

7. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÃO PARA NOVOS TRABALHOS

Conclui-se a tese apresentando o resultado da pesquisa realizada no Laboratório de Difração de Raio X e elaborando algumas recomendações para outros trabalhos de rotina que utilizem o método de Rietveld.

7.1. Conclusão

Esta tese investigou as principais fontes de incertezas do sistema de medição da análise quantitativa de fase pelo método de Rietveld no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Ciências de Material e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os diversos trabalhos precedentes na literatura tratando dos erros de quantificação de fases pelo Método de Rietveld consideraram apenas os erros oriundos do algoritmo computacional de refinamento ou os erros de outros fatores isolados e, de modo geral, utilizam um número de amostras que não é representativo (conforme explicitados no Capítulo 3).

Para suprir esta lacuna, a pesquisa, que acabou originando a tese, foi desenvolvida através de uma investigação do método no ambiente do Laboratório, onde foi gerada e sistematizada uma análise de diversos aspectos de interesse.

Uma das contribuições desta tese foi mostrar experimentalmente a importância da influência das condições ambientais nas análises conforme previsto pela ISO (EURACHEM, 1998) para qualquer sistema de medição. A influência desses fatores não é mencionada em nenhum lugar na literatura pesquisada sobre o assunto; isto faz supor que ela seja no mínimo desconhecida, ou na pior das hipóteses considerada inexistente.

Outra contribuição é a avaliação do efeito da preparação da amostra por diferentes operadores. Sabe-se que já existe uma tecnologia de automação de preparação da amostra e que esta é muito cara, o que encareceria sobremaneira a análise final. A

análise de variância conduzida para testar a influência do operador demonstrou que esta não é significativa dependendo da fase, logo é importante que se faça uma análise similar.

Por fim, existe uma grande tendência na literatura a relacionar o fator de escala e o percentual de massa de forma genérica como representativos do sistema de medição, e a partir destes expressar a incerteza referente à quantificação de fase. Como visto, o fator de escala sofre influência das condições de medição – e de maneira importante – das demais fases que estão sendo analisadas.

Sem a avaliação do sistema de medição e, conseqüentemente, sem a avaliação das fontes de incertezas é inconcebível gastar esforços para explicar as proporções de massas das fases através de uma equação. A equação de propagação de erro proposta por vários autores não é precisa, pois superestimou em 4 a 30 vezes os erros de quantificação envolvidos, mesmo trabalhando com replicações, como visto no Capítulo 6.

Assim, há inconsistência na generalização da incerteza. Outra conclusão que se obteve foi à impossibilidade — ou extrema dificuldade — de se obter uma fórmula fechada para cálculo dos erros de quantificação, pois as diversas análises efetuadas mostraram que o modelo de erros não é linear nem aditivo e os próprios fatores utilizados no cálculo das massas percentuais de fase são correlacionados.

A obtenção de um modelo matemático para cálculo dos erros de quantificação baseado em seus componentes permanece, portanto, uma questão aberta para pesquisa, que demanda um processo de tentativa e erro de ajuste de modelos, nada trivial.

Em contrapartida, os limites dos erros de quantificação podem ser estimados por uma simples análise de repetitividade e reprodutibilidade. Os desvios-padrão associados a repetitividade e à reprodutibilidade do método fornecem uma medida agregada dos erros envolvidos, contornando o problema de inexistência de um modelo mais complexo de componentes de erro.

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

Evidentemente, tais estudos têm validade “local”, isto é, para cada laboratório-equipamento-equipe, e mesmo para cada conjunto de fases analisadas. Eles têm utilidade, porém, desde que um laboratório tenha delimitado as fases que poderão estar

presentes nos compostos que venha analisar, o que é realista em muitas situações — de laboratórios que prestem serviços a um conjunto de clientes específicos. Para estes casos, a metodologia de análise a ser seguida é similar à adotada nessa tese.

Em síntese as conclusões obtidas foram:

- É importante controlar as condições ambientais do laboratório.
- O fator de escala sofre influência das condições de medição – e de maneira importante – das demais fases que estão sendo analisadas.
- A equação de propagação de erro proposta por vários autores não é precisa, pois superestimou em 4 a 30 vezes os erros de quantificação envolvidos, mesmo trabalhando com replicações.
- A impossibilidade de se obter uma fórmula fechada para cálculo dos erros de quantificação resulta inconsistência no cálculo da incerteza.
- Os limites dos erros de quantificação podem ser determinados por uma simples análise de repetitividade e reprodutibilidade.
- As informações acerca da estrutura do processo de medição podem ser obtidas a partir de técnicas multivariadas.

7.2.

Procedimento recomendado para a validação do método de Rietveld

De um modo geral, a metodologia para validação do método de Rietveld, que permite a quantificação de incertezas para análises de compostos com fases conhecidas, considerando um laboratório com as condições ambientais adequadas para a medição, deve levar em consideração:

1. Especificar os mensurandos;
2. Avaliar as características dos mensurandos, no caso das fases, como nas seções 5.1.1, 6.3.2.2, 6.4.1, 6.4.2 e 6.4.3;
3. Avaliar o efeito de cada mensurando isoladamente sobre a matriz da amostra: tempo, passo, como na seção 4.2.

4. Avaliar a interação dos efeitos de cada mensurando através de metodologia multifatorial.
5. Avaliar a faixa de 2θ necessária à leitura da matriz sem perda de informação como na Seção 6.5;
6. Avaliar outras possíveis fontes de incerteza.
7. Planejar o projeto experimental de validação levando em consideração diferentes percentuais de massas para o mensurando, como na seção 5.1.1.
8. Verificar as interações das fontes de incerteza através de metodologia multifatorial, utilizando os percentuais de massas para o mensurando obtidos no item anterior.
9. Avaliação da adequabilidade do sistema de medição e o construto de variação do processo de medição, como na seção 6.1.
10. Fazer o estudo de outras fontes de incertezas caso necessário.

Só então, pode-se tentar estabelecer um modelo de repetitividade e reprodutibilidade para cálculo do valor dos erros de quantificação dos percentuais das fases analisadas. Esse modelo terá como parâmetros os valores que tiverem sido determinados na análise metrológica (utilizando a metodologia acima) para as fases envolvidas, e só poderá ser aplicada a compostos utilizando as fases analisadas.
11. Determinar os erros de quantificação do percentual de massa de cada fase.
12. Planejar o procedimento de controle de qualidade
13. Implementar o método
14. Atualizar as estimativas de precisão e recuperação do método.
15. Atualizar e refinar a estimativa da incerteza de medição.

7.3. Recomendações para novos trabalhos

Recomenda-se que sejam feitos estudos semelhantes para:

1. Analisar as incertezas (limites superiores) na análise quantitativa de fases empregando diferentes programas públicos e privados.
2. Analisar a influência da faixa angular de difração sobre a análise quantitativa de fases.
3. Propor novas funções para o limite máximo das incertezas na análise quantitativa de fases.
4. Propor uma sistemática para fornecer limites máximos de incertezas.
5. Analisar as incertezas com o emprego de funções empíricas para compensar efeitos de micro-absorção e rugosidade.
6. Propor limites máximos de incertezas para o uso de padrão interno na determinação quantitativa de fase amorfa misturada com fases cristalinas.