

6 ESTÁGIO III: Análise dos resultados e das implicações da pesquisa

Nas próximas seções serão discutidos os principais resultados desta pesquisa. Em primeiro lugar será apresentada a avaliação da adequabilidade do sistema de medição considerando as três fases do projeto experimental (Al_2O_3 , MgO e NiO).

Em seguida são vistos os indicadores de ajuste do difratograma ao padrão difratométrico bem como os indicadores de ajuste à estrutura da fase.

São apresentadas também a avaliação dos erros relativos dos percentuais obtidos pelo método de Rietveld, em relação aos valores verdadeiros convencionais dos percentuais de massas de cada fase, e suas relações com os fatores de escala necessários ao cálculo da quantificação de fase.

As características da amostra também foram avaliadas, inclusive o efeito da redução do tamanho da partícula. Também foi avaliado o efeito da micro-absorção e concluiu-se que não houve necessidade de correção para este efeito.

Serão vistos também outros efeitos como da contagem estatística e preparação da amostra por outro operador.

6.1. Adequabilidade do sistema de medição

Para avaliar a adequabilidade do sistema de medição, o estudo foi feito utilizando um modelo balanceado de repetitividade e reprodutibilidade a partir da variabilidade de medição de cada fator de escala individualmente.

A repetitividade do sistema para o fator de escala do Al_2O_3 com $d_2=1,693$ (seis amostras com três repetições para cada três grupos), $\bar{\bar{R}} = 7,992 \times 10^{-5}$ e $R_{\bar{\bar{S}}_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 6,679 \times 10^{-5}$ foi quantificada a partir a estimativa de σ_{repe} pela equação (5.1):

$$\hat{\sigma}_{\text{repe}} = \frac{\bar{\bar{R}}}{d_2} \quad (5.1)$$

A largura da faixa que contém 99,730% dos resultados sobre condição de repetitividade, quando o erro de medição segue uma distribuição normal, é

$$6\hat{\sigma}_{\text{repe}} = 2,832 \times 10^{-4}$$

A reprodutibilidade do sistema para os grupos foi quantificada a partir da estimativa de σ_{repro} pela equação (5.3):

$$\hat{\sigma}_{\text{repro}} = \sqrt{\left(\frac{R_{\bar{S}}}{d_2}\right)^2 - \frac{(\hat{\sigma}_{\text{repe}})^2}{nr}} \quad (5.3)$$

Portanto, a reprodutibilidade do instrumento foi quantificada por:

$$6\hat{\sigma}_{\text{repro}} = 2,285 \times 10^{-4}$$

A estimativa da capacidade do sistema de medição dada por R&R foi obtida conforme se segue:

$$R \& R = 6\hat{\sigma}_{\text{med}} = 6\sqrt{(4,720 \times 10^{-5})^2 + (3,808 \times 10^{-5})^2} = 3,639 \times 10^{-4}.$$

Para avaliar a adequação do sistema de medição, comparou-se sua capacidade, expressa pelo índice R&R, com a variabilidade do processo, através da razão (5.6):

$$\%R \& R = 100 \frac{R \& R}{6\hat{\sigma}_{\text{total}}} = 29,704\%$$

$$\hat{\sigma}_{\text{total}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^6 \sum_{k=1}^3 (S_{ijk} - \bar{S})^2}{53}} = 2,042 \times 10^{-4}.$$

Este mesmo estudo foi feito para o MgO e NiO e o resultado do estudo de repetitividade e reprodutibilidade encontra-se na Tabela 6.1 a seguir.

Tabela 6.1 Resultado do estudo de Repetitividade e Reprodutibilidade para o fator de escala das três fases.

Medida de adequabilidade	Fase		
	Al ₂ O ₃	MgO	NiO
$\overline{\overline{R}}$	$7,992 \times 10^{-5}$	$9,450 \times 10^{-4}$	$1,465 \times 10^{-4}$
$R_{\overline{S}}$	$6,679 \times 10^{-5}$	$6,511 \times 10^{-5}$	$2,205 \times 10^{-4}$
$\hat{\sigma}_{\text{repe}}$	$4,720 \times 10^{-5}$	$5,582 \times 10^{-4}$	$8,651 \times 10^{-5}$
$\hat{\sigma}_{\text{repro}}$	$3,808 \times 10^{-5}$	0,000	$1,287 \times 10^{-4}$
$6\hat{\sigma}_{\text{repe}}$	$2,832 \times 10^{-4}$	$3,349 \times 10^{-3}$	$5,190 \times 10^{-4}$
$6\hat{\sigma}_{\text{repro}}$	$2,285 \times 10^{-4}$	0,000	$7,720 \times 10^{-4}$
$\hat{\sigma}_{\text{med}}$	$6,065 \times 10^{-5}$	$5,582 \times 10^{-4}$	$1,550 \times 10^{-4}$
R&R	$3,639 \times 10^{-4}$	$3,349 \times 10^{-3}$	$9,302 \times 10^{-4}$
$\hat{\sigma}_{\text{total}}$	$2,042 \times 10^{-4}$	$1,969 \times 10^{-3}$	$1,287 \times 10^{-3}$
%R&R	29,704	28,351	12,045
Adequabilidade	Adequado	Adequado	Adequado

Para o MgO, o segundo termo dentro da raiz quadrada da equação (5.3), repetida nesta seção, é maior do que o primeiro, de modo que o resultado foi negativo, e foi então acatada a sugestão da ISO, atribuindo ao valor da estimativa da reprodutibilidade e o valor zero.

Os valores obtidos para %R&R estão entre 10 e 30% e foram considerados adequados devido aos fatores como custo financeiro e condições necessárias à aplicação do método que foram previstas do projeto experimental.

Como foi dito no Capítulo 5, a criação dos grupos foi devida à necessidade de explicar a variabilidade intergrupos e intragrupo das amostras. A determinação da estrutura de variação é fundamental em qualquer estudo de quantificação de fases pelo Método de Rietveld; sem ela não é possível estabelecer a estrutura de variância deste processo de medição.

O Grupo A foi o grupo com a mais alta variabilidade do *valor verdadeiro convencional* das massas entre as amostras. O Grupo B foi o grupo com média variabilidade. e o Grupo C foi o grupo com a mais baixa variabilidade entre as amostras.

Será visto a seguir que a variabilidade no fator de escala não pode explicar por si só a variabilidade no percentual de massas e vice-versa, embora a fração de massa w_r das três fases tenha sido calculada diretamente do fator de escala S_r através da equação (2.12):

$$w_t = \frac{S_t(ZMV)_t}{\sum_{j=1}^3 S_j(ZMV)_j} \quad (2.12)$$

A variabilidade do processo apresentou diferente comportamento ao considerar como padrão interno individualmente cada fase, e também diferiu entre os grupos A, B e C. Tal comportamento pode ser observado nas Figuras C1, C2 e C3 do Anexo C, com a diminuição do desvio da média do fator de escala do Al_2O_3 nos grupos, enquanto que para o MgO e para o NiO esta variabilidade se comporta de maneira inversa.

Acredita-se que a menor variabilidade do processo considerando o fator de escala do NiO como padrão interno, 12,045% tenha sido devido ao alto coeficiente de absorção de massa à radiação de cobre e à alta densidade. Esses fatores serão analisados nas seções subseqüentes.

6.2. Indicadores de ajuste R_{wp} , S_{Gof} e R_{Bragg}

A Tabela 6.2, a seguir, exhibe as estimativas M dos indicadores de ajuste do método de Rietveld.

Esses valores se encontraram dentro dos limites aceitáveis conforme visto na seção 2.2.6. É possível observar uma acentuada diferença no indicador de qualidade de ajuste à estrutura R_{Bragg} do Al_2O_3 em relação aos três grupos.

Pode-se observar também nas colunas R_{wp} e S_{Gof} da Tabela 6.2 que não existem diferenças entre os grupos quanto aos indicadores de ajuste do difratograma ao padrão difratométrico pelo método de Rietveld.

Tabela 6.2. Estimativas M de Tukey dos indicadores de ajuste do modelo de Rietveld.

Grupo	R_{Bragg}			R_{wp}	S_{Gof}
	Al_2O_3	MgO	NiO		
A	7,034	2,913	4,090	17,588	1,226
B	4,029	2,306	4,252	17,097	1,246
C	3,785	3,356	4,246	17,073	1,243

6.3. Erros relativos

O diagrama ternário da Figura 6.1 a seguir representa os percentuais de massas das fases obtidas pelo método de Rietveld. Este pode ser comparado com o diagrama ternário proposto pelo projeto experimental, Figura 5.1.

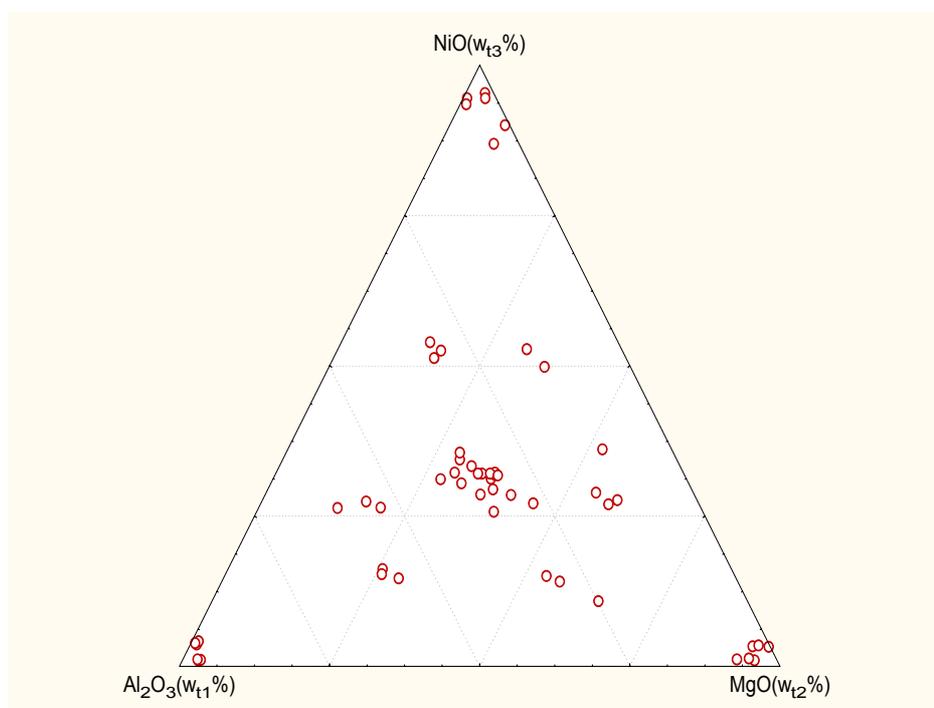


Figura 6.1. Diagrama ternário dos percentuais de massa das fases obtidos pelo método de Rietveld.

A Figura 6.2. exibe os erros relativos dos percentuais de massa das fases para um modelo balanceado composto por 54 amostras, 18 amostras para cada grupo e três replicações. As amostras do Grupo A apresentaram maior variabilidade.

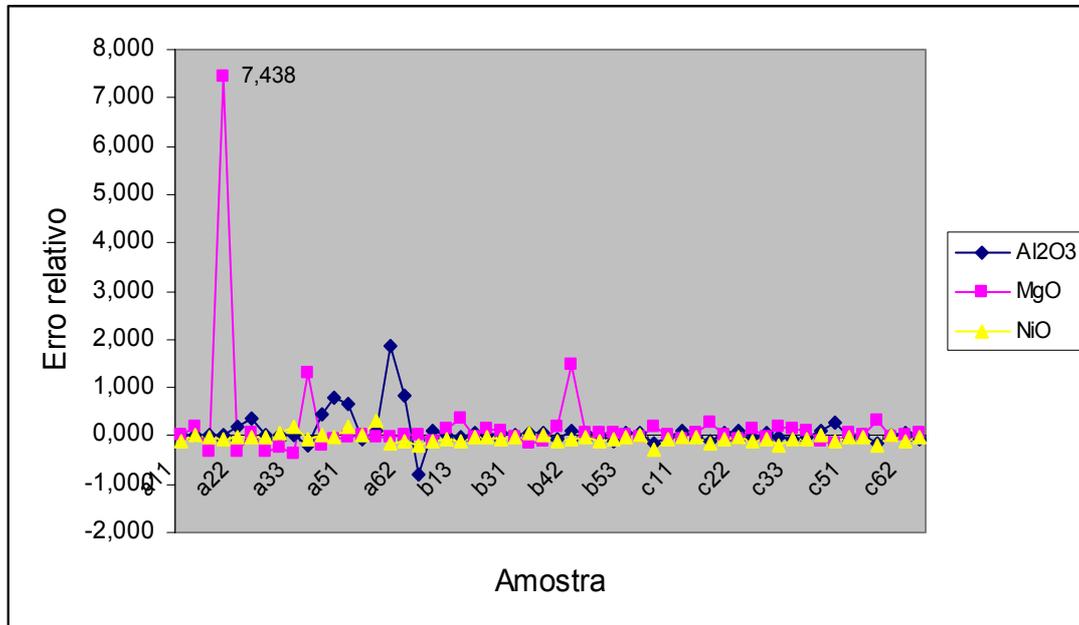


Figura 6.2. Erros relativos das três fases.

A variabilidade do Grupo A decorreu da variabilidade dos erros relativos do Al_2O_3 e MgO inclusive com existência de um dado discrepante, a amostra A21, que tinha o percentual de massa verdadeira convencional 1,050% para o MgO enquanto o estimado pelo *TOPAS* foi 8,860% (Figura 6.3).

O valor discrepante do Grupo B corresponde à amostra B42 com 15,000%, 30,000% e 55,000% de percentuais de massa para Al_2O_3 , MgO e NiO , estimados pelos *TOPAS* como 16,400%, 74,767% e 51,500%.

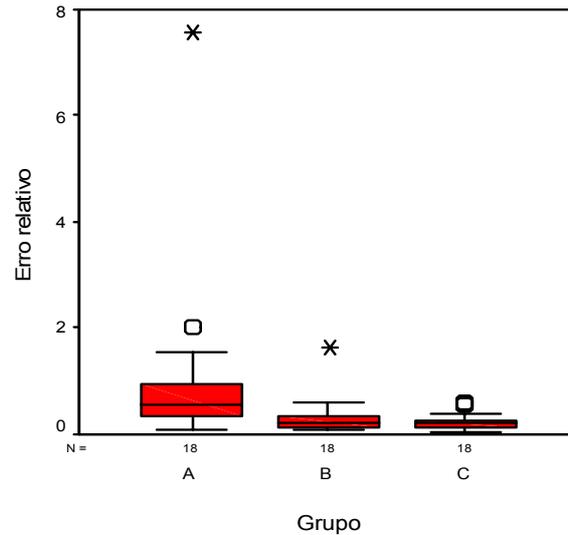


Figura 6.3. Erros relativos por grupo.

O erro relativo de cada amostra foi obtido pela soma dos valores absolutos de cada fase. A Tabela 6.3 exibe as estatísticas dos erros relativos por grupo. A significância dos erros no grupo foi testada pelo teste de Kruskal-Wallis que acusou diferenças significativas dos erros entre os grupos A, B e C ($H=13,144$ e $p=0,001$).

Tabela 6.3. Estatísticas do erro relativo à quantificação de fase.

Grupo	Estimativa M	Mediana	Amplitude interquartilica	$\hat{\sigma}$
A	0,535	0,554	0,605	1,698
B	0,205	0,233	0,230	0,365
C	0,173	0,198	0,184	0,170

$H=13,14$ e $p=0,001$

Pode-se observar na Figura 6.4 a similaridade entre os erros relativos e os erros baseados na distância de Kullback-Leibler.

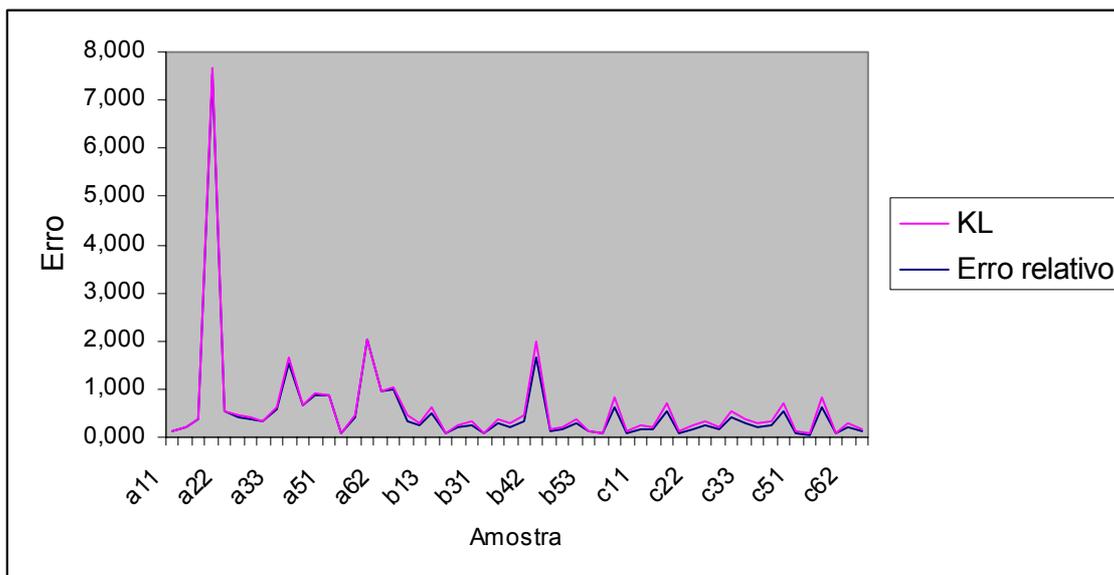


Figura 6.4. Comparação entre o erro relativo e o erro baseado na distância de Kullback-Leibler, KL.

Inicialmente foi feita uma análise da matriz de correlação constituída com os fatores de escalas, absorção (A), erro zero do goniômetro ($\text{Zero } 2\theta$), deslocamento da amostra (Δ), obtidos pelo método e condições ambientais na console do difratômetro no momento da leitura: umidade média ($U\%$) e temperatura média (T) (Tabela 6.4).

Tabela 6.4. Matriz de correlação dos fatores de escala e percentuais de massa das fases obtidos pelo método de Rietveld.

	$S_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	S_{MgO}	S_{NiO}	A	$\text{Zero}_{2\theta}$	Δ	$U\%$	T
$S_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	1,000	-0,340*	-0,235	-0,407*	-0,056	0,014	-0,022	0,089
S_{MgO}	-0,340*	1,000	-0,417*	0,070	0,190	0,087	0,013	-0,249
S_{NiO}	-0,235	-0,417*	1,000	0,776*	-0,118	-0,109	-0,183	-0,143
A	-0,407*	0,070	0,776*	1,000	0,168	0,082	-0,331*	-0,214
$\text{Zero}_{2\theta}$	-0,056	0,190	-0,118	0,168	1,000	0,937*	-0,113	-0,232
Δ	0,014	0,087	-0,109	0,082	0,937*	1,000	-0,083	-0,160
$U\%$	-0,022	0,013	-0,183	-0,331*	-0,113	-0,083	1,000	-0,281*
T	0,089	-0,249	-0,143	-0,214	-0,232	-0,160	-0,281*	1,000

* Correlação significativa.

As estimativas M dos outros parâmetros de refinamento referentes ao erro do goniômetro, à absorção e ao deslocamento da amostra são exibidos na Tabela 6.5 juntamente com a estimativa do desvio-padrão desses parâmetros obtidos por (2.25). Pode-se observar que as maiores variações desses parâmetros foram provenientes das amostras do Grupo A.

Tabela 6.5. Estimativas M de Tukey do erro do goniômetro, absorção e deslocamento e respectivos desvios-padrão fornecidas pelo TOPAS.

Grupo	Zero 2 θ		Absorção (A)		Δ	
	Estimativa	σ	Estimativa	σ	Estimativa	σ
A	0,513	40,721	29,248	44,196	0,551	64,274
B	0,329	39,586	27,245	15,954	0,313	64,299
C	0,213	34,438	26,989	13,820	0,108	57,678

Em seguida foi feita a Análise Fatorial considerando todas as amostras, que resultaram em quatro componentes ou fatores representando 85,718 % da variância total, todos com autovalores maiores do que 1 e cada fator significando um construto de variância do processo de medição (Tabelas C2 e Figura C4, no Anexo C).

O valor de KMO foi 0,664, acima de 0,500, para a matriz completa, indicando ser apropriada a aplicação da análise fatorial, e o teste de Bartlett apresentou um valor para o χ^2 com 28 graus de liberdade 718,327.

São apresentados na Tabela 6.6 os componentes conforme a ordem de extração, o que também significa a ordem de importância, ou seja, o primeiro componente representando a absorção e o fator de escala do NiO, estimados pelo método de Rietveld, tem maior importância no processo de medição uma vez que responde isoladamente com 25,964% da variância total (Tabela C2 do Anexo C). O segundo componente representa o erro no zero de 2 θ e o deslocamento da amostra da posição de parafoco. O terceiro componente representa as duas outras fases e percentuais de massas respectivos. O quarto componente representa as condições ambientais.

Tabela 6.6. Componentes dos parâmetros de refinamento obtidos pelo Método de Rietveld.

Variável	Comunalidade	Componente			
		1	2	3	4
$S_{Al_2O_3}$	0,682	-0,391	0,073	-0,723	-0,036
S_{MgO}	0,869	-0,254	0,137	0,883	0,077
S_{NiO}	0,962	0,951	-0,119	-0,206	0,023
A	0,904	0,904	0,132	0,249	-0,084
Zero 2 θ	0,964	0,020	0,976	0,099	0,026
Δ	0,944	-0,020	0,971	-0,023	0,012
U%	0,782	-0,280	-0,173	-0,057	0,819
T	0,750	-0,243	-0,243	-0,185	-0,774

Assim,

Componente 1: Absorção

O maior peso foi dado às variáveis que representam o NiO e a absorção, que conjuntamente explicam cerca de 25,964% da variância presente das amostras. A absorção é um dos fatores que contribuem para a intensidade do pico na equação (2.3), assim o poder explicativo para o NiO pode ser explicado em parte pela teoria da absorção, que explica o descaimento das intensidades de radiação transmitidas com o coeficiente de absorção linear, que para o NiO é de $276,292 \pm 1,682$ (1/cm).

Componente 2: Características instrumentais

O segundo componente foi formado pelas variáveis que representam o erro mecânico do goniômetro e o deslocamento da amostra, que conjuntamente explicam cerca de 25,508% da variância presente das amostras. O zero 2 θ é um efeito que pode ocorrer devido à falta de alinhamento do equipamento em relação ao eixo de rotação no círculo do goniômetro e à projeção do tubo de raios X no círculo focal. O deslocamento da amostra Δ 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. Ambos são considerados erros sistemáticos.

Componente 3: Fases

Este terceiro componente foi formado pelas variáveis que representam o Al_2O_3 e MgO que conjuntamente explicam cerca de 18,186% da variância presente das amostras. Podem-se observar também altos pesos fatoriais negativos para o Al_2O_3 neste componente. Isto acontece, pois os fatores de escala destas fases se comportam de maneira diferente como pode ser avaliado pelas figuras C5 e C6 no Anexo C.

Componente 4: Condições ambientais

Este quarto componente foi formado pelas variáveis que representam a temperatura e a umidade dentro do difratômetro, que conjuntamente explicam cerca de 16,060% da variância presente das amostras. Podem-se observar também altos pesos fatoriais negativos para a temperatura.

6.3.2.1.**Relação dos erros relativos do fator de escala e do percentual de massa de fase obtidos pelo método de Rietveld**

Uma vez descoberto o construto de variância do processo de medição foi necessário descobrir qual o tipo de correlação entre o fator de escala e o percentual de massa. Essa averiguação foi feita pela análise de correlação considerando o fator de escala do NiO, determinado pela análise anterior o mais representativo.

A técnica utilizada foi a análise de regressão passo-a-passo (*step-wise*), a qual permite a inclusão na equação de uma variável por vez. Nesta técnica, as variáveis que não contribuírem para a elevação do índice de correlação múltipla são abandonadas (Norusis,2002).

De modo geral, o modelo para o fator de escala do NiO levou em consideração os percentuais de massa de cada fase. Embora apenas o percentual de massa do NiO tenha sido considerado significativo, este modelo apresentou coeficiente de correlação estimado $\hat{\rho} = 0,991$ (Tabela 6.7)

$$\hat{S}_{\text{NiO}} = 1,035w_{\text{NiO}}$$

Tabela 6.7. Coeficientes de regressão linear para o fator de escala do NiO considerando todos os grupos.

Modelo	Coeficiente	Erro-Padrão	Coeficiente Padronizado	t	p
Intercepto	$1,450 \times 10^{-6}$	0,000		-0,054	0,997
$w_{Al_2O_3}$	$1,532 \times 10^{-6}$	0,000	0,033	0,361	0,710
w_{MgO}	$2,654 \times 10^{-6}$	0,000	0,057	0,652	0,517
w_{NiO}	$5,028 \times 10^{-6}$	0,000	1,035	12,149	0,000
$R^2=0,9830$		$F=984,210$	$p=0,000$		

Foi feita análise idêntica para avaliação do fator de escala com o percentual de massa para cada grupo separadamente. O método removeu a variável $w_{Al_2O_3}$ para o Grupo A, pois esta não contribuiu para a elevação do índice de correlação múltipla, e a análise de correlação linear apresentou $\hat{\rho} = 0,999$. Pôde-se observar também a correlação negativa no percentual de massas das outras fases através dos coeficientes dados na Tabela 6.8 e o comportamento da variabilidade deste fator de escala quando aos grupos nas figuras C1 a C3 (Anexo C).

$$\hat{S}_{Al_2O_3} = -0,984w_{MgO} - 0,978w_{NiO}, \hat{\rho} = 0,999$$

Tabela 6.8. Coeficientes de regressão linear para o fator de escala do Al_2O_3 no Grupo A.

Modelo	Coeficiente	Erro-Padrão	Coeficiente Padronizado	t	p
Intercepto	$4,628 \times 10^{-4}$	$2,711 \times 10^{-6}$		170,711	0,000
w_{MgO}	$-4,601 \times 10^{-6}$	$3,943 \times 10^{-8}$	-0,984	-116,699	0,000
w_{NiO}	$-4,656 \times 10^{-6}$	$4,011 \times 10^{-8}$	-0,978	-116,085	0,000
$R^2=0,9991$		$F=9148,497$	$p=0,000$		

A mesma análise de correlação foi feita utilizando os fatores de escala do MgO e do NiO e foram obtidos os coeficientes de determinação respectivos $R^2=0,788$ e $R^2=0,9999$ (Anexo C: tabelas C4 e C5).

$$\hat{S}_{MgO} = 0,08w_{MgO}, \hat{\rho} = 0,888$$

$$\hat{S}_{NiO} = -0,130w_{Al_2O_3} + 0,925w_{NiO}, \hat{\rho} = 0,999$$

O ajuste ao modelo de regressão linear não foi adequado para o Grupo B ($R^2=0,167$) utilizando como variável dependente o fator de escala do Al_2O_3 para analisar o percentual de massa das fases, demonstrando a baixa correlação linear com os percentuais de massa das fases. Modelos alternativos foram utilizados, mas sem sucesso.

Ao considerar o fator de escala do MgO como variável dependente para o Grupo B, o modelo considerou os três percentuais de massa (Tabela 6.9) embora a contribuição de percentual de massa do MgO não tenha sido considerada significativa.

$$\hat{S}_{\text{MgO}} = -1,0080w_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0,9505w_{\text{NiO}}, \hat{\rho} = 0,988$$

Tabela 6.9. Coeficientes de regressão linear para o fator de escala do MgO no Grupo B.

Modelo	Coefficiente	Erro-Padrão	Coefficiente Padronizado	t	p
Intercepto	$7,166 \times 10^{-3}$	$5,803 \times 10^{-4}$		12,349	0,000
$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$-7,332 \times 10^{-5}$	$6,699 \times 10^{-6}$	-1,008	-10,945	0,000
w_{MgO}	$-2,821 \times 10^{-6}$	$5,469 \times 10^{-6}$	-0,044	-0,516	0,614
w_{NiO}	$-7,696 \times 10^{-5}$	$5,842 \times 10^{-6}$	-0,950	-13,173	0,000
$R^2=0,9779$		$F=206,6405$	$\rho=0,000$		

O coeficiente de determinação do Grupo B foi $R^2=0,9910$. Nesta análise todos os três percentuais de massa de fase entraram para verificação da correlação linear e novamente apenas o percentual de massa da fase NiO foi considerado significativamente diferente de zero (Tabela 6.10).

$$\hat{S}_{\text{NiO}} = 1,002w_{\text{NiO}}, \hat{\rho} = 0,995$$

Tabela 6.10. Coeficientes de regressão linear para o fator de escala do NiO no Grupo B

Modelo	Coefficiente	Erro-Padrão	Coefficiente Padronizado	t	p
Intercepto	$2,683 \times 10^{-5}$	0,000		1,166	0,262
w_{MgO}	$2,089 \times 10^{-7}$	0,000	0,004	0,624	0,542
w_{NiO}	$4,812 \times 10^{-5}$	0,000	1,002	141,316	0,000
$R^2=0,9910$		$F=498,600$	$\rho=0,000$		

Para o Grupo C não foi possível ajustar um modelo de regressão linear utilizando os fatores de escala do Al_2O_3 e do NiO, demonstrando a baixa correlação linear de ambos com os percentuais de massa das fases. Já quando foi utilizado o fator de escala do MgO como variável dependente pôde-se observar a significância dos percentuais de massa do Al_2O_3 e NiO (Tabela 6.11), embora até mesmo aquele fator de escala não tenha uma boa correlação linear com o percentual de massa da própria fase.

Tabela 6.11. Coeficientes de regressão linear para o fator de escala do MgO no Grupo C.

Modelo	Coeficiente	Erro-Padrão	Coeficiente Padronizado	t	p
Intercepto	$8,455 \times 10^{-3}$	$3,689 \times 10^{-4}$		22,918	0,000
$W_{Al_2O_3}$	$-9,439 \times 10^{-5}$	$8,229 \times 10^{-6}$	-0,665	-11,471	0,000
W_{NiO}	$-1,013 \times 10^{-4}$	$1,060 \times 10^{-5}$	-0,554	-9,554	0,000
$R^2=0,9535$		$F=153,735$	$p=0,000$		

Foi visto que a análise fatorial atribui o maior peso às variáveis que representam o NiO e a absorção, que conjuntamente explicam cerca de 38,360% da variância presente das amostras.

Pela análise de correlação pôde-se observar que não existe uma correlação definida entre o fator de escala e o percentual de massa do NiO. Para os grupos A e B, o NiO apresenta uma boa relação linear com seu percentual de massa, mas já para o Grupo C, de menor variação, esta descrição é feita pelo MgO.

6.3.2.2. Absorção

A Tabela 6.12 exhibe as médias dos coeficientes de absorção linear, densidade e coeficiente de absorção de massa das amostras para cada fase, pois estes valores são necessários ao cálculo do contraste $\mu_i - \bar{\mu}$ e desempenham um papel decisivo na absorção.

Os contrastes das três fases foram avaliados para cada grupo e foram obtidas as estimativas M de Tukey -0,069, -0,173 e -0,353 para os grupos A, B e C respectivamente. A distribuição destes contrastes por grupo pode ser observada na Figura B9 no Anexo B.

Tabela 6.12. Médias dos coeficientes de absorção linear, densidades e coeficientes de absorção de massa das três fases.

Fase	Coeficiente de absorção linear (1/cm)	Densidade (g/cm ³)	Coeficiente de absorção de massa (cm ² /g)
Al ₂ O ₃	126,200±0,220	3,976±0,008	31,744±0,002
MgO	103,065±0,136	3,582±0,004	28,772±0,004
NiO	276,292±1,682	6,794±0,0042	40,668±0,250

O projeto experimental definido no Quadro 6.1 não permite a construção de contrastes ortogonais necessários a um projeto fatorial; desta forma a análise dos contrastes de absorção foi feita fixando os níveis do MgO, e considerando os níveis de NiO em alto e baixo, de acordo com o Quadro 6.1 a seguir.

Quadro 6.1. Projeto experimental para estudar a absorção.

Grupo	MgO	NiO	
		Baixo	Alto
A	1	4	95
	4	1	95
	95	1	4
B	15	30	55
	30	15	55
	55	15	30
C	32	33	35
	33	32	35
	35	32	33

A Tabela 6.13 exibe os resultados do teste de Kruskal-Wallis para diferença de médias do contraste de absorção. Este teste acusou significativo apenas o Grupo A, com o valor muito próximo ao nível de significância $\alpha=5\%$.

O Grupo C apresenta uma diferença muito pequena entre as medianas dos contrastes para baixas e altas concentrações de NiO. Neste caso, apesar do grande coeficiente de absorção linear (Tabela 6.12), há pouca influência do NiO, justificando neste caso a representatividade do fator de escala do MgO para explicar o percentual de massa do NiO.

A perda de influência do NiO quando a amostra possui pouca variabilidade dos percentuais de massa das fases pode ser observada no gráfico da Figura 6.5 na seção 6.3.2.3.

Tabela 6.13. Resultado do teste de Kruskall-Wallis e outras estatísticas do contraste de absorção para os grupos.

Grupo	NiO	Mediana	p	Desvio padrão	Média
A	Baixo	0,060	0,047	0,032	-0,0506
	Alto	-0,315		0,030	
B	Baixo	-0,024	0,234	0,002	-0,0507
	Alto	-0,139		0,210	
C	Baixo	-0,048	0,691	0,090	-0,0499
	Alto	-0,058		0,007	

6.4.

Efeitos das características da amostra

Os efeitos das características da amostra são apontados como as principais fontes de incerteza na quantificação de fase pelo Método de Rietveld. Assim foi feito um estudo complementar da granulometria das fases.

Estudou-se também a redução do diâmetro da partícula sobre o fator de escala. Também foram avaliados os contraste de absorção, já discutidos na seção 6.3.2.2, para a correção do efeito de micro-absorção considerando as partículas isomórficas esféricas.

Essa análise das características da amostra é descrita nas subseções seguintes e as informações adicionais sobre as características das amostras podem ser vistas no Anexo B.

6.4.1

Diâmetro da partícula, micro-deformação e orientação preferencial

A Figura B1 do Anexo B mostra a distribuição bimodal dos diâmetros das partículas do Al_2O_3 e uma sensível redução no diâmetro das partículas depois do peneiramento. Esta fase apresentou partículas com menores diâmetros, seguida pelo NiO e pelo MgO respectivamente (Tabela 6.14).

Tabela 6.14. Diâmetro da partícula D em μm com e sem peneiramento das fases

Fase D(μm)	Peneiramento	Percentil			Médio
		10%	50%	90%	
Al ₂ O ₃	Sem	3,030	8,980	19,280	10,320
D<10	Com	0,760	4,270	13,630	5,920
MgO	Sem	1,510	27,990	61,250	29,860
50<D<100	Com	0,740	5,800	16,500	7,550
NiO	Sem	4,350	12,890	21,380	12,850
5<D<20	Com	4,890	12,340	19,520	12,290

Após o peneiramento também houve uma grande redução nos diâmetros das partículas do MgO. Já com o NiO esta redução foi menos acentuada (Tabela 6.14 e figuras A2 e A5). A avaliação do efeito do peneiramento pode ser observada na próxima seção.

Para o refinamento do tamanho e da micro-deformação do cristalito foram empregadas, respectivamente, as distribuições de Lorentz e de Gauss. A Tabela A2 mostra as estatísticas descritivas do diâmetro de cristalito D obtidas pelo método de Rietveld considerando os níveis de Al₂O₃ na amostra.

Em algumas amostras as características de micro-estrutura: diâmetro, micro-deformação e orientação preferencial do cristalito foram considerados dados discrepantes (*outliers*) ao nível de significância $\alpha=5\%$, conforme o método descrito na seção 5.4.2.

Das 22 amostras analisadas do Grupo A, sete se comportaram como dados discrepantes (*outliers*) no que se refere às características individuais de micro-estrutura. Para o Grupo B essa relação foi de sete para 19 amostras analisadas enquanto para o Grupo C esta relação foi de seis para 18 amostras, analisadas considerando a mesma significância $\alpha=5\%$.

Essas amostras foram confrontadas com as amostras que apresentaram os maiores erros de estimativas de percentual de fase e observou-se não haver correlação entre esses fatores.

Na Tabela A1, a faixa de diâmetros dos cristalitos em amostras com 1% de Al₂O₃, estimada pelo método de Rietveld, foi 0,00 a 0,280 μm . Esta variação diminuiu para percentual de massas de Al₂O₃ maiores. A estimativa M de Tukey do diâmetro do cristalito desta fase foi 0,109 μm nas amostras com 1% de Al₂O₃ e 0,240 μm nas amostras com 95% de Al₂O₃.

Para o Grupo B a estimativa do diâmetro do cristalito do Al₂O₃ pelo método teve pequena variação em função dos níveis; esta variação foi mais acentuada para as outras duas fases. A estimativa M de Tukey para a faixa do diâmetro do cristalito do

Al_2O_3 foi de 0,251 a 0,273, de 0,482 a 0,751 para o MgO e de 0,647 a 0,917 μm para o NiO.

As estimativas dos diâmetros médios dos cristalitos das fases pelo método de Rietveld também tiveram pequenas variações em função dos níveis de Al_2O_3 na amostra para o Grupo C. As estimativas M de Tukey para a faixa do diâmetro do cristalito do Al_2O_3 , MgO e NiO foram respectivamente: 0,229 a 0,257 μm , 0,482 a 0,838 μm e 0,565 a 0,744 μm .

As estimativas dos diâmetros médios dos cristalitos das amostras do Grupo D, contendo 100% das fases, foram de 0,295 μm para o Al_2O_3 , 0,649 μm para o MgO e 0,726 para o NiO.

Sabe-se também que a correção da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar esse efeito durante a preparação da amostra.

Por estas razões, a título apenas de exposição e explanação, foram feitas as mesmas análises para a micro-deformação e orientação preferencial.

A faixa de micro-deformação foi de 0,022 a 0,100% (Tabela A3). A estimativa desta característica de micro-estrutura teve uma variação mais acentuada para a fase MgO (Tabela 6.15).

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.

Grupo	Fase	Al_2O_3	D (μm)	D_M (%)	O_P
A	Al_2O_3	1	0,109	0,022	
		4	0,155	^a	
		95	0,240	0,101	
	MgO	1	0,307	0,182	0,631
		4	0,477	0,158	0,558
		95	^a	0,270	0,868
	NiO	1	0,399	0,120	
		4	0,477	0,096	
		95	0,137	0,212	
B	Al_2O_3	15	0,273	0,099	
		30	0,251	0,109	
		55	0,271	0,110	
	MgO	15	0,675	0,146	0,569
		30	0,482	0,127	0,590
		55	0,751	0,170	0,568
	NiO	15	0,917	0,116	
		30	0,647	0,109	
		55	0,663	0,127	
C	Al_2O_3	32	0,229	0,102	
		33	0,252	0,110	
		35	0,258	0,109	
	MgO	32	0,469	0,140	0,622
		33	0,445	0,128	0,600
		35	0,838	0,141	0,551
	NiO	32	0,794	0,097	
		33	0,565	0,060	
		35	0,752	0,079	
D	Al_2O_3	100	0,295	0,136	
	MgO	100	0,649	0,193	0,520
	NiO	100	0,726	0,144	

^a. Não pode ser calculado devido à distribuição ser centrada próxima à mediana.

A orientação preferencial dos cristalitos do MgO na direção (0 0 2) não apresentou grande variação quanto aos níveis de Al_2O_3 nos grupos A, B e C (Tabela A4) e nas amostras do Grupo D que continha apenas MgO.

6.4.2.

Avaliação do efeito da redução do tamanho da partícula sobre o fator de escala

Para avaliar o efeito do diâmetro das partículas sobre o fator de escala pelo método de Rietveld, foram comparadas amostras “normais” com as amostras similares em composição, mas submetidas ao peneiramento. A constituição por grupo das amostras foi a seguinte :

- Grupo A: A41 e A44; A53 e A54;
- Grupo B: B53 e B54
- Grupo D: D32 e D34.

Pode-se observar através dos valores de R_{wp} e de S-Gof nas colunas da Tabela 6.16 que a redução do diâmetro da partícula através do peneiramento não trouxe melhoria para o ajuste do difratograma ao padrão difratométrico.

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.

Amostra	R_{wp}	S-Gof
A41	16,130	1,210
A44	17,030	1,290
A53	17,320	1,380
A54	16,770	1,200
B53	16,750	1,220
B54	16,290	1,180
D32.	15,430	1,510
D34	18,690	1,230

Pôde-se comparar o efeito do peneiramento através das fotografias, obtidas pelo MEV, dos pós das amostras das amostras A41 e A44 e B53 e B54 (figuras B4 a B7 do Anexo B).

A análise de variância foi conduzida para testar a igualdade das médias dos fatores de escala do Al_2O_3 da amostra de pó sem peneiramento e com peneiramento. Através dessa, determinou que não existem diferenças significativas nas referidas médias ao nível $\alpha=5\%$, pois $F < 18,510$ e $p=0,302$ (Tabela 6.17).

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.

Causa de variação	Graus de liberdade	SQ	QM	F
Grupo	2	$4,788 \times 10^{-3}$	$2,394 \times 10^{-3}$	3,385
Tratamento	1	$4,400 \times 10^{-5}$	$4,400 \times 10^{-5}$	
Resíduo	2	$2,500 \times 10^{-5}$	$1,300 \times 10^{-5}$	
Total	5	$4,857 \times 10^{-3}$		

A pressuposição de normalidade dos resíduos foi validada através da utilização do teste de Anderson-Darling, que resultou no valor $p=0,421$. O mesmo aconteceu com a pressuposição de homogeneidade de variância, pelo teste de Bartlett para distribuições aproximadamente normais, o que forneceu o valor $p=0,863$.

A Tabela 6.18, a seguir, mostra o resultado da análise de variância que foi conduzida para testar a igualdade das médias dos fatores de escala do MgO da amostra ao nível $\alpha=5\%$ e que acusou que não existem diferenças significativas nas referidas médias, pois $F < 18,510$ e $p=0,799$.

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.

Causa de variação	Graus de liberdade	SQ	QM	F
Grupo	2	0,400	0,200	0,250
Tratamento	1	0,001	0,001	
Resíduo	2	0,008	0,004	
Total	5	0,409		

As pressuposições do modelo também foram validadas pelos mesmos testes, com $p=0,764$ no teste de Anderson-Darling e $p=1,000$ no teste de Bartlett.

Finalmente, a Tabela 6.19 exibe a análise de variância considerando o fator de escala do NiO da amostra de pó sem peneiramento e com peneiramento. Esta também não acusou significativas diferenças nas referidas médias, pois $F < 18,510$ e $p=0,238$ ao nível $\alpha=5\%$.

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.

Causa de variação	Graus de liberdade	SQ	QM	F
Grupo	2	$2,008 \times 10^{-1}$	$1,004 \times 10^{-1}$	1,316
Tratamento	1	$5,000 \times 10^{-1}$	$5,000 \times 10^{-1}$	
Resíduo	2	$7,900 \times 10^{-1}$	$3,800 \times 10^{-1}$	
Total	5	$2,009 \times 10^{-1}$		

Para testar as pressuposições do modelo foi utilizado o teste de Bartlett para igualdade de variâncias que forneceu o valor $p=0,999$. O teste de Anderson-Darling para validar pressuposição de normalidade dos resíduos forneceu o $p=0,640$.

Assim, pelo exposto, pode-se concluir que a redução do diâmetro da partícula a partir do peneiramento não trouxe variação efetiva que contribuísse para melhoria da exatidão do método de Rietveld.

6.4.3. Avaliação do efeito micro-absorção

O efeito de micro-absorção pôde ser corrigido diretamente do fator de escala das fases consideradas a partir do conhecimento do diâmetro médio das partículas e dos coeficientes de absorção linear das fases da amostra.

O *TOPAS* forneceu os coeficientes de absorção linear, densidade e coeficiente de absorção de massa em cada amostra, a partir dos quais foi possível calcular a média e o erro padrão da média desses valores, que foram apresentados na Tabela 6.12. Estes valores são necessários ao cálculo do contraste $\mu_t - \bar{\mu}$ e desempenham um papel decisivo na absorção.

Além do diâmetro das partículas do MgO, que esteve acima do recomendado para análise de difração, houve uma grande diferença entre os coeficientes de absorção linear do Al_2O_3 , do MgO e do NiO.

Sabe-se que os coeficientes de absorção podem ser diferentes, mas se os produtos do coeficiente pelo raio médio da partícula, $\mu\bar{R}$, forem muito próximos, a correção não deve ser aplicada, pois neste caso se diz que não há contrastes, o material é homogêneo e que a variação do diâmetro médio de partículas está dentro dos limites aceitáveis, resultando assim em valores de correção τ muito próximos à unidade.

Os contrastes das três fases foram avaliados para cada grupo e foram obtidas as estimativas M de Tukey -0,069, -0,173 e -0,353 para os grupos A, B e C respectivamente. A distribuição destes contrastes por grupo pode ser observada na Figura B9 (Anexo B) e as hipóteses para testar a nulidade dos contrastes são as seguintes:

$$\begin{cases} (\mu_t - \bar{\mu})\bar{R}_t = 0 \\ (\mu_t - \bar{\mu})\bar{R}_t \neq 0 \end{cases}$$

Utilizando o teste t de *Sudent* ao nível de significância $\alpha=5\%$ todos os contrastes foram considerados não significativos e puderam ser considerados nulos, portanto indicando a não necessidade de correção do efeito da micro-absorção.

A avaliação do erro fazendo o uso de uma correção desnecessária será apresentada a seguir, a partir do Exemplo 6.1.

Exemplo 6.1. Os cálculos para correção da micro-absorção das amostras para avaliação desse erro foram feitos com base na publicação de Taylor *et al.* (1991). A amostra A42 foi constituída de 1% de Al_2O_3 , 4% MgO e 95% NiO, com os respectivos raios médios das partículas em centímetros obtidos a partir dos diâmetros das partículas da Tabela 6.24: $5,160 \times 10^{-4}$, $1,49 \times 10^{-3}$ e $6,430 \times 10^{-4}$ cm.

A partir dos coeficientes de absorção linear (Tabela 6.12) calculou-se o coeficiente de absorção linear médio $\bar{\mu}$ para cada relação de percentuais de fases ponderando pelas frações de massa de cada fase da seguinte forma:

$$\bar{\mu} = 0,010 \times 126,200 + 0,040 \times 102,065 + 0,950 \times 276,292 = 267,822 \text{ cm}^{-1}$$

Posteriormente calculou-se o produto do raio médio da partícula pelo contraste de Al_2O_3 como se segue:

$$(\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \bar{\mu}) \times \bar{R}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (126,200 - 267,822) \times 5,160 \times 10^{-4} = -0,073$$

Procurou-se um valor próximo ao encontrado acima na Tabela I1 do Apêndice para a obtenção do fator de correção de Brindley, τ , que nesta é fornecido para baixos ângulos, $0^\circ 2\theta$, para médios ângulos, $90^\circ 2\theta$, e para altos ângulos, $180^\circ 2\theta$.

Foi feita a correção para baixo ângulo e médio ângulo e analisados por correlação linear, com o coeficiente de correlação linear ρ . A relação dos erros relativos à proporção de fase, r_{c-i} , $i=1,2$ e 3 que não apresentaram significância estatística:

$$\hat{r}_{c-\text{Al}_2\text{O}_3(0^\circ 2\theta)} = 1,000 r_{c-\text{Al}_2\text{O}_3(90^\circ 2\theta)} \quad \hat{\rho} = 99,999\%$$

($\pm 0,005$)

$$\hat{r}_{c-\text{MgO}(0^\circ 2\theta)} = 1,001 r_{c-\text{MgO}(90^\circ 2\theta)} \quad \hat{\rho} = 100,000\%$$

($\pm 0,001$)

$$\hat{r}_{c-\text{NiO}(0^\circ 2\theta)} = 1,001 r_{c-\text{NiO}(90^\circ 2\theta)} \quad \hat{\rho} = 100,000\%$$

(±0,009)

Desta forma, se optou pelo valor de médios ângulos já que o intervalo angular de varredura para as amostras foi de 20 a 90°2θ e no ajuste foi utilizado todo difratograma.

Prosseguindo com o exemplo: o valor de τ para Al₂O₃ para médios ângulos foi de:

$$\tau_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,108$$

Para o MgO:

$$(\mu_{\text{MgO}} - \bar{\mu}) \times \bar{R}_{\text{MgO}} = (102,065 - 267,822) \times 1,49 \times 10^{-3} = -0,2470$$

$$\tau_{\text{MgO}} = 1,353$$

Para o NiO:

$$(\mu_{\text{NiO}} - \bar{\mu}) \times \bar{R}_{\text{NiO}} = (276,292 - 267,822) \times 6,43 \times 10^{-4} = 0,00545$$

$$\tau_{\text{NiO}} = 1,000$$

Os valores de $\tau_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,108$, $\tau_{\text{MgO}} = 1,353$ e $\tau_{\text{NiO}} = 1,000$ foram utilizados para a correção do efeito de micro-absorção através da aplicação destes aos fatores de escala obtidos no refinamento pelo método de Rietveld de acordo com a equação 3.4:

$$w_t = \frac{S_t M_t V_t}{\sum_j (S_j M_j V_j / \tau_j) \tau_t} \quad (3.4)$$

Tabela 6.20. Valores necessários à correção do efeito de micro-absorção da amostra A42

Fase t	S _t	M _t	V _t (Å ³)	τ (0°2θ)	τ (90°2θ)
Al ₂ O ₃	5,300×10 ⁻⁶	611,768	255,610	1,107	1,108
MgO	1,540×10 ⁻⁴	161,217	74,940	1,352	1,353
NiO	4,459×10 ⁻³	224,069	54,808	1,000	1,000

Após multiplicação dos valores de S_t M_t e V_t da Tabela 6.20 os valores de w_t foram obtidos:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\frac{0,829}{1,108}}{\frac{0,829}{1,108} + \frac{1,861}{1,353} + \frac{54,760}{1}} \cong 0,0131$$

$$w_{\text{MgO}} = \frac{\frac{1,861}{1,353}}{\frac{0,829}{1,108} + \frac{1,861}{1,353} + \frac{54,760}{1}} \cong 0,0242$$

$$w_{\text{MgO}} = \frac{54,760}{\frac{0,829}{1,108} + \frac{1,861}{1,353} + \frac{54,760}{1}} \cong 0,9626$$

Foi visto no Capítulo 3 que a literatura diz que o efeito da micro-absorção é da ordem de no máximo $(\mu\bar{R}_t; \bar{R}_t)$.

A correção para o Al_2O_3 foi da ordem de 2,6%, portanto dentro dos limites esperados, ou seja, de (0,005; 0,065). A relação linear entre o erro relativo do valor estimado pelo método e erro relativo depois que foi corrigido o efeito da micro-absorção é:

$$\hat{r}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -0,007 + 1,026 r_{\text{Al}_2\text{O}_3,c} \quad \rho = 99,999\%$$

$(\pm 0,012)$ $(\pm 0,006)$

A correção do MgO contrariou o que diz a literatura pois, em vez dos 30,60% obtidos, era esperado que o efeito da micro-absorção estivesse dentro do intervalo (0,0015; 0,1520). A relação linear entre o erro relativo do valor estimado pelo método e erro relativo depois que foi corrigido o efeito da micro-absorção é:

$$\hat{r}_{\text{MgO}} = -0,137 + 1,306 r_{\text{MgO}} \quad \rho = 99,373\%$$

$(\pm 0,030)$ $(\pm 0,039)$

Já com relação à fase NiO este efeito foi subestimado após correção e não pertence ao intervalo sugerido pela literatura (0,000643; 0,1776)

$$\hat{r}_{\text{NiO}} = 0,105 + 0,879 r_{\text{NiO}} \quad \rho = 99,644\%$$

$(\pm 0,013)$ $(\pm 0,020)$

O Exemplo 6.1 dimensionou o erro que se comete quando se usa uma correção desnecessária para a micro-absorção. Isso aconteceu por que o modelo proposto por Brindley (1945) considera que as fases tenham partículas esféricas similares. As figuras A4 a A8 exibem as formas das partículas das amostras utilizadas nesta tese. Além dos contrastes de absorção terem sido considerados nulos, as partículas não apresentaram uma forma específica, com os tamanhos variando na própria fase e entre as fases.

6.5. Leitura

6.5.1 Contagem estatística

A Tabela B1 no Anexo B mostra a contagem de fótons por segundo (cfs) considerando o maior pico do difratograma, na direção (2 0 0) do MgO. Esta direção corresponde as maiores reflexões tanto para o MgO como para o NiO.

Pode-se observar que estes valores superam daquele estabelecido pela literatura, que é de 2000 cfs, no entanto para as amostras com grande quantidade de Al₂O₃ essa contagem é baixa.

A contagem está relacionada com a quantidade de material. Para amostra apresentado apenas MgO a média da contagem de fótons por segundo foi de 23121 contra 976 cfs para amostras contendo apenas Al₂O₃.

A Figura 6.5 a seguir mostra relação da média da contagem de fótons por segundo no pico do difratograma, na direção (2 0 0) para as amostras de MgO considerando baixa e alta concentração de NiO.

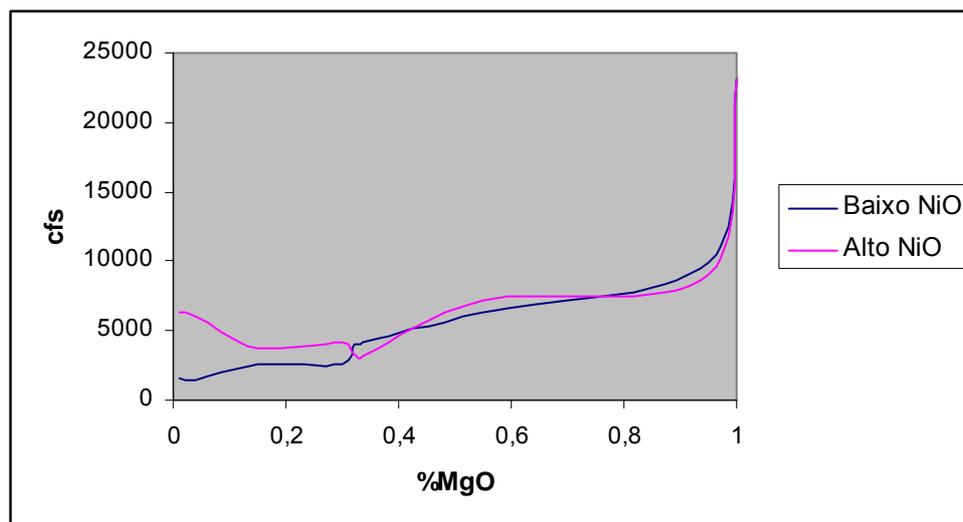


Figura 6.5. Relação entre a média das contagens de fótons por segundo considerando a baixa e alta concentração de NiO.

Pode-se observar que há maior influência do NiO na contagem de fótons por segundo quando há pouca quantidade de MgO. Para uma quantidade equitativa das três fases, Grupo C, esta influência diminui, devido à pequena diferença entre a absorção para baixas e altas concentrações de NiO (Tabela 6.12).

6.5.2 Faixa 2 θ

A faixa de 2 θ de 20 a 90° contemplou todos os picos do Al₂O₃, 50,000% dos picos de MgO e 62,500% de NiO. O deslocamento dos picos em 2 θ foi de 0,25° em média

6.6. Preparação da amostra

6.6.1. Variabilidade devido a operadores distintos

Para avaliar o efeito da preparação da amostra sobre o fator de escala e conseqüentemente sobre as estimativas do percentual de massa de fases pelo método de Rietveld, foram escolhidas de forma aleatória e preparadas por dois operadores distintos as seguintes amostras:

- Grupo A:
 - 1º. Operador: A21, A31 e A51;
 - 2º. Operador: A23, A32 e A53;
- Grupo B:
 - 1º. Operador: B41, B51 e B61;
 - 2º. Operador: B42, B53 e B62;
- Grupo C:
 - 1º. Operador: C21, C41 e C52;
 - 2º. Operador: C22, C43 e C51;

Foi conduzida uma análise de variância para testar a igualdade das médias dos fatores de escala do Al₂O₃ da amostra preparadas pelos dois operadores. Através desta verificou-se que não existem diferenças significativas nas referidas médias, pois

$F < 4,60$ e $p = 1,000$ (Tabela 6.21). Através da Figura 6.6 é possível observar este comportamento.

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.

Causa de variação	Graus de liberdade	SQ	QM	F
Grupo	2	$1,434 \times 10^{-6}$	$7,171 \times 10^{-9}$	0,000
Operador	1	$4,000 \times 10^{-14}$	$4,000 \times 10^{-14}$	
Resíduo	14	$2,466 \times 10^{-5}$	$1,762 \times 10^{-6}$	
Total	17	$2,610 \times 10^{-5}$		

Para testar as pressuposições do modelo, foi utilizado o teste de Levene para igualdade de variâncias, que forneceu o valor de $p = 0,982$, já que o teste de normalidade dos resíduos de Anderson-Darling não validou a pressuposição de normalidade com $p = 0,0001$. Por isso foi aplicado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, que fornecendo $H = 0,10$ e $p = 0,757$, confirmou a igualdade das médias do fator de escala do Al_2O_3 .

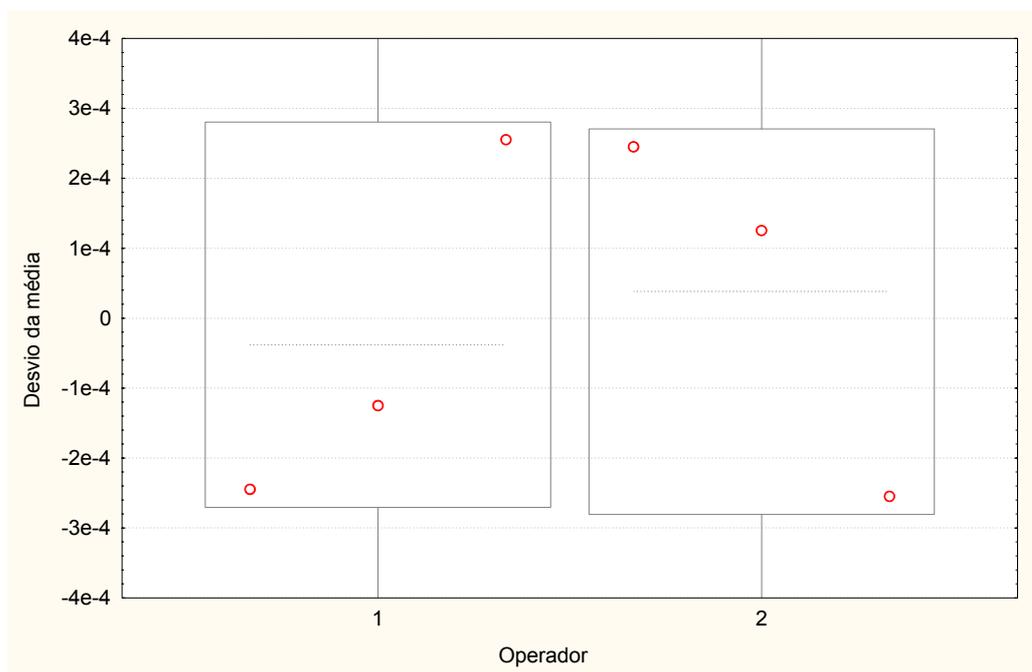


Figura 6.6. Desvio da média do fator de escala do Al_2O_3 em relação ao operador e grupo.

Analogamente, foi conduzida uma análise de variância para testar a igualdade das médias dos fatores de escala do MgO e do fator de escala do NiO das amostras preparadas pelos dois operadores.

Para o fator de escala do MgO, essa análise determinou que existem diferenças significativas nas referidas médias, com o valor de p muito próximo ao nível de significância $\alpha=5\%$ (Tabela 6.23 e Figura 6.7).

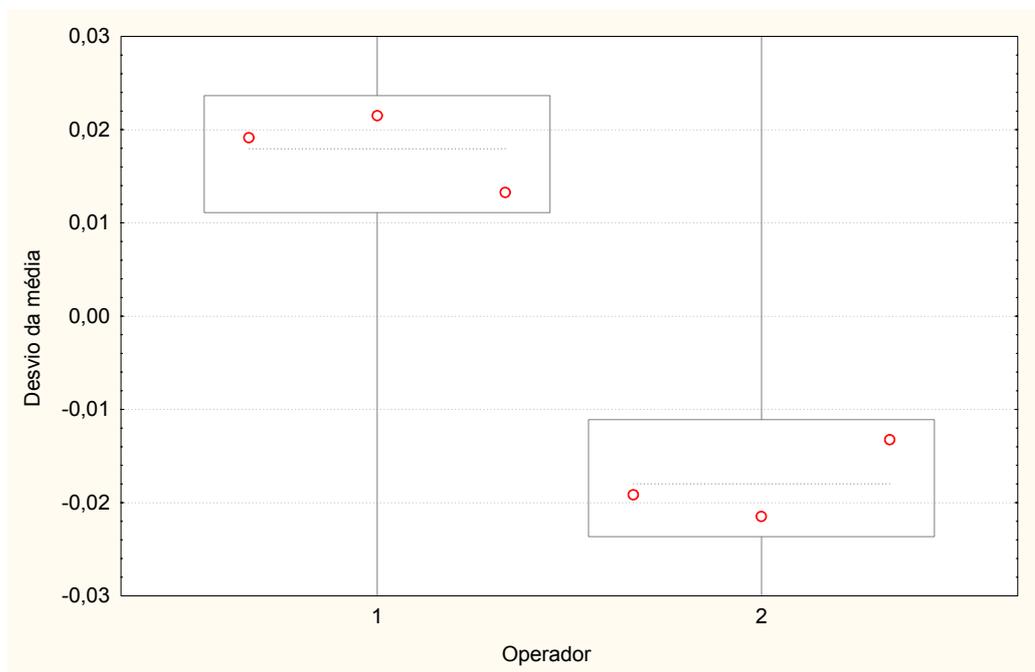


Figura 6.7. Desvio da média do fator de escala do MgO em relação ao operador e grupo.

Para o fator de escala do NiO a análise de variância determinou que não existem diferenças significativas nas referidas médias (Tabela 6.22 e Figura 6.8).

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.

Causa de variação	Graus de liberdade	SQ	QM	F
Grupo	2	3,700	1,850	0,385
Operador	1	0,210	0,210	0,044
Resíduo	14	67,220	4,800	
Total	17	71,140		

Da mesma forma foram testadas as pressuposições do modelo para a análise de variância do fator de escala do MgO e NiO (Tabela 6.23). Foi utilizado o teste de Levene para igualdade de variâncias, o qual apresentou o valor de $p=0,700$ e $p=0,745$ respectivamente.

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.

Causa de variação	Graus de liberdade	SQ	QM	F
Grupo	2	0,490	0,250	0,121
Operador	1	0,010	0,010	0,005
Resíduo	14	28,900	2,060	
Total	17	29,400		

O índice de variabilidade referente ao operador foi estimado a partir do modelo de R&R (Capítulo 5, seção 5.5) como $8,606 \times 10^{-7}$ utilizando o fator de escala do Al_2O_3 , em $2,704 \times 10^{-4}$ para o MgO e $5,470 \times 10^{-5}$ para o NiO. Estes valores divididos pela média geral dos fatores de escala da Tabela C1 fornecem a estimativa da variabilidade do fator de escala devido ao operador.

Assim, a contribuição do operador para o fator de escala do Al_2O_3 foi de 0,483%, para o fator de escala do MgO foi de 12,725% e para o MgO foi de 3,158%.

Estes índices de variabilidade referente ao operador bem como a análise de variância indicam uma maior sensibilidade da fase MgO em relação as demais. De fato, esta fase apresentou uma maior propensão à orientação preferencial que está relacionada à preparação da amostra.

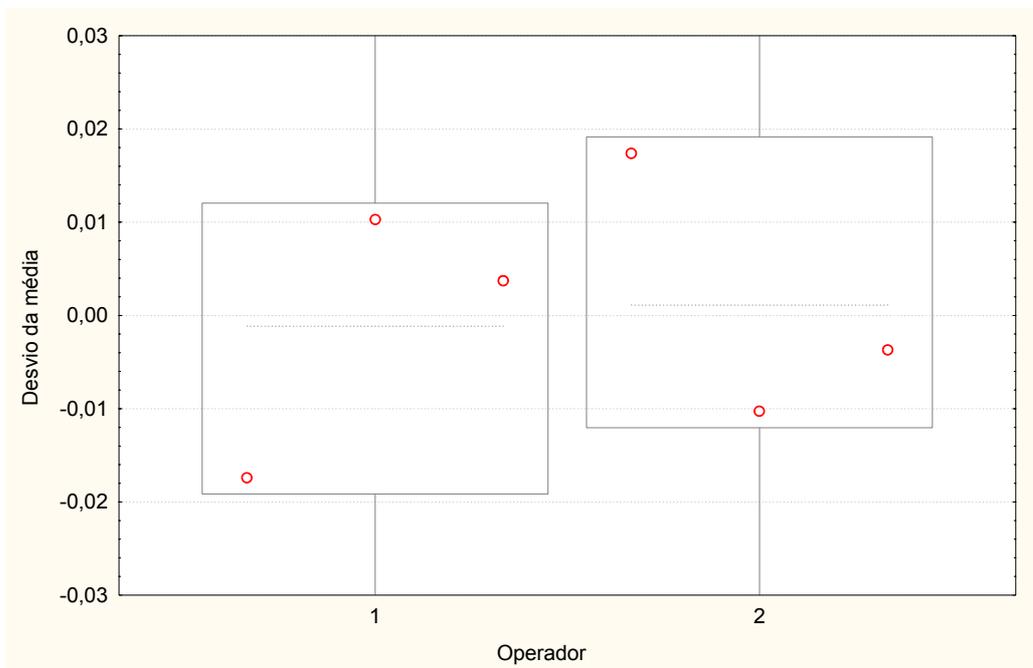


Figura 6.8. Desvio da média do fator de escala do NiO em relação ao operador e grupo.

6.7. Avaliação das incertezas

Existe um grande esforço na literatura para relacionar o fator de escala e percentual de massa de forma genérica como representativos do sistema de medição, e a partir de então expressar a incerteza referente à quantificação de fase. Porém, como foi visto, o fator de escala não consegue explicar as proporções de massas das fases mesmo em condições de repetitividade.

Assim, há inconsistência na generalização da incerteza, uma vez que o fator de escala para cada fase é obtido sem repetitividade em um sistema de medição em que outras fontes de incerteza são desconhecidas.

Gilmore *et al.* (2004) sem nenhum respaldo metrológico, sob a justificativa da correlação intrínseca ao percentual de massa das fases, sugerem uma forma iterativa de se obter o desvio-padrão da equação (3.17b) colocando como ponto de partida o valor 1 para o desvio padrão de uma das fases.

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

A título de comparação, foram calculadas as variâncias dos fatores de escala a partir das três replicações das amostras. O desvio-padrão de cada amostra foi obtido pela equação (3.17b).

Tabela 6.24. Estimativas M de Tukey do desvio padrão do percentual de massa w_i obtidos pela equação (3.17b) e diretamente das três replicações.

Grupo	Al ₂ O ₃	MgO	NiO
A	3,787	6,621	3,440
	0,492	0,806	0,157
B	4,720	7,814	4,697
	1,185	2,693	1,113
C	8,474	10,303	8,387
	2,293	4,367	2,207

A Tabela 6.14 exibe na primeira linha as estimativas do desvio-padrão obtidas pela equação (3.17b), em cada grupo estes são bem maiores do que as estimativas do desvio padrão dos percentuais obtidos a partir das