

**UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA
FACULDADE DE ENGENHARIAS E ARQUITETURA
E URBANISMO
ENGENHARIA QUÍMICA**

**VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO ATRAVÉS DO
USO DE CEP – CONTROLE ESTATÍSTICO DE PROCESSO**

Alunas: Cláudia Pires Hespanha

Thaís Antunes Goulart

Orientadora: Prof.^a Vanesa M. Ferrari

São José dos Campos

2012

Universidade do Vale do Paraíba
Faculdade de Engenharia e Arquitetura e Urbanismo
Curso de Graduação em Engenharia Química

**VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO ATRAVÉS DO USO DE
CEP – CONTROLE ESTATÍSTICO DE PROCESSO**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Universidade do Vale do Paraíba, como requisito para aprovação na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso (X520056) realizado pelas alunas Claudia Pires Hespanha e Thaís Antunes Goulart no ano de 2012 sob orientação da professora Vanesa M. Ferrari.

São José dos Campos - SP,
14 de Dezembro de 2012

Claudia Pires Hespanha

Thaís Antunes Goulart

VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO ATRAVÉS DO USO DE CEP –
CONTROLE ESTATÍSTICO DE PROCESSO

Banca Examinadora:

Membro: Prof.^a. Mc. Valdirene Aparecida da Silva 

Membro: Prof.^a. Mc. Lizia Oliveira Acosta Dias 

Orientador: Prof.^a. Dr.^a. Vanessa Claudia Gisela Mitchell Ferrari 



Prof. Dr. Liu Yao Cho
Coordenador do Curso de Engenharia Química
Prof. Dr. Eduardo Jorge de Brito Bastos
Diretor da FEAU
Prof. Dr. Jair Candido de Melo
Reitor da UNIVAP

São José dos Campos
2012

RESUMO

Utilizando a técnica analítica de fluorescência de Raios-X, considerada não destrutiva [1], ou seja, pode ser repetida por inúmeras vezes sem que a amostra seja extinta, foi proposto através do controle estatístico de processos a aplicação de um estudo de repetibilidade e reprodutibilidade (R&R) para validação de dois métodos distintos, pastilhas prensadas ou fundidas para análise da dolomita, um mineral de carbonato de cálcio e magnésio $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, disponível na natureza em forma de rochas carbonatadas e utilizada como composição na fabricação de vidro para estabilidade do produto acabado.

Para tanto foi utilizado inicialmente padrões de dolomita reconhecidos para preparação da curva de calibração no equipamento de Fluorescência de Raios-X para amostras fundidas que não foram eficazes. Para validar o método de confecção e análise de pastilhas prensadas comparou-se os resultados de dois analistas que confeccionaram 3 pastilhas de amostras padrão distintas e reconhecidas de dolomita utilizando os mesmos métodos de mistura e prensagem. Posteriormente as amostras foram analisadas três vezes de maneira aleatória e os resultados obtidos do R&R entre 10% e 30%. O que leva a concluir que o método de medição através de pastilhas prensadas é adequado.

Apesar do método por pastilhas fundidas não ter sido finalizado, os testes serão continuados, pois traz benefícios ao processo produtivo da indústria de vidro por ser mais preciso se comparado com o método de pastilhas prensadas.

Palavras-chave: Fluorescência de Raios-X; Pastilha prensada; Pastilha fundida; CEP.

ABSTRACT

Using the X-rays fluorescence's analytical technique, considered non destructive [1], in other word, it can be repeated many times without the sample be extinct, it has been proposed by the statistical process control application from a study of repeatability and reproducibility (R&R) for two different methods validation, pressed pellets or fused to analysis of dolomite, a calcium and magnesium carbonate's mineral $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, it's available in nature in the form of carbonate rocks and it's used as part of the components in the glass production for the finished product's stability.

Initially it's been used two recognized dolomite's patterns to prepare the calibration curve in the x-ray fluorescence equipment for the fused samples that have not been effective. To validate the production and analysis methods of pressed pellets results, it's been compared two analysts results that produced three different and recognized dolomite samples using the same methods of mixing and pressing. After the samples been analyzed three times randomly and the results obtained from R&R between 10% and 30%. We can conclude that the measurement method by pressed pellets is appropriate.

Although the method for fused pellets hasn't been completed, the tests will keep be done, because it brings benefices to the glass industry production process, as it's more accurate if compared with the pressed pellets methods.

Keywords: X-Ray Fluorescence; Pressed pellets, Fused pellets; SPC.

INTRODUÇÃO

Com o avanço do crescimento industrial e o desenvolvimento de novas tecnologias para atendimento à demanda e exigência dos processos produtivos, o tempo de resposta dos resultados das análises diminuiu. Os métodos clássicos de análise conservam uma grande importância prática. Por outro lado, os modernos métodos instrumentais, com suas características especiais de sensibilidade, seletividade, rapidez na execução e possibilidade de condução automática, expandiram-se muito nos últimos tempos, transformando o seu uso em práticas analíticas correntes. Resultados que eram emitidos em semanas puderam ser entregues em minutos devido à substituição de métodos tradicionais em técnicas inovadoras.

As análises químicas são imprescindíveis em todas as atividades que envolvem processos produtivos podendo ser realizada por métodos tradicionais como análises por via úmida ou por modernas técnicas instrumentais como a fluorescência de raios-x. A análise química é da competência dos químicos, porém, o engenheiro deve ter conhecimento do trabalho desenvolvido para que possa avaliar a reprodutibilidade e exatidão dos resultados fornecidos e propor melhorias nos processos analíticos utilizados.

A indústria do vidro foi um dos setores que se beneficiou com a evolução das técnicas analíticas. A análise de compostos presentes no produto que antes levava tempo e utilização de reagentes químicos agressivos pôde ser substituída por métodos mais rápidos e que proporcionam maior segurança ocupacional aos analistas.

Há 20 anos, a análise química clássica utilizada para identificação dos óxidos presentes nas matérias-primas do vidro e do produto acabado foi substituída por técnicas avançadas de fluorescência de raios-x trazendo melhor repetibilidade e reprodutibilidade aos resultados obtidos.

O processo produtivo de vidro plano é robusto, produz 24 horas por dia, 365 dias ao ano por aproximadamente 15 anos, com manutenções periódicas sendo realizadas com o forno em funcionamento. As matérias-primas devem possuir estabilidade química e granulométrica para formação de composição adequada para cada tipo/cor de vidro podendo sofrer pequenas flutuações permissíveis e controladas no processo [2].

O controle das matérias-primas recebidas para elaboração do vidro deve ser rigoroso. Cada forno pode ter capacidade de 600 a 900 toneladas de produção diária. O processo de fusão deve ser dominado completamente em todas as suas fases e a produção realizada sob condições ideais, parâmetros estes obtidos através dos resultados analíticos. Com o aumento

da confiabilidade dos resultados analíticos, as alterações no processo produtivo passaram a ser realizados com mais segurança e sem perdas significativas.

O vidro é uma substância inorgânica, homogênea e amorfa, obtida através do resfriamento de uma massa em fusão. Na formulação são combinadas diferentes matérias-primas para atingir a composição química desejada (Figura 1).

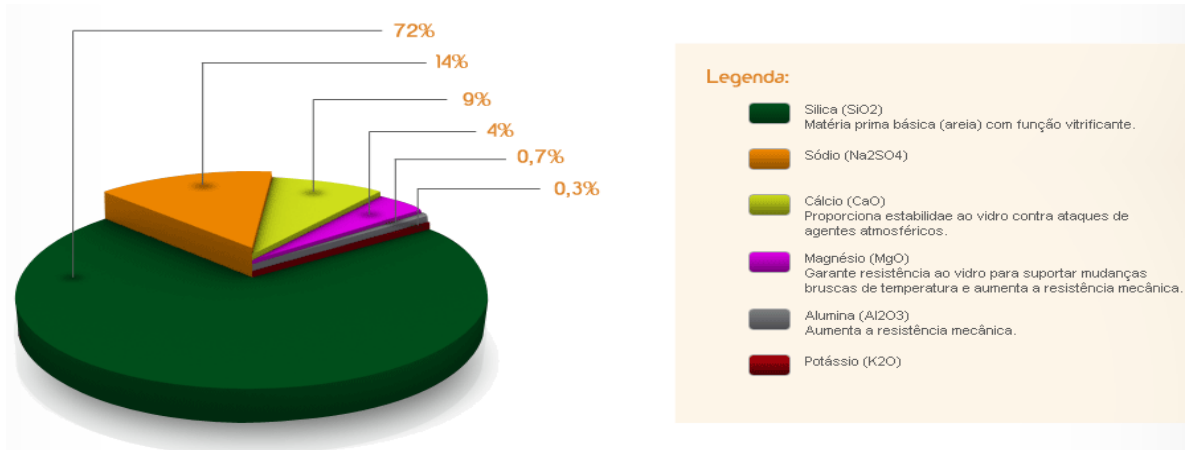


Figura 1: Composição química do vidro [3].

Uma das matérias-primas utilizadas para fabricação de vidro é a dolomita, que apresenta em sua composição teores expressivos de cálcio, que confere estabilidade ao vidro contra ataques de agentes atmosféricos, e magnésio, que garante resistência ao produto final para suportar mudanças bruscas de temperatura além de aumentar a resistência mecânica do vidro [3].

A dolomita, um mineral de carbonato de cálcio e magnésio $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, disponível na natureza em forma de rochas carbonatadas, pode ser utilizada como composição na fabricação de vidro sendo necessário controlar a porcentagem de óxidos presentes na rocha como SiO_2 (dióxido de silício), CaO (óxido de cálcio), MgO (óxido de magnésio), Al_2O_3 (óxido de alumínio) e Fe_2O_3 (óxido de ferro III). O método mais utilizado para caracterização das amostras da rocha é a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX ou XRF), que é uma das técnicas analíticas mais utilizadas em geoquímica. A indústria mineral, tanto de exploração como de beneficiamento também utiliza amplamente a fluorescência de raios X, especialmente para fins de controle de processo. As aplicações principais em geoquímica são as determinações de elementos maiores, menores e traços em rochas, solos e sedimentos obtendo resultados analíticos precisos através de valores obtidos da composição do material analisado comparado com padrões preparados [4] utilizados para construção das curvas de calibração. É uma técnica comparativa, sendo necessário dispor de uma série de padrões, se possível, nas faixas

de concentração dos elementos que se deseja analisar [5]. O método é considerado não destrutivo, ou seja, pode ser repetido por inúmeras vezes sem que a amostra seja extinta [1].

Um dos principais atrativos da XRF é a relativa simplicidade de preparação das amostras já pulverizadas. A fusão das amostras com fundentes e o posterior resfriamento produz vidros. Esta forma de homogeneização da amostra facilita a determinação de elementos maiores e menores (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe). A preparação direta de pastilhas prensadas a partir de amostras pulverizadas também é muito usada, mas encontra aplicação mais frequente na determinação de elemento-traço. Os limites de detecção da XRF convencional, da ordem de alguns até dezenas de ppm, não são uniformes para todos os elementos [6].

A fluorescência de raios X dos elementos presentes numa amostra ocorre quando esta é atingida por raios X oriundos de um tubo de raios X. Ao incidirem nos átomos da amostra, esses raios X primários ejetam elétrons das camadas próximas do núcleo. As vacâncias assim criadas são imediatamente preenchidas por elétrons das camadas mais externas e simultaneamente há emissão de raios X (fluorescentes ou secundários) cuja energia corresponde à diferença entre as energias dos níveis e sub-níveis das transições eletrônicas envolvidas [6].

As amostras de dolomita podem ser preparadas de duas maneiras distintas. Por meio da confecção de pastilhas prensadas de pó moído [7], ou fundidas através da técnica de fusão Claisse [4]. Por ser uma análise comparativa, a exatidão dos resultados depende da qualidade dos padrões, da qualidade da calibração, da qualidade da preparação de amostras e representatividade do ensaio.

O CEP – Controle Estatístico de Processos prega o controle da qualidade conduzido simultaneamente com o controle de processo [8] e é considerada uma técnica estatística que nos fornece subsídios para coleta de dados e formalização de um padrão, organização e a interpretação de dados, com o objetivo de controlar e melhorar continuamente a qualidade do produto. Com a aplicação de CEP é possível identificar problemas nas análises das matérias primas que interferem na qualidade do produto final visando diminuir desperdícios e retrabalhos bem como aumentar a produtividade. Desta maneira o processo de análise pode ser repetido e capaz de operar com pouca variabilidade.

O objetivo do trabalho é utilizar o estudo de repetibilidade e reprodutibilidade (R&R) para avaliar os dois métodos de medição, pastilhas prensadas e pastilhas fundidas analisadas por Fluorescência de Raios X e verificar se as técnicas analíticas são adequadas para ser

utilizada no controle de qualidade das matérias-primas no processo de fabricação de vidros. Os resultados permitirão ampliar o conhecimento sobre o uso de amostras prensadas e fundidas para análise qualitativa e quantitativa de óxidos presentes na dolomita. Assim, como dado complementar foi realizado análise sucinta da capacidade do fornecedor enviar a matéria-prima ao processo dentro da especificação definida pela indústria de vidro. Os resultados serão mostrados através de índices de capacidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

Para o trabalho apresentado foram recebidas 24 amostras em datas diferentes tal e qual do fabricante de dolomita com cerca de 500g de amostra, pesada em balança semi-analítica, modelo PB3002®. Considerou-se que as amostras recebidas foram representativas da amostra primária.

Cuidados nas etapas de homogeneização, fragmentação e mistura do material com os ligantes foram tomados para obtenção de boa reprodutibilidade dos resultados.

A homogeneização utilizada no trabalho desenvolvido foi executada através do método de pilhas. Para construção da pilha tronco de cone, a amostra coletada foi colocada sobre um papel quadrado e os vértices levantados alternadamente para que o material da base da pilha de um dos lados seja alocado no topo da pilha, em cada passada [9]. Na Figura 2 tem-se uma representação esquemática da construção de uma pilha cônica.

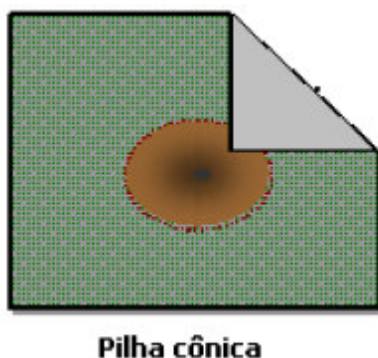


Figura 2: Representação esquemática da construção de pilha cônica [9].

A amostra foi considerada homogênea após 10 repetições.

Quarteamento ou fragmentação é o processo de redução da amostra a pequenas proporções representativas da amostra inicial. Esta operação pode ser manual ou mecânica [10].

Na redução de massa das amostras foram utilizados quarteadores Jones® até a obtenção de poucas gramas, as quais foram encaminhadas à moagem para preparar a amostra de forma igualitária. O equipamento é constituído por uma série de calhas inclinadas, ora para um lado, ora para o outro. A alimentação se faz na parte superior que tem uma forma tronco-piramidal com amostra previamente seca, pois a umidade excessiva pode aglutinar o material perdendo

assim sua representatividade. A largura de calha é três vezes o tamanho do maior fragmento conforme mostrado na figura 3.



Figura 3: Ilustração seqüencial do quarteamento de uma amostra em um quarteador

Jones [9].

A amostra inicial, homogeneizada, seca em estufa a 120°C por 1 hora e, após sucessivas fragmentações, obtém amostras reduzidas de aproximadamente 100g que foram posteriormente encaminhadas ao moinho planetário Pulverisette®, marca Fritsch, a 380 rpm durante 7 minutos em panela e esferas de tungstênio para evitar contaminação do material. No caso de haver presença de tungstênio no material analisado pode-se considerar que o mesmo advém da panela utilizada na moagem, uma vez que não há presença deste metal na matéria-prima utilizada. Adicionalmente por ser um material mais duro que os óxidos presentes na dolomita, dificilmente há contaminação das amostras por tungstênio.

Após moagem, as amostras são encaminhadas para serem segregadas em peneira, malha 200 mesh, com abertura de 0,075 mm, para garantir a homogeneidade no tamanho dos grãos. Este parâmetro é de grande importância para obtenção do resultado final das análises, pois a penetração dos raios-x na amostra é de poucos microns e deve compreender a maior área dentro da qual todas as partículas que compõe a amostra devem estar disponíveis para que a leitura seja clara e compreenda todos os elementos químicos presentes na amostra em questão [10]. Quando a amostra é heterogênea em função do tamanho dos grãos o que é analisado pode não ser representativo.

Preparação da pastilha prensada:

O procedimento de preparação das pastilhas prensadas constou exatamente de 1,0000 gramas ($\pm 0,0005g$) de compactante (Cera Wax® da marca Merck e fórmula $C_6H_8O_3N$) e 5,0000 gramas ($\pm 0,0005g$) do material a ser analisado em balança analítica. As misturas

preparadas da adição do material de referência e a cera foram homogeneizadas por 20 minutos no misturador de marca Turbula®.

Após a etapa de mistura, cada amostra foi posta sobre uma camada de ácido bórico e compactada a 20 toneladas por 20 segundos em prensa hidráulica (marca Herzog modelo HTP-40), ilustrada na figura 4.



Figura 4: Prensa hidráulica marca Herzog.

A planicidade da amostra também é de fundamental importância, pois considerando a regra geral, quanto mais polida a superfície da amostra a ser analisada, maior a intensidade da radiação fluorescente, pois caso haja relevos, estes farão com que existam “sombras” e colaborem com o espalhamento dos raios e possíveis erros de resultado de análise.

As pastilhas prensadas podem produzir efeitos matriz durante a análise que influenciam diretamente no resultado obtido. O efeito matriz deve-se à influência que a composição da amostra exerce na detecção do sinal analítico, por este motivo a influência da granulometria no resultado. O principal efeito matriz provém da reabsorção parcial dos raios-x emitidos pelos demais elementos presentes na amostra, ou seja, durante a análise de uma espécie, quando um elemento é excitado e produz seus raios-x característicos, estes são parcialmente absorvidos pelos demais elementos presentes, ainda ao longo da trajetória para sair da espécime. A distribuição de tamanho de partícula deve ser controlada, ou então a absorção preferencial de radiação secundária pode ocorrer nas partículas de tamanhos diferentes [11].

Preparação das pastilhas fundidas:

O fundente utilizado para elaboração das pastilhas fundidas foi o tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) que possui características adequadas por ser de custo razoavelmente aceitável, e

pouco higroscópico. Seu ponto de fusão é alto, se comparado com outros fundentes, cerca de 920°C. Não é o mais eficiente, porém é o mais indicado para análise de dolomita por não contaminar a amostra uma vez que a matéria-prima não possui em sua composição lítio.

Na preparação de pastilhas fundidas, foi utilizado 8,5000g de fundente tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e 1,7000g, ($\pm 0,0005\text{g}$), aproximadamente do material a ser analisado moído, postos em cadinho de platina e submetido à homogeneização para melhor mistura da amostra. Em seguida cada mistura foi fundida a aproximadamente 1200° C em forno elétrico (marca Claisse, modelo TheOx®)[5] por 23 minutos, obtendo-se assim um material não cristalino (material vítreo) próprio para a análise de fluorescência.

Ao disponibilizar a mistura em cadinho de platina (Figura 5b), o forno aquece a amostra por indução. Posteriormente, o cadinho é balançado para homogeneização da massa fundida, vertidas em um molde (Figura 5a), também de platina, pré-aquecido e resfriado com ar comprimido, possibilitando a obtenção de pastilhas vítreas homogêneas, sem defeitos e nas dimensões necessárias do equipamento de FRX.

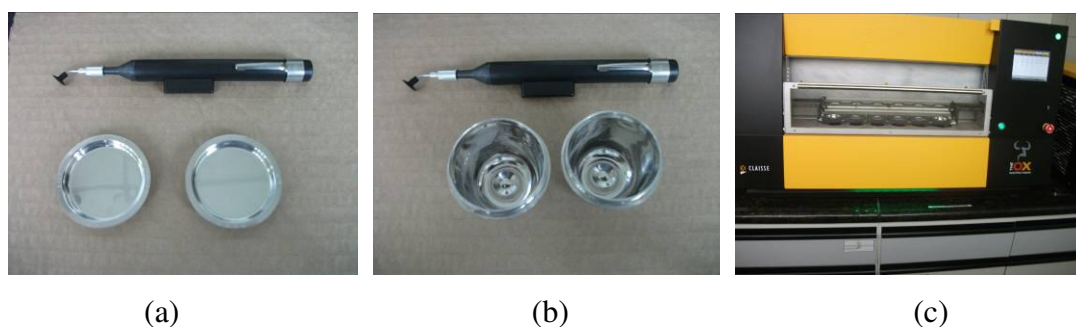


Figura 5: (a) e (b) Formas e cadinhos de platina e (c) forno TheOx® .

Todo o processo de fusão é automatizado, desde a colocação dos cadinhos até o completo resfriamento das amostras.

Tanto as pastilhas prensadas como fundidas possuem 40 mm de diâmetro. Dimensão esta ideal para serem utilizadas no porta-amostra do equipamento FRX.

Ensaio de Fluorescência de Raios X (FRX)

O espectrômetro de fluorescência de raios-x é da marca Philips modelo Magix atrelado a um micro computador que através do software SUPERQ® versão 5.0G gerencia as atividades do equipamento, incluindo a calibração e a execução das análises. Para calibração cria-se uma aplicação específica para cada tipo de material onde são inseridas e arquivadas informações sobre o método de preparação das pastilhas (fundidas ou prensadas) como a

proporção de amostra, curvas de calibração, tempo de radiação da amostra na leitura e correções de efeito matriz. A medição relaciona a intensidade de radiação captada com as informações sobre as concentrações fornecidas gerando a partir destes dados uma curva de calibração de intensidade de radiação ionizante em contagens por segundo (cps) *versus* a concentração química (%).

Para este trabalho foram utilizados padrões reconhecidos para construção da curva de calibração a ser utilizada como comparação para determinação quantitativa dos elementos presentes na dolomita. Os padrões do minério utilizado para construção da curva de calibração no equipamento de FRX possuem certificado com referências internacionais e proporções de cada óxido (Anexo 1).

Para análise dos teores de óxido de cálcio da dolomita foram utilizados 50v e 40mA de energia no equipamento de Fluorescência de Raios-X e 24v e 100mA para análise do óxido de magnésio. Tais especificações são determinadas automaticamente pelo software instalado no equipamento. Cada leitura levou em média 3 minutos.

A precisão e exatidão do método são altas, os resultados são rápidos e sua técnica é segura e não poluente.

Análise dos dados

Para verificação se os métodos de medição são adequadas para o processo produtivo, pastilha fundida e pastilha prensada, foi realizado um estudo de repetibilidade e reprodutibilidade (R&R), que fornece um resultado percentual.

Na avaliação dos sistemas de medição, indica-se o uso dos seguintes critérios: o sistema é aceito se o R&R for menor que 10%, o sistema pode ser aceito se o R&R estiver entre 10 e 30 % e o sistema é rejeitado se o R&R for maior que 30% [16]. Os dados obtidos foram calculados e processados no Minitab® versão 15.

Cada operador confeccionou 3 pastilhas de amostras padrões distintas e reconhecidas de dolomita utilizando os mesmos métodos de mistura e prensagem citados anteriormente no corpo deste trabalho. As amostras foram analisadas em triplicata de maneira aleatória e os resultados obtidos comparados entre os dois analistas definidos para validação do método. Para estas amostras não houve necessidade de realizar a etapa inicial de homogeneização e fracionamento uma vez que as amostras padrões são fornecidas já moídas. As amostras padrão utilizadas foram:

- Padrão Calcáreo Dolomítico 48;

- Padrão EURO NORM-CRM nº 782 – Dolomite

- Padrão NCS DC 14019 – Dolomite

Para verificação da capacidade do fornecedor enviar a matéria-prima ao processo dentro da especificação definida pela indústria de vidro foram realizadas 24 análises de amostras (pastilhas prensadas) encaminhadas ao laboratório químico pelo fornecedor de dolomita em dias distintos. Os dados levantados foram inseridos no Minitab®, um programa de computador voltado para fins estatísticos que processou os dados matematicamente e emitiu os resultados de C_p e C_{pk} para os óxidos mais importantes destas amostras, o óxido de magnésio e o óxido de cálcio. Todas as amostras analisadas seguiram os mesmos critérios de amostragem, homogeneização, fragmentação descrita no corpo deste trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram confeccionadas 8 pastilhas fundidas dos padrões listados no Anexo 1 para construção da curva de calibração no equipamento FRX na proporção de 10,0000g do fundente tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e 1,0000g ($\pm 0,0005\text{g}$), aproximadamente do material a ser analisado.

A fusão no equipamento TheOx® obtida foi adequada conforme mostrado na figura 7 :

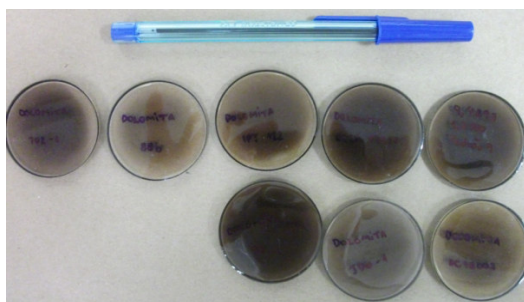


Figura7: Pastilhas fundidas e passadas no Raios-X.

Durante a leitura das amostras padrão no equipamento para construção da curva de calibração pode-se observar desvio dos valores do óxido de alumínio em todas as amostras comprovando assim que a proporção inicialmente planejada de fundente era muito alta. A diluição da amostra não permitiu que o equipamento lesse corretamente o teor do óxido de alumínio.

A fusão de materiais elimina alguns problemas associados aos tamanhos de partículas e efeitos matriz encontrados em análises com pastilhas prensadas. Ao fundir a matéria-prima, a estrutura molecular é desfeita e a homogeneização entre os elementos químicos torna-se mais eficiente. As pastilhas geradas por fusão possuem superfícies planas, espelhadas e rígidas, o que evita espalhamento dos raios-x e podem ser conservadas por mais tempo nos dessecadores.

A grande desvantagem deste método é a determinação de traços de elementos diluídos na amostra fundida em função da sensibilidade do equipamento de fluorescência uma dos fatores que invalidou a primeira análise para construção da curva de calibração.

Uma nova proporção de fundente foi proposta para diminuir a diluição da amostra e assim o alumínio ser detectado na quantidade correta. Foram confeccionadas mais 8 pastilhas padrões fundidas na proporção de 1,7000g de fundente tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e 8,5000g ($\pm 0,0005\text{g}$), aproximadamente do material a ser analisado.

A fusão das amostras não ocorreu a contento, podendo ser observado que apenas uma pastilha disposta no canto esquerdo do forno de fusão fundiu corretamente. As demais amostras foram perdidas, pois não conformaram adequadamente nas formas de platina. A seguir, podemos observar as amostras em formato de “meia lua” (Figura 8).

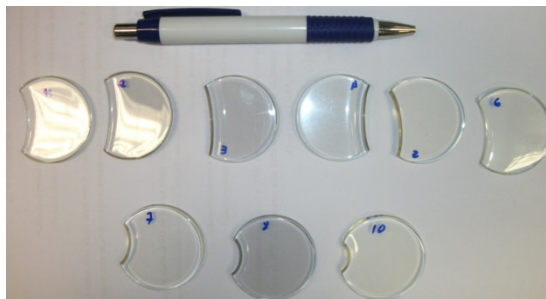


Figura 8: Pastilhas fundidas no forno de fusão TheOx®.

Uma discussão sobre as causas possíveis que ocasionaram tal defeito foi feito em conjunto com outro laboratório químico, CETEV – Centro Técnico de Elaboração do Vidro, que realiza análises de matérias-primas com pastilhas fundidas. Pode-se observar que uma possível causa seria a falta de calibração do forno com relação ao gradiente de temperatura na área de fusão.

Novamente, uma amostra de cada padrão restante foi preparada e fundida somente no primeiro porta amostras do lado esquerdo do forno que apresentava gradiente de temperatura adequado.

Durante a leitura das amostras fundidas para construção da curva de calibração observou-se novamente desvios dos valores de todos os óxidos presentes nas pastilhas. Com os resultados negativos obtidos e o tempo insuficiente para finalização de novos testes optou-se por avaliar somente o método de medição, R&R das pastilhas prensadas.

Avaliação de R&R para amostras prensadas

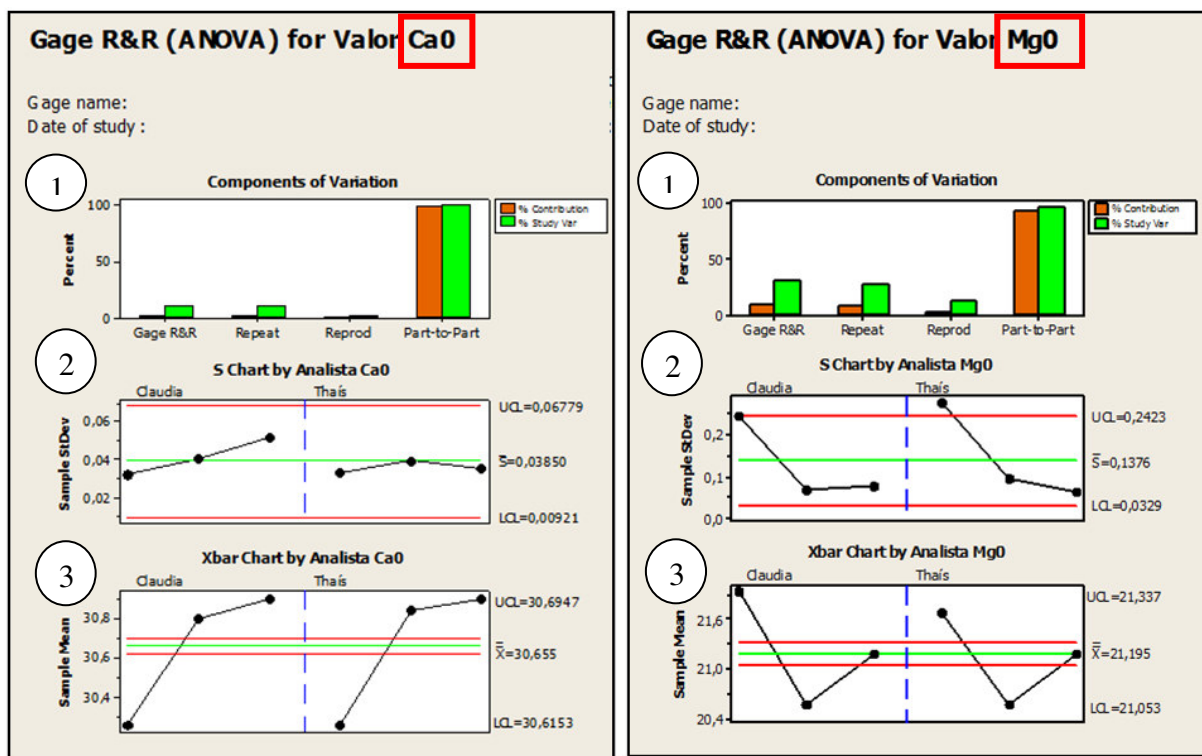
Para avaliação do R&R foram confeccionadas 3 pastilhas prensadas de amostras padrão distintos pela analista Thaís e 3 pastilhas dos mesmos padrões confeccionados da mesma maneira pela analista Claudia obtendo os seguintes resultados processados no Minitab® para os óxidos de Cálcio e Magnésio respectivamente:

Tabela 1: Dados da variação do CaO e MgO.

	(%SV) Estudo da Variação	(%SV) Estudo da Variação
	CaO	MgO
Varição total da medição entre os analistas (repetibilidade e reprodutibilidade) R&R	11,34	28,55
Repetibilidade	11,04	25,63
Reprodutibilidade	2,58	12,58
Medidas dos analistas	0	0,93
Medida dos analistas x influência da peça	2,58	12,54
Varição da amostra (influência da variação da peça no processo de medição)	99,36	95,84
Varição total do processo	100	100

A % de R&R representa a variação da análise comparada à variação entre os analistas. Os resultados obtidos a partir dos dados processados no Minitab® demonstram que tanto para as análises de CaO (11,34%) quanto para MgO (28,55%), os dois analistas obtiveram boa repetibilidade e reprodutibilidade, alcançando porcentagens entre 10 e 30% demonstrando que o método de medição por pastilhas prensadas pode ser aceito e está adequado para o processo produtivo. Pudemos observar que as medidas de CaO tem porcentagem menor que o MgO na análise de R&R. O resultado demonstra que o método utilizado é mais estável para o óxido CaO.

Os gráficos obtidos de CaO e MgO pelo programa mostram detalhes dos resultados obtidos para análise do R&R realizado entre os dois analistas:



(a)

(b)

Figura 9: Dados processados pelo Minitab®, versão 15 para análise comparativa do CaO (a) e MgO (b).

1 - As barras “Gage R&R (medida do R&R – repetibilidade e reprodutibilidade)”, “Repeat – (repetibilidade)” e “Reprod – (reprodutibilidade)” devem ser pequenas quando comparadas às barras “Part-to-part (parte a parte referindo-se a amostra)”. “Part-to-Part” representa a influência da variação da amostra em relação à variação total. Para os dois gráficos apresentados pode ser observado que as barras “Gage R&R”, “Repeat” e “Reprod” são pequenas em relação à barra “Part-to-Part”.

2 – Os pontos nos gráficos “S Chart by analista CaO/MgO” devem ficar sob controle e quanto menor o valor dos pontos, mais preciso é o método. Representa a repetibilidade entre as peças.

3 – Nos gráficos “Xbar”, os pontos representam para cada analista, a média das medidas realizadas para cada amostra. Os limites de controle em vermelho (UCL e LCL) estão calculados a partir do desvio padrão da repetibilidade. Este gráfico representa a variação das peças em relação ao sistema de medição. Os pontos que estão fora dos limites indicam que a variação do sistema de medição entre os analistas é menor que das peças para os dois óxidos.

A continuação da interpretação dos gráficos é demonstrada a seguir:

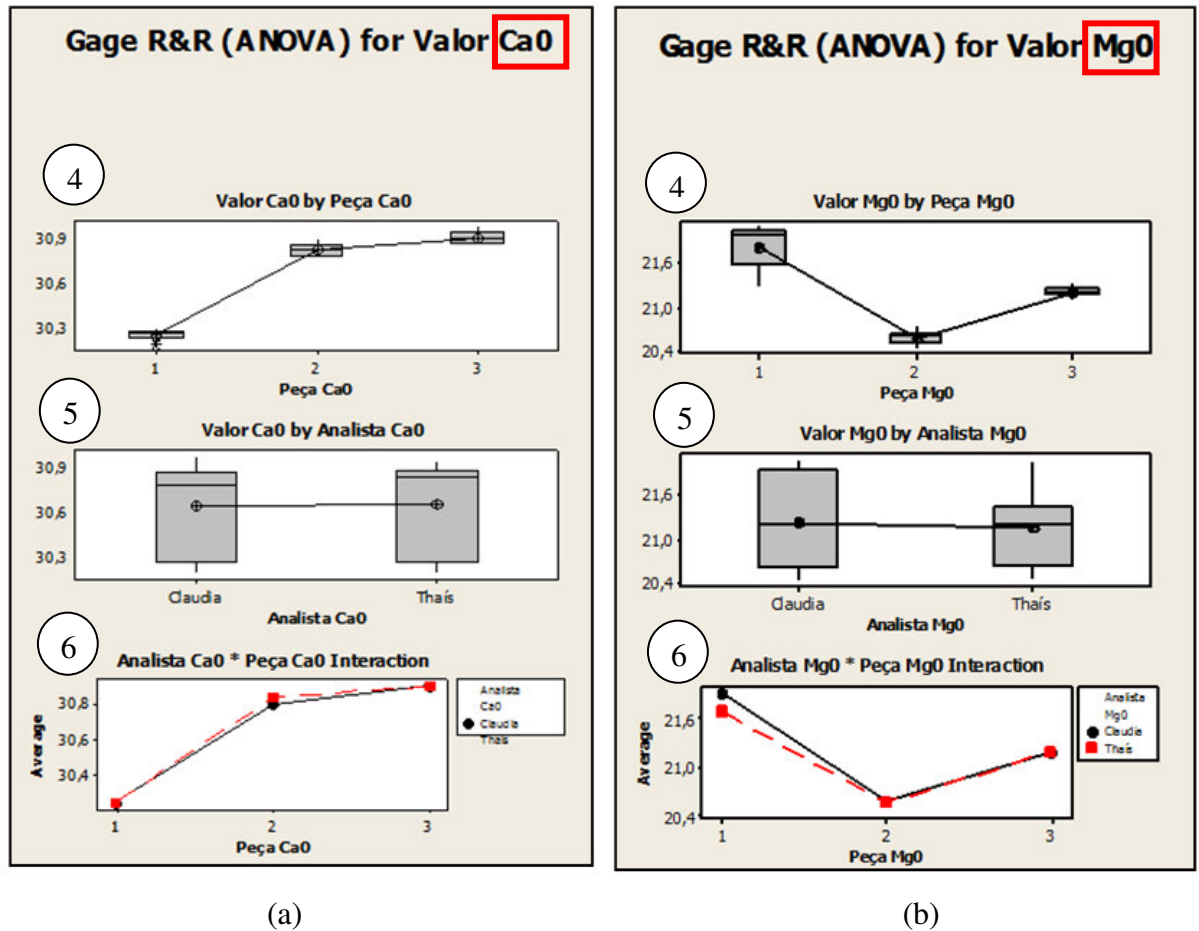


Figura 10: Dados processados pelo Minitab®, versão 15 para análise comparativa do CaO (a) e MgO (b).

4 – Os gráficos “by Peça CaO/MgO” mostram as medidas coletadas no estudo, organizadas por amostras e com as média (círculos com uma cruz interna) entre os analistas. O gráfico mostra que as medidas realizadas entre os analistas variaram pouco e que eles conseguiram identificar diferenças dos teores dos óxidos de MgO e CaO entre as amostras (3 amostras padrão).

5 – Os gráficos “by Analista CaO/MgO” mostram as medidas de estudo, organizadas por analista e com as médias. As medidas dos dois analistas variaram de forma parecida e as médias ficaram próximas a uma linha horizontal identificando que os dois analistas mediram os valores muito próximos.

6 – Os gráficos “CaO/MgO* Peça CaO/MgO interaction” mostram as médias das medidas realizadas por cada analista em cada amostra. Cada linha liga a média de um analista. Pode-se observar um bom resultado próximo ao ideal, pois as linhas seguem o mesmo comportamento (paralelas e coincidentes).

Os resultados comparativos para o óxido de Cálcio foram melhores que os resultados obtidos para magnésio, porém o método de medição foi considerado confiável e adequado para o processo de análise química da dolomita.

Avaliação da Capacidade do Fornecedor

Para o estudo da capacidade do processo deve ser observado inicialmente se o processo está estável e se os valores obtidos obedecem a uma distribuição normal.

Para avaliação da estabilidade de processo utilizamos neste trabalho o estudo das cartas de controle dos óxidos de cálcio e magnésio. As cartas de controle dos dois óxidos foram obtidas a partir do processamento de dados pelo Minitab® das 24 amostras de dolomita recebidas do fornecedor.

O uso de cartas de controle variável (Figura 11) que medem, para um processo sob controle estatístico, a relação entre as faixas de tolerância especificadas para cada óxido e a variabilidade natural do processo produtivo (a variabilidade devida às causas comuns), foi utilizada para verificar se o processo é estável. Observamos que não houve presença de causas especiais, causas específicas, acidentais e imprevisíveis que geralmente afetam uma determinada operação da máquina, operador ou período de tempo, identificando que o processo está estável conforme demonstrado a seguir:

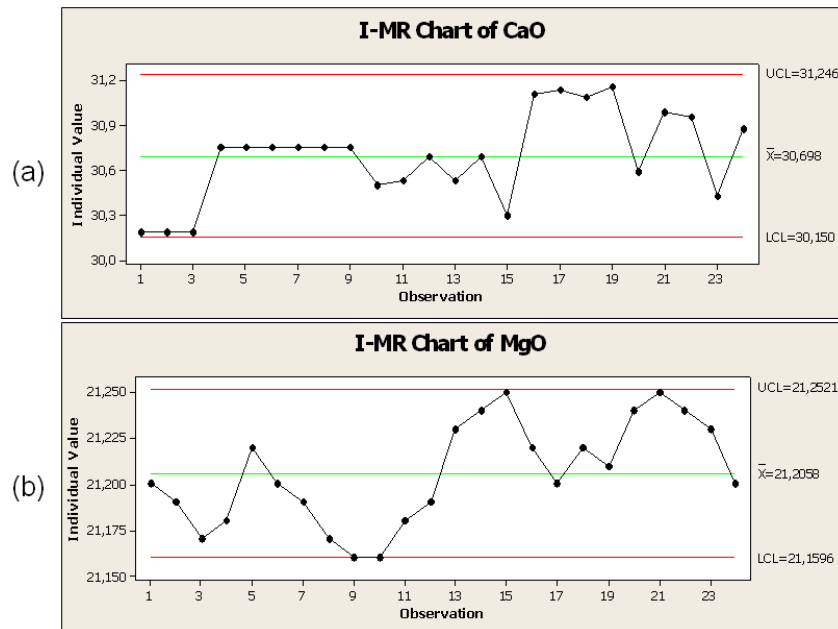


Figura 11: Cartas de controle processadas pelo Minitab®, versão 15 para análise do CaO (a) e MgO (b).

A distribuição Normal (Figura 12) é uma das mais importantes distribuições da estatística, conhecida também como Distribuição de Gauss ou Gaussiana, é descrita por seus parâmetros de média e desvio padrão, para determinar a probabilidade em uma distribuição Normal.

A partir dos resultados obtidos pelo Minitab® a distribuição das medidas obtidas dos dois óxidos demonstrou que aderem à distribuição Normal e que, portanto pode ser analisado o Cpk do processo.

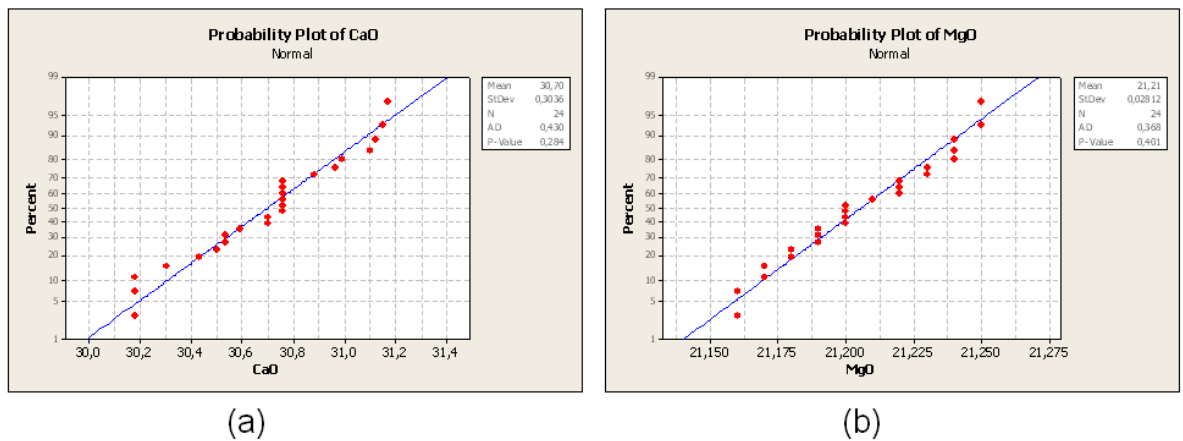


Figura 12: Distribuição Normal obtidas pelo Minitab®, versão 15 para análise do CaO (a) e MgO (b).

Os resultados de Cp e Cpk de cada óxido são mostrados a seguir:

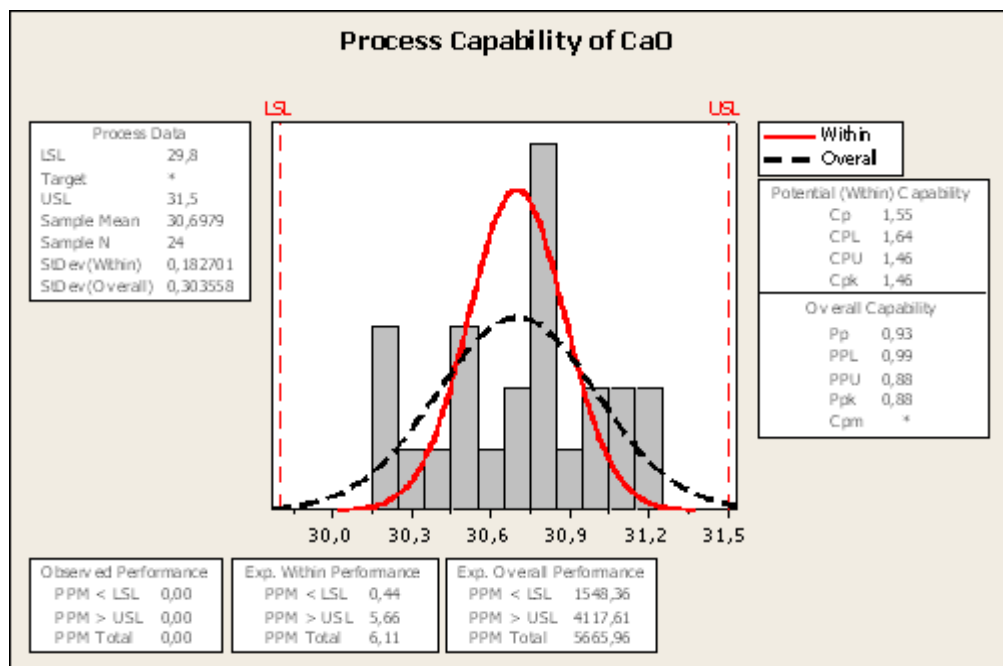


Figura 13: Dados processados pelo Minitab®, versão 15 para análise do CaO das amostras enviadas pelo fornecedor.

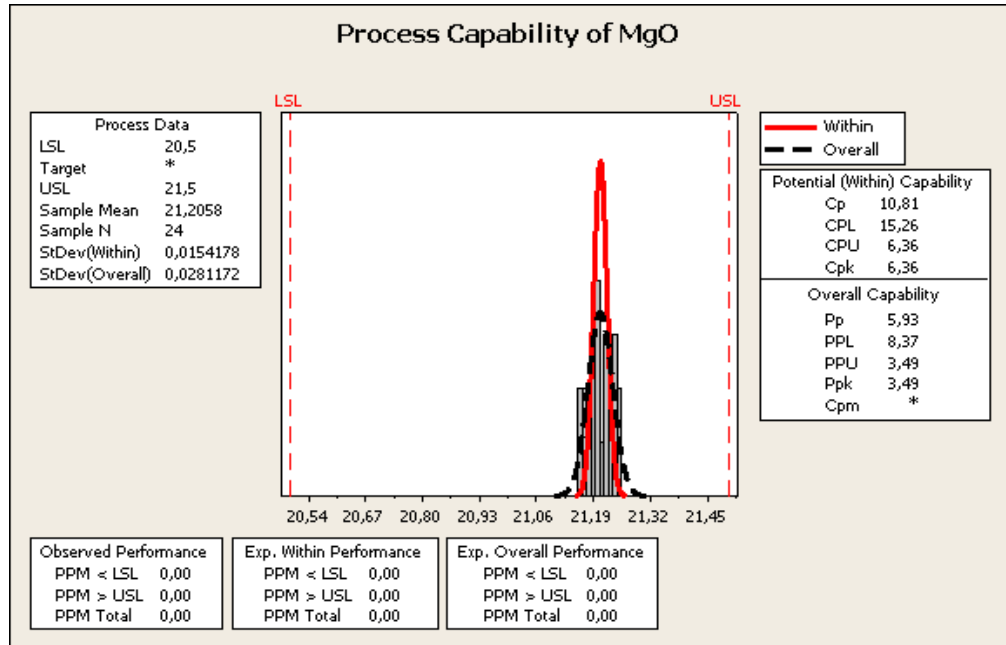


Figura 14: Dados processados pelo Minitab®, versão 15 para análise do MgO das amostras enviadas pelo fornecedor.

Comparando os resultados obtidos do Cpk (Figuras 13 e 14) dos dois óxidos analisados e a Tabela 1 demonstra-se que o fornecedor é capaz de entregar a matéria-prima dentro da especificação determinada.

CONCLUSÃO

O resultado final sobre a comparação das duas técnicas de preparação de amostra, pastilhas prensadas e fundidas, não pode ser obtido devido a fatores não previstos ao longo do projeto, porém alguns dados importantes puderam ser observados sobre as duas técnicas.

A confecção de amostras fundidas é mais lenta que de uma pastilha prensada. O custo para aplicação do método de fusão é maior. A conservação dos materiais de platina utilizados na fusão como os cadinhos e formas exige cuidados que toma tempo dos analistas e exigem peças sobressalentes com custos elevados. Toda fusão exige o uso de reagentes tensoativos para evitar que o material fundido deixe resíduos aderidos nos cadinhos e moldes, porém, apesar das desvantagens citadas a técnica de fusão é considerada, segundo bibliografia, mais precisa que as de pastilhas prensadas. O ganho com a redução de custos ao processo produtivo, devido a maior precisão pela pastilha fundida sobrepõe os custos do método, pois as modificações passam a ser feitas com mais segurança e menos perdas. Apesar do método por pastilhas fundidas não ter sido finalizado, novos testes serão feitos em parceria com o laboratório químico do CETEV – Centro Técnico de Elaboração do Vidro e com o fornecedor do forno de fusão Claisse TheOx®.

O método por pastilhas prensadas foi considerado adequado para atender as necessidades do processo produtivo.

O fornecedor de dolomita foi considerado capaz de atender as especificações exigidas pela indústria de vidro para os óxidos de cálcio e magnésio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jenkins, R., X-Ray Fluorescence Spectrometry, Interscience, Wiley (1999) 26-28.
- [2] GOERK, H., Glass Raw Materials and Batch Preparation, DETAG, Germany (2000) 4.
- [3] <http://www.cebrace.com.br/v2/vidro/composicao-quimica> acessado em 01/11/2012.
- [4] Beckhoff, B., Kanngießler, B., Wedell, R., Wolff, H., HANDBOOK of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer, Berlim (2006) 26-28, 419-424.
- [5] Cienfuegos, F., Vaitsman, D., Análise Instrumental, Interciência, Rio de Janeiro, Brasil (2000) 461-523.
- [6] http://www.quimica.ufpr.br/nunesgg/CQ027/CQ027_trabalho/Fluorec%EAnCIA%20de%20Raios%20-%20X.pdf acessado em 22/11/12.
- [7] Bamford, S., Dargie, M., Greaves, E., Holynska, B., Markowicz, A., Van Grieken, R., Vis, R.D., Walsh, R.L., Sample Preparation Techniques in Trace Element Analysis by X-Ray Emission Spectroscopy, IAEA, Austria (1983) 55.
- [8] RAMOS, A. W., CEP para processo contínuo e em bateladas, Edgard Blucher, São Paulo, Brasil (2000) 125.
- [9] OLIVEIRA, M.L.M., Amostragem, CETEM, Rio de Janeiro, Brasil (2007) 24.
- [10] BRISOLA, D.F., Otimização no preparo de amostras para análise em espectrofotômetro de fluorescência de raios-X, XVI Jornada de Iniciação Científica – CETEM, Rio de Janeiro, Brasil (2008) 202-203.
- [11] GRIEKEN, R.E., MARKOWICZ, A.A., Handbook of X-Ray Spectrometry, 2ª ed, CRC Press (2001) 423-425.
- [12] BELMONT, E.P., Espectrometria por Fluorescência de Raios X por reflexão total: Um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, (2005) 36.
- [13] OLIVEIRA, E.C., Estabelecimento de campos padrões de raios-x de energia baixas, nível radioproteção, para calibração de instrumentos, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil (1995) 5.
- [14] GRAÇA, J. C., O CEP acaba com as variações? Revista Controle da Qualidade, Banas, São Paulo, Brasil (1996) 84-85.
- [15] GEORGE, M.L., Maxey J., Rowlands D., Price M., The Lean Six Sigma Pocket Toolbook: A Quick Reference Guide to 100 Tools for Improving Quality and Speed. McGraw-Hill. United States (2004) 90-96.

[16] ALVES, P.H.B.F., NEUMANN, C.S.R., RIBEIRO, J.L.D., Etapas para implantação de controle estatístico do processo: um estudo aplicado, XXIII ENEGEP – Ouro Preto, MG, Brasil (2003) 3.

ANEXO I

Tabela dos Padrões

Tabela 1: Valores referentes ao padrão Calcário Dolomítico 48:

Componentes %	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SrO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Perda ao Fogo
Média	31,0	0,45	0,17	0,17	0,006	0,014	0,022	0,009	21,2	0,013	0,026	46,9
Desvio Padrão Estimado	0,1	0,02	0,01	0,02	0,001	0,002	0,002	0,001	0,1	0,003	0,003	0,1

Fonte: IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., 1982.

Tabela 2: Valores referentes ao padrão EURONORM – MRC n°702-1 DOLOMIE:

Componentes %	Fe	Si	Ca	Al	Ti	Mg	P	Mn	S
Média	0,440	1,04	21,48	0,21	0,013	12,37	0,024	0,098	0,027
Desvio Padrão Estimado	0,025	0,03	0,27	0,04	0,005	0,33	0,003	0,006	0,010

Fonte: ECISS Comitê Europeen de Normalisation du Fer et de L'Acier, 1992.

Tabela 3: Valores referentes ao padrão EURONORM – CRM n°782-1 DOLOMITE:

Componentes %	Si	Al	Ti	Fe	Mn	Ca	Mg	Perda ao fogo	Cr	K	P	Pb
Média	0,1242	0,0551	0,0025	0,3145	0,0631	21,6825	12,8382	47,2510	0,0006	0,0216	0,0056	0,0027
Desvio Padrão Estimado	0,0062	0,0045	0,0003	0,0095	0,0035	0,0868	0,1628	0,2338	0,0002	0,0021	0,0005	0,0003

Fonte: ECISS Comitê Europeen de Normalisation du Fer et de L'Acier, 1996.

Tabela 4: Valores referentes ao padrão NCS DC 14019 DOLOMITE:

Componentes %	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	P	S	Perda ao Fogo
Média	30,60	20,73	0,96	0,295	0,376	0,062	0,0012	0,174	46,30
Desvio Padrão Estimado	0,15	0,12	0,03	0,010	0,010	0,002	0,0001	0,005	0,12

Fonte: China National Analysis Center for Iron and Steel, 1997.

Tabela 5: Valores referentes ao padrão CALCÁRIO DOLOMÍTICO IPT 122:

Componentes %	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SrO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Perda ao Fogo
Média	32,0	4,3	0,65	1,24	0,06	0,042	0,048	0,018	17,5	0,019	0,43	43,3

Fonte: IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., 2001.

Tabela 6: Valores referentes ao padrão NCS DC 18007 DOLOMITE:

Componentes %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S	K ₂ O	Na ₂ O	Perda ao Fogo
Média	5,01	1,05	0,56	28,57	19,84	0,020	0,68	0,031	43,95
Desvio Padrão Estimado	0,04	0,040	0,01	0,18	0,21	0,001	0,03	0,003	0,19

Fonte: China National Analysis Center for Iron and Steel, 2005.

Tabela 7: Valores referentes ao padrão n° K4/2 DOLOMITE:

Componentes %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Mn	Resíduo Insolúvel
Média	0,93	0,46	31,3	20,1	0,56	0,033	1,24
Desvio Padrão Estimado	0,01	0,01	0,1	0,1	0,01	0,003	0,04

Fonte: ICRM The Institute for certified Reference Materials.

Tabela 8: Valores referentes ao padrão BH 0119-2 Wa DOLOMITE:

Componentes %	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	S	P	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	Perda ao Fogo
Média	35,0	17,88	0,048	0,025	0,495	0,009	0,0012	0,02	0,0011	0,013	46,37
Desvio Padrão Estimado	0,11	0,06	0,002	0,001	0,007	0,001	0,0001	0,001	0,0003	0,001	0,1

Fonte: MBH Analytical Ltd, s.d..

Tabela 9: Valores referentes ao padrão JDo-1 DOLOMITE:

Componentes %	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Perda ao Fogo
Média	33,96	0,216	0,0222	0,0174	0,00133	0,00657	0,0343	18,47	0,0129	0,0023	43,3

Fonte: GSJ Geochemical Reference Samples, 1996.

Tabela 10: Valores referentes ao padrão 88b DOLOMITIE LIMESTONE:

Componentes %	Al ₂ O ₃	CaO	CO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	SrO
Média	0,336	30,0	46,37	0,277	0,1030	0,0160	21,03	0,0290	0,0044	1,13	0,0076
Desvio Padrão Estimado	0,013	0,05	0,12	0,002	0,0024	0,0012	0,07	0,0007	0,0003	0,02	0,0003

Fonte: National Institute of Standards & Technology, 1994.