

Características físicas da amostra

Os principais fatores relacionados às características físicas da amostra ou micro-estrutura são: o tamanho do cristalito, micro-deformações da rede e falha de empilhamento.

3.2.2.1.

Micro-estrutura

As características físicas da amostra produzem um pico de difração que pode ser descrito pela uma função de Voigt (convolução de uma função gaussiana com uma função de Lorentz) com a largura máxima à meia altura, H .

Nas amostras de materiais os cristalitos apresentam várias faixas de tamanhos, de forma que o perfil de um pico não pode ser descrito por uma única função de Voigt, mas pela soma de mais de uma função.

Paiva-Santos (2004) diz que este problema ainda está aberto para novas idéias, pois ajustar o perfil com mais de uma função se torna praticamente impossível devido às

grandes correlações entre os parâmetros. O autor afirma que a solução para este problema colocaria o método de Rietveld no mesmo nível do método de Warren-Averbach ou Double-Voigt para a determinação do tamanho e micro-deformação do cristalito (Marinkovic *et al.*, 2001).

O tamanho do cristalito, D , pode se obtido pela equação de Scherrer (Greaves, 1985):

$$D = \frac{k\lambda}{H\cos\theta} \quad (3.2)$$

onde:

k é uma constante empírica cujo valor depende da partícula sendo igual a 0,9 para partículas esféricas de tamanhos uniformes e iguais a 1,0 para outras formas;

λ é o comprimento de radiação eletromagnética utilizada referente neste caso ao Cu;

θ é o ângulo de difração de Bragg e H a largura a meia altura do pico que é corrigida pela equação:

$$H^2 = B^2 - b^2 \quad (3.3)$$

Com B é a largura a meia altura do pico difratado da amostra e b a largura a meia altura de um pico do padrão difratométrico numa região próxima ao pico do difratograma.

Sourtti (1972) mostra um procedimento para estimar o tamanho do cristalito a partir de uma contribuição lorentziana para o alargamento do pico e para estimar a micro-deformação do cristalito a partir da contribuição tanto lorentziana como gaussiana para o alargamento do pico.

Um método iterativo para estimação do tamanho e da micro-deformação do cristalito pode ser encontrado em Paiva-Santos (2004).

O programa computacional *TOPAS* (Bruker AXS GmbH, Alemanha) utilizado nesta tese fornece o tamanho de cristalito e o percentual de micro-deformação com base no alargamento de Lorentz e de Gauss respectivamente.

3.2.2.2. Micro-absorção

O efeito da micro-absorção está relacionado com o tamanho médio da partícula causando a redução nas intensidades.

Um dos primeiros trabalhos sobre esse efeito foi o trabalho de Brindley (1945). Neste, o autor supõe uma amostra plana com espessura infinita consistindo de n fases cristalinas com as partículas de pó esféricas distribuídas aleatoriamente.

Esse autor classificou as amostras de pó de acordo com o produto do coeficiente de absorção linear μ e o raio médio \bar{R} da partícula em quatro categorias:

1. pós finos: $\mu\bar{R} < 0,01$
2. pós médios: $0,01 < \mu\bar{R} < 0,1$
3. pós grossos: $0,1 < \mu\bar{R} < 1$
4. pós muito grossos: $\mu\bar{R} > 1$

e denominou de **micro-absorção** o desvio da absorção obtido para pós com $\mu\bar{R} \ll 0,01$ ou $\mu\bar{R} \gg 1$.

Com a média dos coeficientes de absorção, $\bar{\mu}$, obtida pela proporção de cada fase, Brindley indicou que, além do tamanho da partícula, a diferença $\mu_i - \bar{\mu}$ desempenha papel decisivo na absorção e construiu uma tabela (Apêndice I) com o produto deste contraste pelo raio médio da partícula, \bar{R} , considerada esférica, embora ele próprio tenha considerado que não é fácil encontrar apenas partículas esféricas em um material.

O artigo de Taylor e Matulius (1991) baseado na teoria descrita por Brindley (1945) fornece o procedimento para corrigir a análise quantitativa de fase realizada com o método de Rietveld a partir da proporção de cada fase w_i .

$$w_i = \frac{S_i M_i V_i}{\sum_j (S_j M_j V_j / \tau_j) \tau_i} \quad (3.4)$$

onde τ_i é o fator de absorção para a fase t obtido da tabela de Brindley.

$$\tau_t = \frac{1}{A_t} \int_0^{A_t} e^{[(\mu_t - \bar{\mu})x]} dA_t \quad (3.5)$$

onde:

A_t é o volume médio das partículas da fase t .

$\bar{\mu}$ é o coeficiente de absorção linear médio das fases presentes.

Surgiram na literatura outros modelos para avaliar a micro-absorção considerando não só a forma esférica, mas também a forma de poliedro para representar a partícula.

O modelo estocástico de germe e grão proposto por Hermann e Ermrich (Hermann, 1991) é utilizado para descrever a estrutura do volume de espalhamento de regiões (fase t).

O modelo é construído em duas etapas. Na primeira etapa um campo aleatório de germes é gerado e na segunda os grãos são colocados em cada germe.

Trabalhos mais recentes aplicaram este modelo utilizando um poliedro aleatório como grão para os poros para material com várias fases (Collazo *et al.*, 1997). Os modelos de estrutura de germe e de grão mais conhecidos são respectivamente o modelo de estrutura de germe Booleano composto pelo poliedro de Poisson.

Hermann e Ermrich mostraram que o raio X refletido simetricamente por uma superfície plana não depende apenas da diferença (contraste de absorção) $(\mu_i - \bar{\mu})$ e do comprimento médio \bar{R} da corda, mas também da forma da partícula espalhada. E concluíram que a absorção causada por uma disposição aleatória de partículas em um arranjo aleatório é notadamente realçada com a dispersão e irregularidade das partículas (Hermann, 1991).

Em 1993, Pitschke *et al.* (Paiva-Santos, 2004) apresentaram um procedimento para a correção do percentual de massa da fase e mostrou que problemas de micro-absorção podem causar erros de até 20% no percentual de massa das fases, em algumas situações onde o contraste no coeficiente de absorção linear das fases presentes é alto.

Pitschke *et al.* (1996) determinam que o erro decorrente da micro-absorção é da ordem de $(\mu_i; \mu_i \bar{R}_i)$.

Surge um problema prático, pois para aplicar os métodos de correção de micro-absorção propostos por esses trabalhos são necessários o conhecimento da forma, tamanho e coeficiente de absorção de cada fase, fazendo com que correção se torne praticamente inviável.

Paiva-Santos (2004) sugere uma forma interativa que inicialmente se calcula um valor aproximado para a micro-absorção τ com os resultados do refinamento sem esta correção utilizando logo em seguida para um novo cálculo de proporção de fases.

O programa computacional TOPAS (Bruker AXS GmbH, Alemanha) apresenta a possibilidade de correção considerando a partícula com a forma esférica conforme Brindley.

Outro grande problema, avaliado por esta tese, é o erro que se comete quando se usa uma correção desnecessária para a micro-absorção. Este erro foi cometido por alguns participantes do *Round-robin in Quantitative Phase Analysis* promovido pela *International Union of Crystallography (IUCr) Commission on Powder Diffraction (CPD)* (Madsen *et al.*, 2001).

3.2.3.

Preparação da amostra

Os fatores relacionados à preparação da amostra são intrinsecamente relacionados com o tamanho da partícula de pó, principalmente para pós muito grosseiros. Por outro lado, os materiais submetidos a uma moagem excessiva podem causar alargamento dos picos (grãos muito pequenos, deformações e efeitos de moagem anisotrópicos) e produção de pequenas quantidades de material amorfo na superfície.

O método de preparação da amostra também é fundamental. Talvez o mais importante a se considerar seja espessura da camada da amostra, desta forma nesta tese foram testados o efeito do tipo de porta amostras e o efeito do operador na preparação da amostra de pó no porta-amostra para a leitura no difratômetro.

3.2.3.1

Espessura da amostra

Os parâmetros importantes no cálculo da espessura são o comprimento da trajetória e o coeficiente de absorção linear, μ . A espessura mínima necessária varia com o ângulo de difração, e depende da densidade da amostra e da radiação utilizada. Esta relação é dada pela equação (2.12).

A equação (2.12) pode ser reescrita para uma onda difratada:

$$I / I_0 = 1 - e^{-2\mu\omega \cos\sec\theta} \quad (3.6)$$

onde θ é o ângulo de Bragg. Através desta relação pode se calcular a porcentagem da intensidade difratada para qualquer ângulo de incidência em uma amostra de espessura ω .

Neste trabalho, para garantir a espessura mínima (Klug e Alexander, 1974) utilizou-se um suporte de amostra padrão circular com 2mm de profundidade contendo uma abertura circular onde o pó é colocado.

3.2.3.2. Inclinação e superfície plana da amostra

A inclinação da amostra modifica a relação angular 2:1 entre a fenda de recepção e a superfície da amostra e causa erros nas intensidades e alargamento de picos (Fancio, 1999).

Pode-se observar na Figura 2.1 que a superfície plana da amostra forma uma tangente com o círculo do foco G do goniômetro podendo ocasionar para baixo ângulo um alargamento assimétrico do perfil do pico.

O erro sistemático devido à superfície plana da amostra é (Bish *et al.*, 1989):

$$\Delta_{2\theta} = -\frac{1}{6\alpha_A^2 \cot \theta} \quad (3.7)$$

onde α_A é a abertura angular da fenda de divergência. Este erro é corrigido no *TOPAS*.

3.2.3.3. Porosidade e rugosidade superficial da amostra

O ideal é que a amostra a ser utilizada em experimentos de difração não contenha irregularidades, de modo que todo o feixe incidente intercepte a superfície formando ângulos iguais entre a radiação incidente e radiação espalhada.

Na prática a amostra de material contém pequenas irregularidades. O efeito destas irregularidades reduz a intensidade espalhada para todos os ângulos de espalhamento.

3.2.3.3.1. Porosidade da amostra

O erro causado pela porosidade da amostra ocorre porque os fótons incidentes de raios X penetram muitas camadas abaixo da superfície da amostra a ser analisada,

fazendo com que a superfície média de difração se situe um pouco abaixo da superfície física da amostra.

Para materiais orgânicos e outros materiais com baixa absorção, os coeficientes de absorção linear são pequenos e o efeito de porosidade da amostra pode levar a erros de até um décimo de grau (Bish *et al*, 1989).

Estudos dos desvios decorrentes de uma geometria ideal para a medição da difração de raios X têm sido realizados centralizando a porosidade (transparência) da amostra.

Borie, 1981, cita o trabalho de Wolff (1947), como o primeiro trabalho a dar um tratamento teórico as conseqüências das flutuações da amostra na absorção devido a granulometria para um caminho fixado, estudo este generalizado por Harrison e Paskin (1964).

O autor *op.cite* cita o trabalho de Woff (1956) que mede a fluorescência como função do ângulo de espalhamento de espécies de diferentes granulometria e os trabalhos de Trucano e Batterman (1970), que compara o espalhamento de material amorfo, vidro, com outras espécies de sólidos.

Suortti (1972) estima o efeito da porosidade para pós de diferentes materiais como uma função da fração de volume dos poros, relacionando também este efeito com o efeito da rugosidade da superfície da amostra.

3.2.3.3.2. Rugosidade da superfície da amostra

O efeito da rugosidade de superfície é um efeito de absorção específico que reduz a intensidade mais em ângulos baixos do que em ângulos altos.

Há uma grande influência da rugosidade superficial da amostra sobre os parâmetros isotrópicos em refinamentos de Rietveld (Pitschke *et al.*, 1996). É possível observar que quanto mais altos os valores dos parâmetros isotrópicos menores serão as intensidades a alto ângulo e quanto mais alta a rugosidade superficial, mais baixas serão as intensidades a baixo ângulo e vice-versa (Gualtieri, 1999; Paiva-Santos, 2004).

Assim vários autores procuram resolver o problema de rugosidade. Borie, 1981 propôs uma função periódica para representar o efeito da rugosidade da superfície de

difração. Pitschke *et al.* (1993) fizeram uma análise teórica de tamanho, forma esperada de partículas e da dependência da granulidade com a absorção:

$$R_s = P_0 + c [(\tau_{RS}/ \text{sen}\theta) - (\tau/\text{sen}\theta)^2] \quad (3.8)$$

onde:

P_0 e C são parâmetros característicos da amostra.

τ_{RS} é o parâmetro de rugosidade da superfície.

Com o parâmetro τ_{RS} a ser determinado por microscopia pelo método de focagem seqüencial ou por métodos de absorção de raios X.

Paiva-Santos (2004) incorpora a expressão (3.8) a equação (2.2) para o cálculo das intensidades, considerando que as partículas de todas as fases estão aleatoriamente distribuídas, de modo que a rugosidade superficial deve ser tratada como característica da amostra e não da fase, ficando R_s fora os somatórios:

$$y_{ci} = R_s \sum_t S_r \sum_k L_{pk} |F_k|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + y_{bi} \quad (3.9)$$

3.2.3.4. Orientação preferencial

A orientação preferencial foi vista na seção 2.2.3.6 e ocorre quando os cristalitos presentes em uma amostra tendem a estar orientado mais em uma direção (ou conjunto de direções) do que em outras. Efeito comum aos compostos tabulares, fibrosos ou laminados (filossilicatos) que altera as intensidades relativas das reflexões (Gobbo,2003).

A correção da orientação preferencial incorporada à versão do programa *TOPAS*, utilizada nesta tese, é uma correção obtida por Dollase (1986). Outra correção utilizada por este programa computacional se baseia na expansão harmônica obtida por Järvinen (1993) *in* Bruker (2002).

Segundo Fancio (1999), os trabalhos da literatura mostram que a correção da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar esse efeito durante a preparação da amostra.

3.2.3.5 Homogeneização

Outro fator de grande importância na preparação da amostra refere-se à homogeneização. A homogeneização tem que ser feita de modo que cada fase tenha representatividade efetiva na amostra.

3.2.4 Ajuste: avaliação das incertezas relacionadas aos resultados das análises

Madsen *et al.* (2001) utilizam dois tipos de estimativas, obtidas com a análise quantitativa de fase a partir da estimativa de medição fornecida pelo método de Rietveld, para relacionar o erro, denominado por eles de erro sistemático, com o *valor verdadeiro convencional*, w_{nt} , a partir da seguinte expressão:

$$\Delta w_t = \hat{w}_t - w_{nt} \quad (3.10)$$

e para calcular o erro “sistemático” relativo como:

$$\hat{r}_t = \frac{100\Delta w_t}{w_{nt}} \quad (3.11)$$

No entanto, há impropriedades tanto no vocabulário, o que, aliás, é muito comum na literatura da área, como na obtenção do *valor verdadeiro convencional*, w_{nt} , empregado, uma vez que para obtê-lo, os autores utilizaram uma única preparação do padrão ternário, a qual consistiu de uma única pesagem para cada nível de composição da mistura das três fases. Para a homogeneização utilizaram filtragem e secagem, processos onde há perda de material.

Para calcular os erros inerentes aos diferentes níveis de cada fase, Madsen *et al.* op cit, utilizam a estatística $KL(w_{nt}, w_t)$, baseada na distância de Kullback-Leibler (Aarabi, 2004; Johnson e Sinanovic, 2001):

$$D[f(x), g(x)] = \int f(x) \log \left(\frac{f(x)}{g(x)} \right) dx \quad (3.12)$$

onde:

$f(x)$ é a função densidade de probabilidade dos *valores verdadeiros convencionais* no domínio do experimento;

$g(x)$ é a função densidade de probabilidade dos valores obtidos no domínio do experimento.

$$KL(w_{nt}, w_t) = 0,01 \times w_{nt} \times \ln \left(\frac{w_{nt}}{w_t} \right) \quad (3.13)$$

Para cada amostra:

$$KL_T(w_{nt}, w_t) = \sum_{t=1}^3 |D(w_{nt}, w_t)| \quad (3.14)$$

A função (3.12) é notadamente uma função contínua não simétrica e serve para amortizar grandes com $g(x)$ uma função conhecida.

A justificativa dos autores para o uso desta métrica foi de tornar relativo o erro a diferentes níveis, mas isso já acontece com a definição aceita pelo vocabulário internacional de metrologia e o que se quer é que a distribuição dos erros seja simétrica, que se aproxime de uma distribuição Normal e que permita a construção de intervalos de confiança.

Em outro trabalho, Toraya *et al.* (1999) compara os erros da análise quantitativa de fase pelos métodos de Rietveld e da Intensidade Integrada Normalizada (MNI). O autor considera um sistema de duas fases, observa o comportamento parabólico dos erros em diferentes níveis para cada fase e estima o erro de quantificação da fase w_t em função da estimativa do erro do fator de escala S_R ,

$$\hat{\sigma}(w_t) = \hat{w}_t (1 - \hat{w}_t) \hat{S}_R \quad (3.15)$$

como $w_1 + w_2 = 1$, os erros aleatórios das fases são iguais, $\hat{\sigma}(w_1) = \hat{\sigma}(w_2)$ e os erros sistemáticos são dados por $\Delta w_1 = -\Delta w_2$.

A estimativa dos erros do fator de escala em função das variâncias e dos erros sistemáticos do fator de escala a partir é dada por (Toraya, 1986, 2000):

$$\hat{S}_R \cong \left[\frac{\sigma^2(S_1)}{S_1^2} + \frac{\sigma^2(S_2)}{S_2^2} + \left(\frac{\Delta S_1}{S_1} - \frac{\Delta S_2}{S_2} \right)^2 + \varepsilon \right]^{1/2} \quad (3.16)$$

onde ε o desvio da unidade, decorrente de uma pequena diferença de densidade entre uma fase e outra.

Utilizando (3.15) e (3.16) Toraya (1986, 2000) obteve a estimativa do erro na fração de massa m em função dos fatores de escala e dos erros sistemáticos do fator de escala a partir da lei de propagação do erro para um sistema de M fases:

$$\hat{\sigma}(w_m) = w_m \left[\left(\sum_{t \neq m}^M w_t \right)^2 \frac{\sigma^2(S_m)}{S_m^2} + \sum_{t \neq m}^M w_t^2 \frac{\sigma^2(S_t)}{S_t^2} + \left(\sum_{t \neq m}^M w_t \frac{\Delta S_m}{S_m} - \sum_{t \neq m}^M w_t \frac{\Delta S_t}{S_t} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.17. a)$$

Pode-se observar que a equação (3.17a) superestima o erro decorrente da quantificação de fase por colocar dentro do radical os erros sistemáticos da medição, sem os erros sistemáticos torna-se esta equação (Gilmore *et al.*, 2004):

$$\hat{\sigma}(w_m) = w_m \left[\left(\sum_{t \neq m}^M w_t \right)^2 \frac{\sigma^2(S_m)}{S_m^2} + \sum_{t \neq m}^M w_t^2 \frac{\sigma^2(S_t)}{S_t^2} \right]^{1/2} \quad (3.17. b)$$

De modo geral, o indicador de exatidão mais utilizado no refinamento de Rietveld é a estimativa do desvio-padrão do j -ésimo parâmetro dada pela equação (2.25):

$$\hat{\sigma}_j = \sqrt{\frac{M_{jj}^{-1} \sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{n - p}} \quad (2.25)$$

Esta estimativa pode ser considerada com uma mínima estimativa da incerteza do parâmetro, refletindo apenas a incerteza do parâmetro obtida pelo método, pois considera apenas os erros matemáticos de ajuste (refinamento) do difratograma, desconsiderando todos os erros experimentais até a obtenção desse difratograma.

Zhang *et al.* (1996) mostraram que quando a função ajustada não é analítica, como é o difratograma resultante de um modelo de difração de raios X, os parâmetros não são independentes, isto é, estão correlacionados. Estes autores utilizaram a estimação de máxima verossimilhança e obtiveram a incerteza em cada parâmetro por um método iterativo.

