

## 4 ESTÁGIO I: PROJETO PILOTO

### 4.1. Introdução

As técnicas de planejamento e análise de experimentos são fundamentais para assegurar a qualidade, comprovar a eficiência e demonstrar a exatidão dos resultados das medições (Freitas, 2003). Uma revisão da utilização das principais técnicas de planejamento e análise de experimentos pode ser encontrada em Galdamez e Carpinetti (2004).

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. Cada um dos três estudos seguiu as seguintes etapas:

1. seleção de fatores e seus níveis;
2. definição do projeto apropriado;
3. promoção das experiências;
4. análise dos resultados estatisticamente;
5. interpretação dos efeitos;
6. recomendação de possíveis melhorias, por exemplo através da definição de procedimentos apropriados para o método analítico.

A seleção dos fatores e níveis foi baseada na experiência dos analistas do Laboratório de Difração de Raios X.

Os planejamentos fatoriais são muito úteis em investigações preliminares, quando se quer saber se determinados fatores têm ou não influência sobre as respostas (Barros et al., 2001). O número de níveis correspondentes é tradicionalmente dois (Nijhuis et al., 2001), já que a seleção de mais de dois níveis aumenta muito o número de experimentos.

Para o Estudo N<sup>o</sup> 1 foi utilizado o planejamento fatorial  $2^3$ .

Para o Estudo N<sup>o</sup> 2 foi utilizado o planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central. Neste tipo de planejamento há o acréscimo de um ponto de experimentação no nível intermediário aos níveis (Montgomery, 1996).

A avaliação das respostas dos experimentos desses dois estudos foi feita por Análise de Variância (*Analysis of variance* - ANOVA) que permite detectar diferenças significativas entre as respostas experimentais (seção 5.7).

O Estudo Nº 3 baseou-se na experiência acumulada do técnico responsável pelo laboratório.

#### **4.2. Características do equipamento para leitura**

As amostras foram lidas no difratômetro D5000, da Siemens do Laboratório de Difração de Raios X, do Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, com as seguintes especificações:

- Tensão e corrente: 40kV; 30mA
- Geometria: Bragg-Brentano
- Comprimento de onda( $\lambda$ ): CuK $\alpha$  - monocromador: grafite
- Fenda de espalhamento: 0,6°
- Fenda antiespalhamento: 0,6°
- Fenda de resolução: 0,2mm

#### **4.3. Estudo Nº 1**

**Influência do modo de preparação da amostra e grau de polinômio de Tchebycheff para ajuste da radiação de fundo no fator de escala do CaCO<sub>3</sub>.**

##### **4.3.1. Objetivo**

Este estudo foi feito inicialmente para avaliar o modo de preparação utilizando diferentes operadores e porta-amostra, e o grau do polinômio de Tchebycheff para ajustar a radiação de fundo, no fator da amostra de escala do CaCO<sub>3</sub>.

##### **4.3.2 Materiais e métodos**

A amostra foi obtida pela pesagem em uma balança analítica modelo Bel Engineering Mark 210 A (Capacidade: 100mg a 210g; divisão: 0,0001g; tara: 210g;

reprodutibilidade: 0,1 mg e linearidade:  $\pm 0,3\text{mg}$  de  $\text{CaCO}_3$  (Imerys do Brasil Comércio de Extração de Minérios Ltda) perfazendo 0,5g.

Para leitura no difratômetro, as amostras foram preparadas de dois modos comuns à rotina do Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia.

Esses modos de preparação tiveram o intuito de minimizar o efeito da orientação preferencial e tentar garantir a passagem dos feixes primários por toda a amostra de pó.

No primeiro, a amostra foi espalhada em um porta-amostra raso, devido à presença de um monocristal, com adição de álcool isopropílico.

No segundo, o material foi espalhado em um porta-amostra de 2 mm de profundidade de acordo com o procedimento de Klug e Alexander (1974).

As amostras foram lidas no difratômetro com as seguintes condições de difração:

- Passo:  $0,05^\circ (2\theta)$
- Tempo: 2s
- Faixa angular:  $10-90^\circ (2\theta)$

Após a leitura, os difratogramas foram refinados pelo programa computacional *TOPAS* utilizando polinômios de Tchebycheff de terceiro e de quinto grau para o ajuste da radiação de fundo.

A variável resposta considerada foi o fator de escala obtido pelo refinamento do  $\text{CaCO}_3$ .

### 4.3.3. Modelo estatístico

Foi utilizado o modelo fatorial  $2^3$  em duplicata para estudar o efeito de três fatores (modo de preparação: operador, porta-amostra e grau do polinômio) no fator de escala do  $\text{CaCO}_3$  distribuídos nos seguintes níveis do Quadro 4.1.

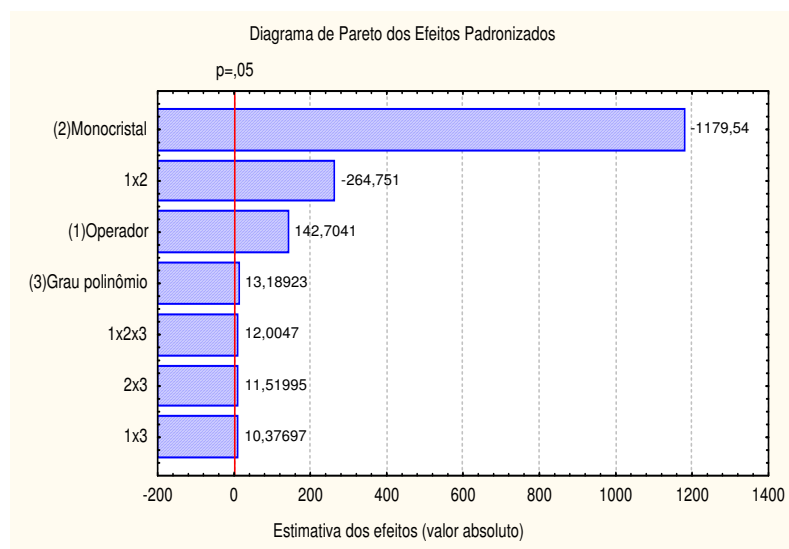
**Quadro 4.1.** Fatores e níveis do experimento

Fator		Níveis	
		-1	+1
<b>O<sub>i</sub></b>	Operador	1	2
<b>M<sub>j</sub></b>	Modo de preparação	Sem monocristal	Com monocristal
<b>G<sub>k</sub></b>	Grau do Polinômio	3	5

#### 4.3.4. Resultado e discussão

O modo de preparação da amostra é fundamental. O mais importante a se considerar é a espessura da camada da amostra, que está relacionada com o comprimento da trajetória dos raios X e o coeficiente de absorção linear,  $\mu$ , do material. A espessura mínima necessária varia com o ângulo de difração, e depende da densidade da amostra e da radiação utilizada (Borie, 1981; Paiva-Santos, 2004). Tanto é que as amostras preparadas com álcool apresentaram um menor fator de escala decorrente, provavelmente, da menor quantidade de material.

Pode-se observar nas figuras 4.1 e 4.2 que todos os fatores e suas interações foram considerados significativos considerando  $\alpha=5\%$ .



**Figura 4.1.** Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados.

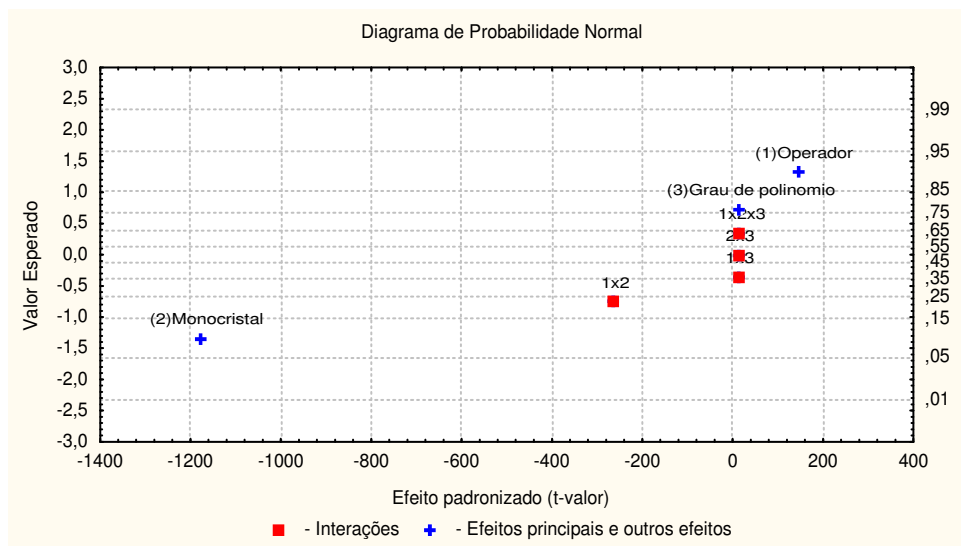


Figura 4.2. Diagrama de probabilidade normal dos efeitos padronizados.

## Estudo Nº 2

**Influência do tempo de contagem, tamanho do passo e grau de polinômio de Tchebycheff para ajuste da radiação de fundo no fator de escala.**

### 4.4.1. Objetivo

Este estudo foi feito inicialmente para avaliar o tempo de contagem, tamanho do passo e grau do polinômio para ajustar a radiação de fundo, no fator da amostra de escala do  $\text{CaCO}_3$  e do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Além disso, a influência destas variáveis foi avaliada a partir da capacidade de detecção de material amorfo utilizando a análise *ab initio* considerando como padrão interno  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (seção 2.2.7.2).

### 4.4.2 Materiais e métodos

O material para condução deste estudo foi composto das seguintes fases (Tabela A3 no Anexo A) em duplicatas de:

- $\text{CaCO}_3$  - Imerys do Brasil Comércio de Extração de Minérios Ltda;
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  - PerkinElmer padrão interno;

SiO<sub>2</sub> (vítreo) - padrão preparado para a condução desses estudos.

As três fases foram pesadas individualmente em uma balança analítica Modelo Bel Engineering Mark 210 A (Capacidade: 100mg a 210g; divisão: 0,0001g; tara: 210g; reprodutibilidade: 0,1 mg e linearidade: ±0,3mg) e depois homogeneizadas de duas maneiras, “A” e “B”.

A maneira de homogeneização A refere-se à homogeneização manual das três fases com utilização apenas de uma espátula.

Na homogeneização pela maneira B, as fases foram misturadas (Madsen *et al.*, 2001) em um béquer com 20 mL de éter de petróleo colocado em um agitador magnético por 30 minutos. Em seguida, o béquer foi levado à estufa e lá permaneceu por 30 minutos para evaporação do solvente.

Este estudo considerou o primeiro método de preparação da amostra no porta-amostra testado no Estudo N<sup>o</sup> 1 e as amostras foram lidas no difratômetro com as seguintes condições de difração:

- Passos: 0,025 e 0,05° (2θ)
- Tempo: 2s, 4s e 8s
- Faixa angular: 10-90° (2θ)

Após a leitura, os difratogramas foram refinados pelo programa computacional *TOPAS* utilizando polinômios de Tchebycheff de terceiro e de quinto grau para o ajuste da radiação de fundo. As variáveis-resposta consideradas foram os fatores de escala resultantes do refinamento do CaCO<sub>3</sub> e do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A quantificação das fases, através do percentual de massa, foi feita utilizando a equação 2.8 e, para o material amorfo, utilizando a equação 2.26. O resultado do refinamento pelo *TOPAS* bem com a quantificação de SiO<sub>2</sub> podem ser vistos na Tabela A1 do Anexo A.

#### 4.4.3.

##### **Modelo estatístico**

Para os modos de homogeneização A e B foi utilizado o modelo fatorial 2<sup>3</sup> com ponto aproximadamente central com três fatores (tempo de contagem, tamanho do passo e grau do polinômio) distribuídos nos seguintes níveis do Quadro 4.2.

**Quadro 4.2.** Fatores e níveis do experimento.

	Fator	Níveis		
		-1	1	-0,333
T <sub>j</sub>	Tempo	2	8	4
P <sub>k</sub>	Passo	0,025	0,05	
G <sub>l</sub>	Grau do Polinômio	3	5	

#### 4.4.4. Resultado e discussão

A Tabela 4.1 a seguir exibe a média de quantificação de material amorfo com o tempo e o tamanho do passo na varredura. De modo geral, pode-se observar nesta tabela que utilizando o modo B de homogeneização houve uma melhora na detecção de material amorfo.

**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.**

Tempo de varredura (s)	Passo ( $^{\circ}2\theta$ )	Tempo (h)	Homogeneização			
			A	R <sub>wp</sub>	B	R <sub>wp</sub>
2	0,025	02:02	15,502	32,894	10,479	32,510
2	0,5	01:02	6,868	32,490	6,362	33,030
4	0,025	04:04	18,689	23,585	15,899	22,480
4	0,5	02:04	19,373	22,630	9,791	22,235
8	0,025	08:08	20,031	16,210	7,892	16,855
8	0,5	04:08	19,025	15,930	4,861	16,370

Para as amostras com modo A de homogeneização, o tempo de contagem e o tamanho do passo foram considerados significativos tanto para o fator de escala do CaCO<sub>3</sub> como para o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tabelas A4a e A4b no Anexo A).

Para as amostras homogeneizadas pelo modo B, o tempo de contagem e o tamanho do passo foram considerados significativos para o fator de escala do CaCO<sub>3</sub>

enquanto que para o fator de escala do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apenas o tempo de contagem foi significativo (nas tabelas 4.2.a e 4.2.b).

Ainda considerando o modo B de homogeneização, para ambas as fases, o grau do polinômio de Tchebycheff também não foi significativo embora o melhor ajuste seja com o polinômio de grau cinco. (Tabela A3 no Anexo A).

**Tabela 4.2a. Análise de variância para o fator de escala do  $\text{CaCO}_3$  para amostra homogeneizada pelo método B.**

Causa de variação	SQ	GL	QM	F	p
(1)Tempo	$5,799 \times 10^{-8}$	1	$5,799 \times 10^{-8}$	75596,072	0,000
(2)Passo	$9,966 \times 10^{-12}$	1	$9,966 \times 10^{-12}$	12,991	0,023
(3)GP	$2,843 \times 10^{-13}$	1	$2,843 \times 10^{-13}$	0,371	0,576
1 x 2	$6,195 \times 10^{-12}$	1	$6,195 \times 10^{-12}$	8,076	0,047
1 x 3	$2,095 \times 10^{-13}$	1	$2,095 \times 10^{-13}$	0,273	0,629
2 x 3	$7,080 \times 10^{-14}$	1	$7,080 \times 10^{-14}$	0,092	0,776
1x2x3	$6,524 \times 10^{-13}$	1	$6,524 \times 10^{-13}$	0,850	0,409
Resíduo	$3,069 \times 10^{-12}$	4	$7,671 \times 10^{-13}$		
Total	$5,801 \times 10^{-8}$	11			

**Tabela 4.2.b Análise de variância para o fator de escala do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para amostra homogeneizada pelo método B.**

Causa de variação	SQ	GL	QM	F	p
(1)Tempo	$8,056 \times 10^{-9}$	1	$8,056 \times 10^{-9}$	1489,639	0,000
(2)Passo	$2,828 \times 10^{-11}$	1	$2,828 \times 10^{-11}$	5,230	0,084
(3)GP	$1,060 \times 10^{-14}$	1	$1,060 \times 10^{-14}$	0,002	0,967
1 x 2	$3,784 \times 10^{-12}$	1	$3,784 \times 10^{-12}$	0,700	0,450
1 x 3	$2,546 \times 10^{-14}$	1	$2,546 \times 10^{-14}$	0,005	0,949
2 x 3	$1,228 \times 10^{-14}$	1	$1,228 \times 10^{-14}$	0,002	0,964
1x2x3	$2,890 \times 10^{-16}$	1	$2,890 \times 10^{-16}$	0,000	0,995
Resíduo	$2,163 \times 10^{-11}$	4	$5,408 \times 10^{-12}$		
Total	$8,107 \times 10^{-9}$	11			



## 4.5. Estudo N°3

### Influência da umidade no fator de escala

#### 4.5.1 Objetivo

Este estudo foi conduzido para avaliar as condições ambientais na console do difratômetro considerando dois métodos de preparação e utilizando-se de dois operadores.

#### 4.5.2 Materiais e métodos

O material para condução deste estudo foi composto pelas seguintes fases (Tabela A5 no Anexo A):

- $\text{CaCO}_3$  - Imerys do Brasil Comércio de Extração de Minérios Ltda;
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Perkin Elmer padrão interno;
- $\text{SiO}_2$  (vítreo) - padrão preparado para a condução desses estudos.

Foram feitas três medições de cada fase individualmente em uma balança analítica Modelo Bel Engineering Mark 210 A (Capacidade: 100mg a 210g; divisão: 0,0001g; tara: 210g; reprodutibilidade: 0,1 mg e linearidade:  $\pm 0,3\text{mg}$ ) as quais foram misturadas utilizando o método de homogeneização B, descrito no Estudo N°2 (Tabela A5 no Anexo A).

O material foi mantido em um recipiente limpo de plástico e colocado em um dessecador com sílica Gel<sup>®</sup>. Foram utilizados os dois modos de preparação da amostra descritos no Estudo N°1. Para o primeiro modo de preparação substituiu-se o álcool isopropílico comercial por um de maior pureza – PA - (Merck Uvasol<sup>®</sup> - 100993).

Foram preparadas para leitura por dois operadores as seguintes amostras:

- **Operador 1:**
  - $A_{10}$ : primeiro modo de preparação da amostra no porta-amostra.
  - $B_{10}$ : segundo modo de preparação da amostra no porta-amostra.
  - $B_{11}$ : amostra similar a  $B_{10}$  utilizando o segundo modo de preparação da amostra no porta-amostra
  - $B'_{11}$ : amostra  $B_{11}$  lida no difratômetro 4 horas depois.
- **Operador 2:**

**A<sub>20</sub>**: primeiro modo de preparação da amostra no porta-amostra.

**B<sub>20</sub>**: segundo modo de preparação da amostra no porta-amostra.

Os dados foram obtidos do mesmo difratômetro D5000 com as características descritas anteriormente, umidade relativa mínima e máxima obtidas durante a varredura e

- Passo: 0,05° (2θ)
- Tempo: 8s
- Faixa angular: 10-90° (2θ)

Na varredura das amostras B<sub>11</sub> e B'<sub>11</sub> foi colocado um aparelho desumidificador (MACLAM) dentro da console do equipamento para controlar a umidade em 44%. A Tabela 4.4 resume as características das amostras, os fatores de escala do CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e percentual de material amorfo fornecido pelo refinamento utilizando o TOPAS.

As variáveis-resposta foram os fatores de escala do CaCO<sub>3</sub> e do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> refinados com o ajuste do grau de polinômio cinco para a radiação de fundo.

#### 4.5.4 Resultados e discussão

Observou-se que com as amostras preparadas com álcool a detecção da fase amorfa não foi satisfatória, pois de 5,000% de SiO<sub>2</sub> utilizando 10% de padrão interno colocado na amostra, os cálculos com o resultado do refinamento forneceram 20,409% e 12,674%.

Tabela 4.3. **Características das amostras, umidade dentro do difratômetro e parâmetros de refinamento fornecido pelo TOPAS.**

Amostra	Operador	Fator de escala (S)		w <sub>SiO<sub>2</sub></sub> Amorfo	Rwp	Gof	Umidade%	
		CaCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				Mínima	Máxima
A <sub>10</sub>	1	1,787×10 <sup>-4</sup>	3,554×10 <sup>-5</sup>	20,409	18,725	1,190	62,500	63,500
A <sub>20</sub>	2	2,263×10 <sup>-4</sup>	4,099×10 <sup>-5</sup>	12,674	17,805	1,165	62,000	65,500
B <sub>10</sub>	1	2,506×10 <sup>-4</sup>	4,834×10 <sup>-5</sup>	17,973	15,665	1,095	60,000	62,000
B <sub>20</sub>	2	2,517×10 <sup>-4</sup>	4,317×10 <sup>-5</sup>	7,716	16,730	1,170	65,000	67,000
B <sub>11</sub>	1	2,433×10 <sup>-4</sup>	3,933×10 <sup>-5</sup>	2,144	17,250	1,175	44,000	44,000
B' <sub>11</sub>	1	2,397×10 <sup>-4</sup>	4,353×10 <sup>-5</sup>	12,837	16,420	1,115	44,000	44,000

Diante desse fato repetiu-se o experimento com o método tradicional, com apenas um operador e colocando um desumidificador em 44% na console do equipamento.

Pôde-se observar, através da comparação dos fatores de escala do CaCO<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das amostras B<sub>10</sub> e B<sub>20</sub> com B<sub>11</sub>, que ambos sofreram uma redução, pouco evidente para

o  $\text{CaCO}_3$  e mais acentuada para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (padrão interno), implicando na diminuição da estimativa do percentual de material amorfo.

Foi repetida a varredura da amostra  $B_{11}$  quatro horas depois. Esta amostra foi denominada amostra  $B'_{11}$ . Observou-se uma pequena diminuição no fator de escala do  $\text{CaCO}_3$  e um aumento no fator de escala do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Acredita-se que a diminuição no fator de escala do  $\text{CaCO}_3$  foi devida à absorção de umidade pela amostra. E efetuou-se o seguinte procedimento:

A amostra foi exposta à atmosfera saturada de umidade (100 % umidade relativa) durante 24 horas; esta condição foi obtida em um dessecador no qual se substituiu o material dessecante por água.

A amostra foi colocada em uma balança de secagem por infravermelho, marca GEHAKA modelo IV 2000 e obtiveram-se valores próximos de 16 % de umidade absorvida pela amostra.

#### **4.6. Considerações finais**

As varreduras mais longas apresentam menores valores de  $R_{wp}$ , ou seja, melhores em termos de ajuste do difratograma ao padrão de difração. Tais varreduras podem estar sujeitas a grandezas de influência (temperatura e umidade) ou até mesmo a instabilidades elétricas ou mecânicas do equipamento, as quais podem aumentar a radiação de fundo em decorrência da presença de material amorfo na amostra.

Diante deste impasse, baseado na metodologia empregada, foi considerado o custo financeiro e operacional e utilizaram-se varreduras não tão longas como o tempo de 4 segundos e o passo de  $0,05^\circ 2\theta$ .

Conforme o método e os padrões utilizados nas diversas análises deste projeto piloto, alguns pontos ficaram definidos; a saber:

1. O porta-amostra adequado para análise é o porta-amostra de 2mm sem a utilização de álcool;
2. O operador é um fator relevante na manipulação da amostra, agindo de forma diferenciada nas fases contidas na amostra.
3. O melhor grau de polinômio para ajuste da radiação de fundo é o grau 5.
4. Homogeneização é um fator relevante na análise quantitativa de fase.

5. O fator umidade é importante nas análises realizadas, embora ainda não esteja totalmente esclarecido o quanto e como essa variável interfere no fator de escala das fases observadas;

Vale ressaltar que os fatores listados acima respondem de forma diferenciada para as diversas fases ou materiais, sendo portanto necessários estudos ulteriores utilizando a metodologia multifatorial, com a qual é possível estudar a resposta de fatores para as fases simultaneamente.

Só então, será possível estabelecer um protocolo de análise específico para os respectivos materiais a serem estudados.