

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Estudo da validação de padrões para caracterização química de ligas ferrosas e não ferrosas

Bolsista: Cíntia Souza Ferreira Santos

Orientador(a): Sergio Luis Graciano Petroni

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2014 a julho de 2015

Resumo

O uso de padrões em análises químicas é fundamental para a rastreabilidade de resultados. Materiais de referência e padrões estáveis normalmente apresentam prazos de validade inferiores ao seu tempo de degradação. No caso de padrões e materiais de referência de ligas metálicas, é muito comum que estes materiais durem por anos sem prejuízo às suas características de composição. Apesar disso, muitas vezes esses materiais acabam sendo desprezados nos laboratórios por não atenderem aos requisitos de normas, as quais impõem a suas utilizações dentro do prazo de validade exibido nos seus rótulos. Por serem materiais de custo elevado, a busca de uma alternativa de revalidação torna-se uma necessidade prática e econômica nestes casos. O objetivo deste trabalho é avaliar materiais de referência certificados de ligas ferrosas e não ferrosas quanto à estabilidade química, e revalidá-los quando possível para utilização adequada em métodos de análise química de caracterização de ligas de interesse aeroespacial.

1. Introdução

De acordo com o vocabulário internacional de metrologia (VIM), material de referência (MR) é um material, suficientemente homogêneo e estável em relação a propriedades específicas, preparado para se adequar a uma utilização pretendida numa medição ou num exame de propriedades qualitativas [1]. Por sua vez, materiais de referência certificados (MRC) são materiais de referência acompanhados de uma documentação emitida por uma

entidade reconhecida, a qual fornece um ou mais valores de propriedades especificadas com as incertezas e as rastreabilidades associadas, utilizando procedimentos válidos [2].

Um MRC pode ser usado para calibrar padrões e equipamentos, validar métodos, em gráficos de controle metrológicos, entre outros [3]. Seu uso é de extrema importância nos laboratórios, pois avalia a exatidão e a precisão dos métodos. Também contribui com a garantia da qualidade do resultado devido ao fornecimento da rastreabilidade, que segundo o VIM é a propriedade de um resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência através de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição [4].

Alguns MRCs possuem alta estabilidade e suas validades podem ser longas quando respeitadas as recomendações do fabricante sobre o armazenamento apropriado [5].

Por serem materiais de custo elevado, a criação de uma sistemática para ampliação dos prazos de validade de MRCs em laboratórios de análise aparece como uma oportunidade para a redução de custos e de desperdícios.

O Laboratório Químico de Caracterização de Materiais (LQCM) da Divisão de Materiais (AMR) do IAE realiza análises químicas de ligas ferrosas e não-ferrosas de interesse aeroespacial. Os MRCs do laboratório são compostos basicamente de aços ligados, aços especiais, alumínio, bronze, titânio, entre outros. Ou seja, trata-se de MRCs altamente estáveis, os quais, na maioria das vezes nem apresentam as datas de validade em seus certificados. Apesar disso é importante que se tenha um controle sobre a estabilidade desses MRCs com relação às suas composições químicas. Diante disso o objetivo desse trabalho é avaliar os MRCs quanto a sua estabilidade química, e revalidá-los quando possível, visando as suas utilizações por um tempo estendido e assim reduzir os custos de aquisição de novos materiais.

2. Material e métodos

Inicialmente, foi feito um levantamento dos elementos analisados até o momento e dos ainda não analisados nos MRCs do LQCM, bem como das técnicas analíticas (Tabela 1). Os métodos utilizados para a realização das análises foram desenvolvidos pelo laboratório.

Tabela 1. Elementos analisados e ainda não analisados nos MRCs do LQCM e técnicas analíticas empregadas.

MRC	Material	Espectrometria de Absorção Atômica	Técnica/ Elementos				Combustão IR/TC
			Gravimetria	Eletrogravimetria	Volumetria	Fotometria	
IPT 11A	Aço Carbono	Cu, Al, Ni, Mn, Cr, Mo	Si	-	-	P	-
IPT 24 A	Aço Inox	Mn, Cu, Mo	Ni	-	Cr	P	-
IPT 29	Aço Liga	Mn, Cu, Ni, Cr, Mo, V, Al	-	-	-	P	-
IPT 43	Aço	-	-	-	-	P	-
IPT 75A	Ferro Fundido Cinzento	Mn, Cu, Ni, Cr, Ti, Mo, V	Si	-	-	P	-
IPT 117	Aço Ferramenta	Mn, Cu, Cr, Ni, Mo, V, Co, Al	Si	-	-	P	-
NIST 87A	Silício-Alumínio	Fe, Ni, Mg, Cu, Mn, Ti, Cr, Zn	Si	-	-	-	-
NIST 853A	Alumínio	Fe, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn, Ti, Cr	-	-	-	-	-
NIST 858	Alumínio	Fe, Cu, Mn, Mg, Ni, Zn, Ti, Cr	Si	-	-	-	-
NIST 173 C	Titânio	Al, V, Fe, Cu, Ni, Cr	-	-	-	-	C, O, N
IPT 10B	Bronze	Zn, Fe, Ni	Sn, Pb	Cu	-	-	-
IPT 40	Latão Forja	Pb, Sn, Fe, Al, Ni	Zn	Cu	-	-	-
LECO 501-501	Aço	-	-	-	-	-	C, S
LECO 501-503	Aço	-	-	-	-	-	C, S
LECO 501-504	Aço	-	-	-	-	-	C, S
LECO 501-679	Aço	-	-	-	-	-	C, S
LECO 502-413	Ferro Fundido	-	-	-	-	-	C, S

Elementos analisados
 Elementos ainda não analisados

No desenvolvimento da parte experimental do período, não foi possível realizar mais análises devido à reforma pela qual o LQCM está passando e, por esse motivo, alguns equipamentos estão temporariamente desativados.

Como critério de avaliação dos resultados obtidos das análises dos MRCs nesta etapa, foram aplicados o z -score e um teste de hipótese, chamado de teste t .

O z -score indica quantos desvios-padrão uma observação encontra-se distante da média ou do valor de referência, e é calculado por [6]:

$$z = \frac{V_o - V_c}{\sigma} \quad (1)$$

$$\sigma = \sqrt{u_o^2 + u_c^2} \quad (2)$$

Onde V_o e V_c são, respectivamente, o valor obtido e o valor certificado, σ a incerteza combinada dos valores observados e certificado e, u_o e u_c as respectivas incertezas do valor obtido e do valor certificado.

Os valores obtidos de z podem ser interpretados como [6]:

$|z\text{-score}| \leq 2$: Aceitável;

$2 < |z\text{-score}| < 3$: Questionável;

$|z\text{-score}| \geq 3$: Inaceitável.

Os resultados indicam que a revalidação foi bem-sucedida para um elemento se no mínimo dois terços dos z -scores forem obtidos no intervalo aceitável e nenhum no intervalo inaceitável. Deste modo, quando uma ou duas porções analíticas de um MRC forem analisadas, todos os z -scores devem estar no intervalo aceitável. Quando três porções analíticas forem analisadas, no mínimo dois dos z -score devem estar no intervalo aceitável e um pode estar no intervalo questionável. Quando forem analisadas quatro ou cinco porções, somente um pode estar no intervalo questionável [6].

Já o teste t consiste em verificar se existe evidência estatística de que os resultados das análises são compatíveis com o valor certificado em um determinado nível de confiança [7]. Ele é feito por meio da comparação do valor de t tabelado da distribuição de *Student* (t_{tab}), com o valor de t calculado (t_{calc}), por meio da equação:

$$t_{\text{calc}} = \frac{|\bar{x} - V_c|}{s / \sqrt{N}} \quad (3)$$

Onde \bar{x} e s são, respectivamente, a média e o desvio-padrão de N resultados de análises. Para valores de t_{calc} obtidos inferiores a t_{tab} , pode-se afirmar que existe evidência estatística da compatibilidade entre os valores obtidos e o valor certificado.

A seguir, serão apresentados os resultados dos testes z -score e t aplicados aos resultados das análises dos MRCs realizados neste período e em períodos anteriores.

3. Resultados

Na Tabela 2 são apresentados os resultados do z -score realizado para cada elemento/MRC.

Tabela 2. Valores de z -score calculados de acordo com resultados obtidos das análises dos MRCs.

MRC	V_C	u_C	V_O	u_O	σ	z -score
IPT 11A						
Si	0,030	0,003	0,040	0,017	0,017	0,579
P	0,009	0,001	0,009	0,001	0,001	0,0
IPT 24A						
Ni	11,12	0,045	11,14	0,06	0,075	0,267
Cr	17,37	0,075	17,37	0,14	0,159	0
IPT 29						
P	0,046	0,003	0,047	0,001	0,003	0,316
IPT 43						
P	0,029	0,002	0,029	0,001	0,002	0,0
IPT 75A						
Si	1,98	0,03	2,03	0,036	0,047	1,067
IPT 117						
Si	0,349	0,0035	0,373	0,018	0,018	1,309
P	0,019	0,001	0,019	0,001	0,001	0,0
NIST 858						
Si	0,79	0,01	0,781	0,018	0,021	-0,437
IPT 10B						
Sn	4,61	0,02	4,61	0,07	0,073	0,0
Pb	4,74	0,02	4,73	0,07	0,073	-0,137
Cu	85,2	0,2	85,10	0,10	0,224	-0,447
IPT 40						
Zn	39,1	0,1	39,065	0,06	0,117	-0,3
Cu	58,10	0,04	58,09	0,10	0,108	-0,093



Na Tabela 2, os valores de z -score obtidos indicam que todos os elementos/MRCs estão aptos para uso no LQCM segundo este critério de avaliação.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados do teste de hipótese realizado para cada elemento/MRC. Os valores de t_{calc} obtidos na maioria das vezes inferiores a t_{tab} indicam com 95 % de confiança, que os resultados das análises dos Elemento/MRCs são estatisticamente compatíveis com os valores certificados. Isso evidencia a conformidade dos MRCs para os elementos analisados, podendo-se aprovar a revalidação destes para estes elementos.

No caso do P/IPT 11A, o valor de t_{calc} foi ligeiramente maior do que o t_{tab} , porém mesmo assim foi considerado apto para o uso, pois essa diferença não é significativa.

No caso do Si/IPT 11A, Si/IPT 75A e Si/IPT 117 os valores de t_{calc} indicaram que os resultados podem não ser compatíveis com o valor certificado. Percebe-se que neste caso ocorreu um erro sistemático. Recomenda-se uma investigação do método utilizado nas análises, ou mesmo dos materiais e reagentes, com o intuito de detectar possíveis inconsistências que estejam causando estes desvios.

Para os próximos períodos, pretende-se realizar as análises dos elementos que estão faltando (Tabela 1), interpretar os resultados e iniciar a elaboração de um artigo que traga à tona a discussão sobre a revalidação de MRCs, bem como as sistemáticas possíveis para que isso possa ser feito.



Tabela 3. Teste t aplicado aos resultados obtidos para um nível de confiança de 95 %.

	Si	P	P	P	P	Ni	Cu	Cu	Sn	Pb	Si	Si	Si	Zn	Cr
	NIST 858	IPT 11A	IPT 29	IPT 43	IPT 117	IPT 24A	IPT 40	IPT 10B	IPT 10B	IPT 10B	IPT 11A	IPT 75A	IPT 117	IPT 40	IPT 24A
1	0,785	0,0093	0,046	0,030	0,0183	11,14	58,09	85,17	4,60	4,75	0,0420	2,03	0,370	39,02	17,38
2	0,777	0,0091	0,047	0,028	0,0183	11,11	58,12	85,21	4,59	4,70	0,0398	2,03	0,373	39,06	17,40
3	0,780	0,0094	0,048	0,029	0,0202	11,16	58,06	85,23	4,64	4,74	0,0402	2,02	0,380	39,04	17,31
4	0,792	0,0092	0,047	0,028	0,0186	11,16	58,12	85,25	4,52	4,76	0,0397	2,02	0,369	39,14	17,39
5								85,22							17,34
6															17,40
\bar{x}	0,784	0,0093	0,047	0,029	0,019	11,14	58,10	85,22	4,59	4,74	0,040	2,025	0,373	39,07	17,37
s	0,007	0,0001	0,001	0,001	0,001	0,02	0,03	0,03	0,05	0,03	0,001	0,005	0,005	0,05	0,04
t_{calc}	1,98	3,87	2,45	0,522	0,329	1,90	0,174	1,21	0,902	0,190	19,4	17,2	9,66	1,33	0,0
t_{tab}	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18	2,78	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18	2,57

4. Conclusões

As referências bibliográficas sobre revalidação de MRCs são muito escassas. Quando consultados, os fabricantes de MRCs recomendam, talvez por razões comerciais, o uso dos MRCs somente até o prazo de validade. Uma única referência foi encontrada até o momento sobre a revalidação de MRCs [6], o qual utiliza o teste z -score como critério de avaliação. Neste trabalho, este método foi utilizado com um dos critérios de avaliação.

Este trabalho teve como meta a avaliação dos MRCs do LQCM quanto à estabilidade química, e possível revalidação destes materiais.

Neste período foram realizadas as análises dos elementos/MRCs: Si/IPT 11A, Cr/IPT 24A, Si/IPT 75A, Si/IPT 117 e Zn/IPT 40, e os resultados avaliados segundo os critérios z -score, e um teste de hipótese, chamado teste t .

Os resultados obtidos das análises realizadas no período anterior também foram submetidos ao teste t e ao z -score. Todos os elementos/MRCs analisados em ambos os períodos foram aprovados segundo o critério z -score. Os elementos/MRCs: Si/IPT 11A, Si/IPT 75A e Si/IPT 117 foram reprovados pelo teste t . Isso indica que o problema pode não estar no MRC, e sim no método de análise e/ou nos reagentes utilizados. Este deve ser revisado e analisado para detecção de possíveis erros sistemáticos. A presença de erros aleatórios em análises é algo normal, porém quando ocorre um erro sistemático devem-se averiguar os motivos pelos quais este está ocorrendo, visando a sua eliminação.

A comparação entre os testes aplicados nos leva a concluir que o teste do z -score é menos restritivo que o teste t . A forma de cálculo do primeiro (Eq. 1) considera no denominador a incerteza combinada dos resultados obtidos somada à incerteza do MRC. Já pelo teste t (Eq. 3), o denominador é calculado somente por meio da incerteza tipo A (desvio-padrão da média), a qual resultará em um valor menor. Com isso, o resultado de z será sempre menor que t , tornando a aprovação segundo o critério z -score mais fácil de ser atingida.

5. Divulgação dos Resultados

Para o próximo período pretende-se iniciar a elaboração de um artigo que traga a discussão da revalidação de MRCs e dos métodos disponíveis para isso.



Referências

- [1] **Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais de termos associados (VIM 2012)**. Duque de Caxias/ RJ : INMETRO, 2012. p. 64.
- [2] **Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais de termos associados (VIM 2012)**. Duque de Caxias/ RJ : INMETRO, 2012. p. 65.
- [3] REDE METROLOGICA RS. **Materiais de Referência Certificados**. Disponível em: <http://www.redemetrologica.com.br/materiais-de-referencia-certificados>. Acesso em 1/11/2014 às 14h20.
- [4] **Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais de termos associados (VIM 2012)**. Duque de Caxias/ RJ : INMETRO, 2012. p. 42.
- [5] ALVES, N.P. e MORAES, D.N. **Metrologia Química e a Utilização de Materiais de Referência em Medições Químicas**. QUIMLAB – Universidade do Vale do Paraíba. Disponível em: <http://www.quimlab.com.br/PDF-LA/Artigo%20Revista%20Anal%EDtica.pdf>. Acesso em 30/09/2014, às 11h35.
- [6] CUNNINGHAR, W. C. e CAPA, S.G. **Elemental Analysis Manual: Section 3.5 Reference Materials**. 2008. p.3. Disponível em: <http://www.fda.gov/Food/FoodScienceResearch/LaboratoryMethods/u>. Acesso em 28/04/2015, às 16h57.
- [7] B.B. Neto, I.S. Scarminio, R.E. Bruns, Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 2ª ed. Editora da UNICAMP, Campinas, SP, 2003.