

CÁLCULO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO DE ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS, CONFORME A NORMA ISO/IEC 17025

Larissa de Oliveira Michelin¹

George Luís Dos Santos Amaral²

Resumo: O resultado da medição de uma grandeza agrega diversas fontes de incerteza que influenciam o valor exato do mensurando. Neste contexto, a norma NBR ISO/IEC 17025, exige que os laboratórios determinem a incerteza de medição dos métodos adotados, a fim de validar os seus resultados. O conhecimento das principais fontes de erro e das suas respectivas contribuições para a incerteza de medição do método possibilita, além da verificação da qualidade dos instrumentos utilizados, o aperfeiçoamento do procedimento, de forma a aumentar a confiabilidade dos resultados obtidos experimentalmente. No presente estudo, foram elaboradas planilhas que possibilitam a implementação do cálculo de incerteza de medição do método de análise da alcalinidade total adotado pelo Laboratório Hidroambiental. Para tanto, foi analisada uma amostra aleatória do referido laboratório, replicada em 10 alíquotas distintas. Após a identificação de todas as fontes de incerteza do método e os cálculos das suas correspondentes contribuições no resultado, obteve-se a incerteza expandida de 21,9 mg/L, que representa o intervalo a partir da média das repetições em que se encontra o valor verdadeiro de alcalinidade total da amostra analisada. Observou-se, no elevado valor de incerteza de medição resultante, uma grande interferência da bureta utilizada, aconselhando-se a sua substituição.

Palavras-Chave: Incerteza. Medição. Erro. Alcalinidade. Metrologia.

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a legislação brasileira, que inclui regulamentos de âmbito federal, estadual e municipal, é obrigatório, a quaisquer laboratórios de amostragem e/ou de ensaios que emitam laudos oficiais, a implementação de sistemas de gestão da qualidade (SGQ) acreditados pelo INMETRO. Com este objetivo, a norma ISO/IEC 17025 2017 é considerada a principal diretriz, sendo largamente utilizada pelos laboratórios a fim de auferir confiança para as suas operações.

¹ Graduanda em Engenharia Química - Email: larissa.michelon@outlook.com

² Prof. do Centro Universitário UniSATC. Email: george.amaral@satc.edu.br

Compreendendo requisitos relacionados a equipamentos, equipe e método, a referida norma certifica a precisão e a exatidão dos resultados obtidos analiticamente e possibilita a rastreabilidade dos ensaios no sistema internacional de medição (SI). Neste contexto, o laboratório requerente da acreditação deve seguir uma série de ações e comportamentos que incluem calibração de materiais e equipamentos, monitoramento do ambiente, validação de métodos e treinamento e capacitação da equipe.

O cálculo de incerteza de medição da análise, requisito constante no item 7.6 da norma, representa a possível variação de valores de uma determinada medida. Assim, uma medida, quando associada à respectiva incerteza, exibe a faixa em que ela é desconhecida e incerta, garantindo confiança ao resultado obtido.

De forma geral, o presente estudo objetiva implementar metodologia de cálculo de incerteza de medição, conforme a norma NBR ISO/IEC 17025 2017, em ensaios físico-químicos de águas e efluentes. A incerteza de medição calculada será aplicada em ensaios executados pelo Laboratório Hidroambiental, visando à sua acreditação pelo INMETRO, a fim de viabilizar a participação em processos licitatórios para projetos ambientais desenvolvidos e/ou exigidos pelo setor público, que envolvem, por exemplo, restaurações de áreas degradadas, desenvolvimento de EIA/RIMA e emissão de laudos oficiais de controle e monitoramento de águas e efluentes de empresas de variados setores.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MEDIÇÃO

Segundo GUM (2008), medir consiste em determinar o valor de uma grandeza específica. Em geral, por meio de um processo de medição, obtém-se somente uma aproximação ou estimativa do valor real da grandeza que se pretende mensurar; assim, este valor só é completo quando acompanhado da respectiva incerteza.

O processo de medição pode ser influenciado por diversos agentes metrológicos, tais como o método de medição, a amostra, o analista, os instrumentos

de medição, as condições ambientais e a rastreabilidade dos instrumentos e dos padrões de medição (MENDES; ROSÁRIO, 2020).

2.1.1 Método de medição

Método de medição é, comum e erroneamente, empregado como sinônimo de procedimento de medição, entretanto, há diferença entre estes conceitos fundamentais. Método de medição é definido pelo Guia EURACHEM / CITAC (2002) como a descrição genérica da sequência lógica de operações utilizadas na execução das medições. Procedimento de medição, por sua vez, consiste em uma “descrição detalhada duma medição de acordo com um ou mais princípios de medição e com um dado método de medição, baseada num modelo de medição e incluindo todo cálculo destinado à obtenção dum resultado de medição” (VIM, 2012). O procedimento de medição para a determinação da alcalinidade total, por exemplo, utiliza o método de titulação, tendo como princípio a neutralização das hidroxilas presentes em uma amostra.

De acordo com Mendes e Rosário (2020, p. 27):

O método de medição, na forma ideal, deveria estar contido em uma norma técnica, contudo, pode estar presente em um procedimento operacional, em uma instrução de trabalho, em um fluxograma, ou em qualquer outra forma de documento interno da organização.

2.1.2 Amostra

Mendes e Rosário (2020) definem amostra como uma fração representativa de um todo que, após avaliação, análise e medição, forneça resultados que possam ser atribuídos ao conjunto original. Nesse contexto, destaca-se a importância da seleção e manipulação da amostra, tendo em vista que, caso ela não represente o conjunto, torna-se impossível relacionar o resultado medido àquele do material original.

2.1.3 Analista

O analista representa o fator humano e principal elemento do processo de

medição, devendo conhecer o método, avaliar as condições ambientais, decidindo sobre a realização ou não das medições, selecionar adequadamente a amostra, estar treinado e capacitado para utilização dos instrumentos e registrar e interpretar corretamente o resultado obtido (MENDES E ROSÁRIO, 2020).

2.1.4 Condições ambientais

Refletem a influência de fatores ambientais (tais como temperatura e umidade) no local onde as medições serão executadas (MENDES E ROSÁRIO, 2020).

Observa-se, ainda, nesse contexto, a ação indireta de grandezas de influência, ou seja, de fatores que, numa medição direta, não afetam a grandeza efetivamente medida, mas sim a relação entre a indicação (valor fornecido pelo instrumento ou sistema de medição) e o resultado de medição (VIM, 2012).

“As grandezas de influência, na maioria das vezes, não podem ser evitadas, mas devem ser monitoradas e controladas de modo a minimizar seus efeitos no resultado final da medição” (MENDES; ROSÁRIO, 2020, p. 29).

2.1.5 Instrumento de medição

VIM (2012) define instrumento de medição como dispositivo empregado, individualmente ou associado a dispositivos suplementares, na execução de medições.

A fim de garantir confiabilidade aos resultados, os instrumentos de medição devem ser calibrados e certificados pelo órgão acreditador, INMETRO.

2.1.6 Rastreabilidade metrológica

“Propriedade dum resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência através duma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição” (VIM, 2012).

Os padrões e instrumentos de medição calibrados e certificados com rastreabilidade garantida conferem exatidão e confiabilidade às medições e suas

respectivas incertezas (MENDES; ROSÁRIO, 2020).

Conhecidos os agentes metrológicos, devem ser identificadas e mensuradas as fontes de incerteza que influenciam o processo de medição. A incerteza final do processo de medição é a combinação das incertezas oriundas dos agentes metrológicos (MENDES; ROSÁRIO, 2020).

2.2 INCERTEZA DE MEDIÇÃO

O relato do resultado de medição de uma grandeza física deve conter uma indicação quantitativa da qualidade do resultado, denominada incerteza de medição, de modo que seja possibilitado, àqueles que o utilizem, avaliar sua confiabilidade. A ausência dessa indicação impede a comparação entre os próprios resultados ou com valores de referência normatizados (ISO GUM, 2008).

Comumente, confundem-se as definições de erro e incerteza. Segundo o Guia EURACHEM / CITAC (2002), é importante distinguir estes conceitos. O erro corresponde à diferença entre um resultado individual e o valor verdadeiro do mensurando; desta forma, se conhecida a origem do erro e o seu respectivo valor, pode-se aplicar uma correção ao resultado. Já a incerteza, corresponde a uma faixa em que se estima o resultado da grandeza mensurada, podendo ser aplicada a todas as determinações resultantes do mesmo procedimento de medição.

Para VIM (2012), a incerteza de medição “caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas”. Para a determinação da incerteza de medição de ensaios, a ISO/IEC 17025 2017, atribuiu como referência a ISO/IEC Guia 98-3 que corresponde a ISO GUM 2008.

2.2.1 Fontes de incerteza

Diversos fatores podem ser considerados fontes de incerteza, tais como a influência dos instrumentos de medição (calibração, resolução, etc.), a pureza dos padrões, a incerteza da concentração dos materiais de referência e a influência das condições ambientais (temperatura, pressão, umidade, etc.) (OLIVEIRA et al., 2015).

Segundo OLIVEIRA et al. (2015, p. 20)

Na avaliação da estimativa de incerteza, todas as fontes devem ser identificadas, incluindo aquelas que não aparecem explicitamente na expressão usada para calcular o valor do mensurando, como por exemplo, a influência da temperatura na medição de um determinado volume.

2.2.2 Sistemas de medição

VIM (2012, p. 34) define sistema de medição como:

Conjunto dum ou mais instrumentos de medição e frequentemente outros dispositivos, compreendendo, se necessário, reagentes e insumos, montado e adaptado para fornecer informações destinadas à obtenção dos valores medidos, dentro de intervalos especificados para grandezas de naturezas especificadas.

Segundo Mendes e Rosário (2020), as medições podem ser realizadas de forma direta ou indireta. A medição direta ocorre quando se tem somente uma grandeza envolvida no processo e a utilização direta do instrumento de medição. Já a forma indireta, dá-se quando a medição é efetuada a partir da relação de uma ou mais grandezas por meio de uma equação matemática.

O Qd. 1 apresenta exemplos de medições diretas e indiretas.

Quadro 1: Exemplos de sistemas de medição direta e indireta.

Medição Direta	Medição Indireta
Determinação da massa específica de um líquido por meio de um densímetro de flutuação	Determinação da massa específica de um líquido por meio da sua massa e do seu volume
Pesagem de um reagente na balança	Determinação da alcalinidade
Medida do pH em um pHmetro	Determinação de sólidos totais
Medida da condutividade em um condutímetro	Determinação da DBO

Fonte: Do autor (2020).

Cada forma de medição apresenta características metrológicas diferentes, sendo necessária a escolha adequada para a obtenção do resultado mais próximo do desejado, incluindo a incerteza de medição. Uma mesma grandeza pode ser medida utilizando as duas formas de medição e ambas, se realizadas corretamente, deverão apresentar resultados semelhantes; entretanto, possivelmente, as incertezas finais

obtidas serão significativamente diferentes (MENDES; ROSÁRIO, 2020).

Verificando as metodologias adotadas pelo Laboratório Hidroambiental (Qd. 2), percebe-se que, para a grande maioria das análises, empregam-se os métodos colorimétrico, gravimétrico e titulométrico.

Quadro 2: Métodos de medição empregados no Laboratório Hidroambiental.

MEDIÇÃO INDIRETA	
Método	Análises
Titulométrico	Acidez total Alcalinidade total Alcalinidade fenolftaleína Cloretos Dureza total
Calorimétrico	DQO Fenol total Fósforo total Fosfato total Sulfato total Ferro total Fluoreto Manganês total Surfactantes Turbidez Zinco
Gravimétrico	Sólidos totas Sólidos dissolvidos Sólidos suspensos Óleos e graxas Óleos minerais Óleos vegetais
Outros	DBO Coliformes totais Coliformes termotolerantes Escherichia Coli
MEDIÇÃO DIRETA	
	ph Condutividade Oxigênio dissolvido Sólidos Sedimentáveis

Fonte: Do autor (2020).

Objetivando a utilização prática do presente estudo para o maior número possível de análises e considerando que, para os métodos gravimétricos, o laboratório já apresenta algum estudo, o autor optou por realizar o cálculo da incerteza de medição para os métodos titulométricos. Já o método colorimétrico apresenta enorme discrepância entre as análises, as quais apresentam diferentes etapas nos respectivos procedimentos (tais como extração, destilação e digestão), além da utilização de kits prontos disponibilizados pelo fabricante do espectrofotômetro utilizado, inviabilizando

a posterior adaptação do estudo realizado.

Dentre as análises titulométricas, optou-se pelo estudo da alcalinidade total, visto que o respectivo procedimento envolve o emprego de equipamento previamente calibrado (pHmetro), além da alta incidência nas amostras coletadas pelo laboratório.

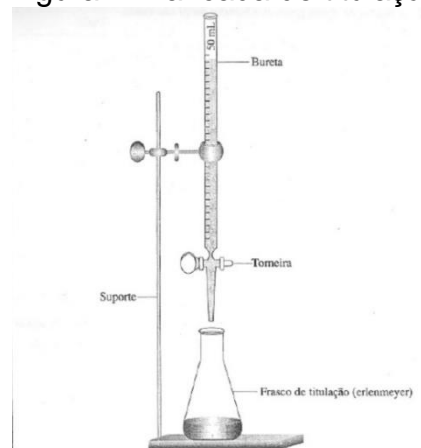
2.3 TITULAÇÃO

O método de titulação utilizado para análise de alcalinidade total consiste na neutralização ácido-base.

Segundo Russell (1994), a concentração de uma solução básica pode ser determinada por meio da titulação com uma solução ácida conhecida. Quando a titulação ácido-base é finalizada, no ponto de equivalência, a quantidade de mols de ácido e base presentes na mistura corresponde a uma razão estequiométrica.

A Fig. 1 apresenta a representação de uma bancada de titulação.

Figura 1: Bancada de titulação.



Fonte: Russel (1994).

2.3.1 Alcalinidade total

Segundo Standard Methods (2017), a alcalinidade de uma água ou efluente consiste na sua capacidade de neutralização de ácido e corresponde à soma de todas as bases tituláveis.

O método adotado pelo Laboratório Hidroambiental está descrito na seção

2320 B do Standard Methods (2017), com princípio na neutralização dos íons hidroxilas, por meio da titulação de uma solução ácida previamente padronizada, até que se atinja o ponto de equivalência estequiométrico. A alcalinidade corresponde ao teor de carbonato ou bicarbonato presente na amostra, com ponto de equivalência da titulação quando $\text{pH} = 4,3$.

Sendo uma forma de medição indireta, a alcalinidade total da amostra analisada é determinada por meio da Eq. (1):

$$AT = \frac{A \times N \times 50.000}{V} \quad (1)$$

Onde:

AT = Alcalinidade total (mg CaCO_3/L);

A = Volume da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação (mL);

N = Normalidade da solução de ácido sulfúrico (N);

V = Volume da amostra analisada (mL).

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 CALIBRAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS

Para a realização da análise de alcalinidade, foram utilizados pHmetro (Fabricante: Quimis – Modelo: Q-400A – Calibração: Presertec Laboratório de Metrologia) e balança analítica (Fabricante: Quimis – Modelo: Q500L210C – Calibração: Estática Instrumentação e Tecnologia Industrial LTDA), ambos com certificados acreditados pelo INMETRO. Com o intuito de garantir a exatidão dos resultados obtidos, para conferência de calibração e possíveis ajustes, os equipamentos apresentam procedimentos de verificação por meio de padrões MRC (Materiais de Referência Certificados).

Foram utilizadas, ainda, as seguintes vidrarias, calibradas pela Estática Instrumentação e Tecnologia Industrial LTDA:

- 1 bureta de 50 mL (Marca: Vidrolabor);

- 1 pipeta volumétrica de 50 mL (Marca: Quimex).

3.2 CONDIÇÕES AMBIENTAIS

A faixa de temperatura determinada, pelo Laboratório Hidroambiental, para a execução das análises é (20 ± 2) °C, condição controlada por termo-higrômetro digital máxima e mínima (Marca: Incoterm – Modelo: 7429.02.0.00) – Calibração: Presertec Laboratório de Metrologia), com certificado acreditado pelo INMETRO.

3.3 GRAU DE PUREZA DOS REAGENTES

A pureza de um reagente químico é a determinação matemática, em percentual, do teor da substância de interesse para a análise. Na determinação da alcalinidade total, foram utilizados ácido sulfúrico (H_2SO_4) e carbonato de sódio ($CaCO_3$), reagentes estes, do tipo PA (pureza analítica), com grau de pureza superior a 99,99%.

3.4 CÁLCULO DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO

3.4.1 Etapa 1: Especificação do mensurando

Para a determinação da incerteza de medição da análise de alcalinidade, foram elaboradas duas planilhas: a primeira referente à preparação da solução padrão de ácido sulfúrico e a segunda, à titulação ácido-base que determina efetivamente o teor de alcalinidade total da amostra.

3.4.2 Etapa 2: Identificação das fontes de incerteza

O Guia EURACHEM / CITAC (2002) aconselha a identificação das fontes de incerteza por meio da expressão matemática utilizada para determinar o valor do mensurando, vez que todas as variáveis apresentam incertezas associadas ao seu valor, sendo, portanto, potenciais fontes de incerteza. A expressão matemática pode indicar, ainda, de forma não explícita, outros parâmetros capazes de influenciar no

resultado, como a temperatura na medição de um volume.

Cabe ressaltar que a incerteza é calculada nas variáveis de entrada da expressão matemática; assim, a preparação da solução padrão, incluindo materiais e reagentes, não é contabilizada.

a) Padronização do ácido sulfúrico

Analisando a Eq. (2), que determina a normalidade do ácido sulfúrico (H_2SO_4), foram identificadas as fontes de incerteza do processo de padronização desta substância, apresentadas no Qd. 3.

$$N = \frac{m \times P}{0,053 \times A} \quad (2)$$

Onde:

m = Massa pesada de carbonato de sódio (g);

P = Pureza do carbonato de sódio;

A = Volume de H_2SO_4 gasto na titulação (mL).

Quadro 3: Fontes de incerteza identificadas no processo de padronização do ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Massa (CaCO₃)	Massa Molar (CaCO₃)	Volume (Titulação)	Reagente (CaCO₃)
Calibração da balança	Molaridade do Ca	Calibração da bureta	Pureza
Repetitividade	Molaridade do C	Repetitividade	
Resolução da balança	Molaridade do O	Temperatura	
Excentricidade			

Fonte: Do autor (2020).

b) Determinação da alcalinidade total

Analisando a Eq. (1), foram identificadas as fontes de incerteza do processo

de determinação da alcalinidade total, as quais estão apresentadas no Qd. 4.

Quadro 4: Fontes de incerteza identificadas no processo de determinação da alcalinidade total.

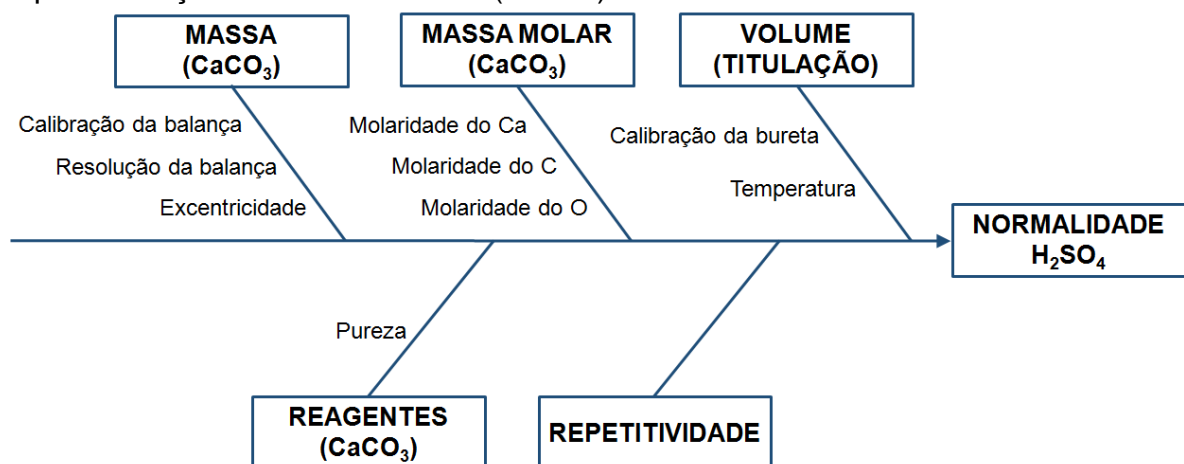
VOLUME (Titulação)	Normalidade	VOLUME (Amostra)	Método
Calibração da bureta	Padronização do H ₂ SO ₄	Calibração da pipeta	Precisão
Repetitividade		Repetitividade	
Temperatura		Temperatura	

Fonte: Do autor (2020).

c) Diagramas de causa e efeito

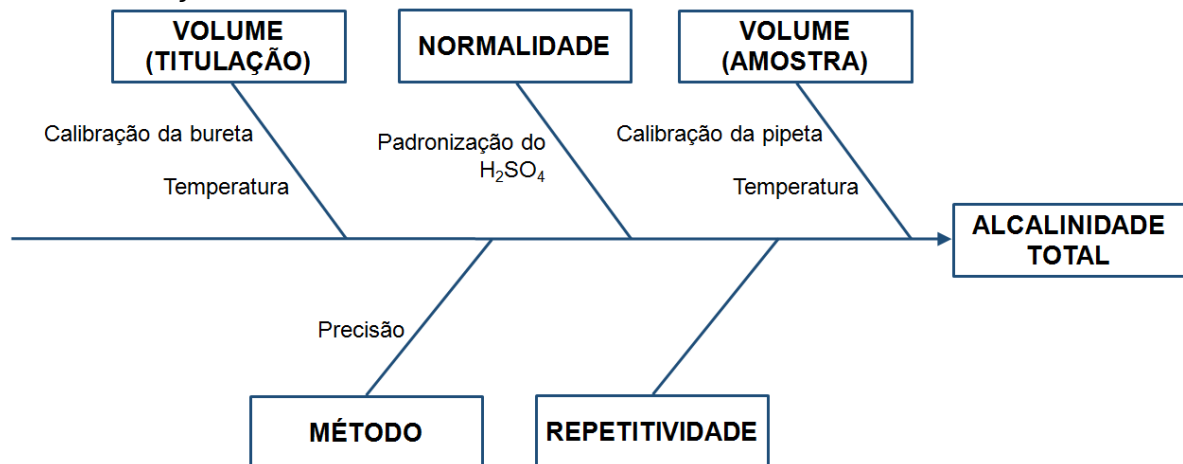
As Fig. 2 e 3 apresentam os diagramas de causa e efeito das fontes de incerteza identificadas nos processos de padronização do ácido sulfúrico e determinação da alcalinidade total, respectivamente. Ressalta-se que o Guia EURACHEM / CITAC (2002) permite que todas as contribuições de repetitividade de uma etapa sejam combinadas em uma única.

Figura 2: Diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza identificadas no processo de padronização do ácido sulfúrico (H₂SO₄).



Fonte: Do autor (2020)

Figura 3: Diagrama de causa e efeito das fontes de incerteza identificadas no processo de determinação da alcalinidade total.



Fonte: Do autor (2020).

3.4.3 Etapa 3: Quantificação dos componentes da incerteza

Segundo ISO GUM (2008, p. 7):

Se todas as grandezas das quais o resultado de uma medição depende forem variadas, sua incerteza poderá ser calculada por meio estáticos. Entretanto, uma vez que isso é raramente possível na prática, devido a tempo e recursos limitados, a incerteza de um resultado de medição é geralmente avaliada utilizando-se um modelo matemático da medição e a lei de propagação de incerteza.

Mendes e Rosário (2020) classificam as incertezas em dois tipos: A e B. São classificadas como incertezas do tipo A, aquelas que podem ser caracterizadas por desvios-padrão experimentais. Na metrologia, a melhor estimativa de uma grandeza que varia aleatoriamente é a média aritmética de n medições efetuadas. A repetitividade pertence a esta classe de incertezas e, conseqüentemente, para se obter um valor satisfatório, é aconselhado um número de repetições entre três e dez. Assim, determinou-se a realização de quatro repetições da etapa de padronização do ácido sulfúrico, possibilitando a exclusão de uma repetição, caso apresente elevado desvio, e de 10 repetições da etapa de determinação da alcalinidade, podendo eliminar até dois pontos.

As incertezas do tipo B, segundo Mendes e Rosário (2020), “podem ser caracterizadas por desvios-padrão estimados por distribuições de probabilidades assumidas, ou ser baseadas na experiência ou em outras observações”. Informações

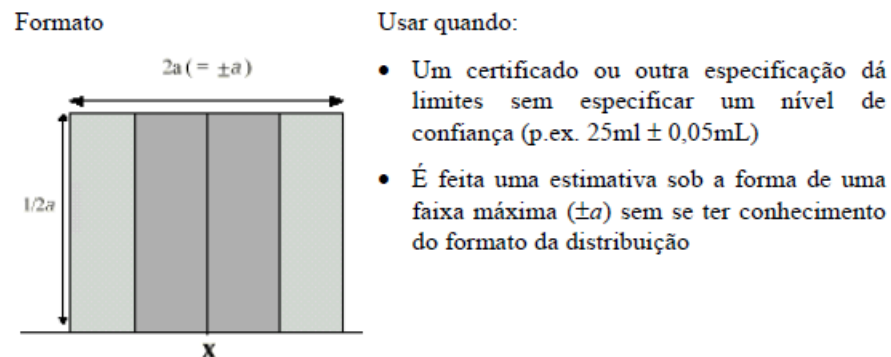
fornecidas pelo fabricante, pelos manuais de equipamentos ou pelos certificados de calibração são classificadas como incertezas do tipo B.

3.4.4 Etapa 4: Determinação da incerteza-padrão combinada

Identificadas e quantificadas as incertezas oriundas de cada fonte, estas foram convertidas em uma incerteza-padrão (u_x), a qual segundo VIM (2012), consiste na “incerteza de medição expressa na forma de um desvio-padrão”.

Para tanto, fez-se necessária a determinação do tipo de distribuição de probabilidade aplicada à incerteza analisada. Sendo o formato da distribuição das incertezas desconhecido, a distribuição mais indicada é retangular, conforme a Fig. 4.

Figura 4: Formato de distribuição retangular.



Fonte: Guia EURACHEM / CITAC (2002)

A Eq. (3) corresponde à fórmula para determinação da estimativa da incerteza-padrão para uma distribuição retangular.

$$u_x = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

Onde:

u_x = Incerteza-padrão de cada fonte;

a = Estimativa da incerteza.

a) Coeficiente de sensibilidade

Segundo Mendes e Rosário (2020), os coeficientes de sensibilidade são

determinados a partir das derivadas parciais da expressão matemática, em função de cada uma das variáveis. Por meio dos coeficientes de sensibilidade, é possível definir o quanto uma variável interfere no resultado final de uma medição indireta, possibilitando a minimização da sua influência e, conseqüentemente, da incerteza de medição. Os coeficientes de sensibilidade foram obtidos a partir das Eq. (4, 5 e 6).

$$C.S._a = \frac{\partial W}{\partial a} \quad (4)$$

$$C.S._b = \frac{\partial W}{\partial b} \quad (5)$$

$$C.S._c = \frac{\partial W}{\partial c} \quad (6)$$

Onde:

C.S._{a,b,c} = Coeficientes de sensibilidade em relação a cada variável de entrada;

W = Expressões matemáticas;

a, b e c = Variáveis de entrada das expressões matemáticas.

b) Contribuição para a incerteza

Mendes e Rosário (2020) afirmam que o coeficiente de sensibilidade ainda pode ser utilizado na transformação da incerteza de medição de uma grandeza em outra grandeza. Para tanto, fez-se necessário realizar o produto da incerteza-padrão (u_x) pelo coeficiente de sensibilidade.

Em seguida, foi determinada a incerteza-padrão combinada, que, segundo VIM (2012), trata-se da “incerteza-padrão obtida ao se utilizarem incertezas-padrão individuais associadas às grandezas de entrada num modelo de medição”. A Eq. (7) apresenta a fórmula para determinação da incerteza-padrão combinada de cada fonte.

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad (7)$$

Onde:

u_c = Incerteza-padrão combinada;

u_A = Incertezas do tipo A;

u_B = Incertezas do tipo B.

3.4.5 Etapa 5: Expressão da incerteza de medição

Para expressar a incerteza de medição, foi calculada a incerteza de medição expandida, que, conforme VIM (2012), consiste no “produto duma incerteza-padrão combinada por um fator maior do que o número um”. De acordo com Mendes e Rosário (2020), tal fator é denominado fator de abrangência (k) e é obtido a partir do número de graus de liberdade efetivos (v_{ef}) na tabela t-Student.

As Eq. (8 e 9) correspondem aos cálculos dos graus de liberdade efetivos e da incerteza de medição expandida, respectivamente.

$$v_{ef} = \frac{u_c^4}{\sum_{n=1}^i \frac{u_i^4}{v_i}} \quad (8)$$

$$U = k \times u_c \quad (9)$$

Onde:

v_{ef} = Graus de liberdade efetivos;

u_c = Incerteza-padrão combinada;

u_i = Incerteza-padrão de cada uma das i fontes de incerteza;

v_i = Número de graus de liberdade de cada uma das i fontes de incerteza;

U = Incerteza de medição expandida;

k = Fator de abrangência.

O grau de liberdade associado a uma incerteza do tipo A, como a repetitividade, é determinado por $n-1$, onde n corresponde ao número de medições; já para uma incerteza do tipo B, o grau de liberdade associado será infinito (MENDES; ROSÁRIO, 2020).

Segundo a norma INMETRO (2013, p.13),

O valor numérico da incerteza expandida deve ser apresentado com no máximo dois algarismos significativos. O valor numérico do resultado da medição, em sua forma final, deve ser arredondado para o último algarismo significativo do valor da incerteza expandida, atribuída ao resultado da medição. Para o processo de arredondamento, as regras usuais de arredondamento de números devem ser utilizadas aplicando-se as orientações estabelecidas na seção 7 do ISO GUM.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DOS CERTIFICADOS DE CALIBRAÇÃO

Considerando que a pipeta volumétrica exibe uma única marcação sinalizando a quantidade de líquido suportado, 50 mL, utilizou-se como estimativa da incerteza de medição do instrumento, o valor indicado no certificado de calibração, 0,02.

Já a balança e a bureta, que operam com faixas de medição, necessitam, para determinação da estimativa de incerteza, do cálculo do erro máximo percentual de cada faixa, obtidos por meio das Eq. (10 e 11), respectivamente.

$$\text{Erro Máximo \% (Balança)} = \frac{|EI| + |U|}{VC} \quad (10)$$

$$\text{Erro Máximo \% (Bureta)} = \frac{|EM| + |U|}{VC} \quad (11)$$

Onde:

EI = Erro de indicação;

EM = Erro de medição;

U = Incerteza de medição expandida;

VC = Valor convencional.

As Tab. 1 e 2 apresentam os valores de erro máximo percentual de cada faixa de medição da balança e da bureta, respectivamente.

Tabela 1: Erro máximo percentual da balança.

VC	EI	U	Erro Máximo %
0,0010	0,0000	0,0001	0,100000
0,5000	0,0000	0,0001	0,000200
2,0000	0,0000	0,0001	0,000050
20,0000	0,0001	0,0001	0,000010
50,0001	- 0,0001	0,0002	0,000006
99,9998	0,0001	0,0003	0,000004
210,0001	0,0000	0,0005	0,000002

Fonte: Do autor (2020)

Tabela 2: Erro máximo percentual da bureta.

VC	EM	U	Erro Máximo %
10,00	- 0,05	0,12	0,017
25,00	- 0,04	0,12	0,006
50,00	- 0,05	0,12	0,003

Fonte: Do autor (2020)

A partir dos valores de erros máximos percentuais, a estimativa de incerteza pode ser determinada pelo produto do maior erro máximo percentual pela maior faixa de medição do respectivo instrumento. Cabe ressaltar que as faixas de 0,0010 e 0,5000 da balança são desconsideradas, tendo em vista que o processo de pesagem, realizado com tara, sempre ultrapassa estes valores.

Assim, para a balança, considerando um erro máximo de 0,00005, obteve-se uma estimativa de incerteza de 0,0105 na faixa de 210,0000 g; enquanto para a bureta, considerando um erro máximo de 0,017, obteve-se uma estimativa de incerteza de 0,85 na faixa de 50,00 mL.

4.2 DETERMINAÇÃO DAS ESTIMATIVAS DE INCERTEZA

As estimativas de incerteza da bureta, da pipeta e da balança foram obtidas a partir das informações constantes nos respectivos certificados de calibração, conforme a seção 4.1.

Em relação ao reagente (carbonato de cálcio – CaCO_3), a estimativa de incerteza foi obtida a partir do grau de pureza especificado pelo fabricante, valor este superior a 99,99%. Sendo a estimativa de incerteza de um reagente correspondente às impurezas nele possivelmente contidas, obteve-se, para o reagente utilizado, uma estimativa de incerteza de 0,01%.

As estimativas de incerteza relacionadas à massa molar foram obtidas em

tabelas oficiais da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), enquanto a estimativa de incerteza do método corresponde ao valor de precisão do método constante no Standard Methods (2017).

Aplicando-se a equação da dilatação volumétrica, foram obtidas as estimativas de incerteza relacionadas à temperatura: a Eq. (12) estima a dilatação da amostra e a Eq. (13) estima a dilatação do titulante (ácido sulfúrico), na bureta.

$$\Delta V = V_P \times \gamma_A \times \Delta T \quad (12)$$

$$\Delta V = V_B \times (\gamma_A - \gamma_B) \times \Delta T \quad (13)$$

Onde:

ΔV = Estimativa da incerteza;

V_P = Volume da pipeta (mL);

V_B = Volume da bureta (mL);

γ_A = Coeficiente de dilatação volumétrica da água = $1,2 \times 10^{-4} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$;

γ_B = Coeficiente de dilatação volumétrica do vidro = $9,0 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$;

ΔT = Variação de temperatura ($^\circ\text{C}$).

4.2.1 Repetitividade

Considerando a repetitividade uma incerteza do tipo A, sua estimativa é determinada pelo desvio-padrão experimental da média, conforme a Eq. (14).

$$s(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (14)$$

Onde:

$s(\bar{x})$ = Desvio-padrão experimental da média;

s = Desvio-padrão estimado;

n = Número de medições efetuadas.

As Tab. 3 e 4 apresentam os valores obtidos nas repetições dos processos

de determinação da padronização do ácido sulfúrico e de determinação da alcalinidade total, bem como as médias e os desvios-padrões dos respectivos resultados e a incerteza correspondente a cada processo.

Tabela 3: Resultados obtidos nos repetidos processos de padronização do ácido sulfúrico.

Medição	Resultado
1	0,01905
2	0,01928
3	0,01896
4	0,01921
\bar{x}	0,01913
s	0,00014617
n	4
$s(\bar{x})$	0,00007309

Fonte: Do autor (2020).

Tabela 4: Resultados obtidos nos repetidos processos de determinação da alcalinidade total.

Medição	Resultado
1	195,13
2	197,04
3	193,21
4	195,13
5	198,95
6	197,04
7	195,13
8	195,13
9	197,04
10	197,04
\bar{x}	196,08
s	1,62515093
n	10
$s(\bar{x})$	0,51391785

Fonte: Do autor (2020).

A Tab. 5 apresenta a estimativa obtida para cada fonte de incerteza.

Tabela 5: Estimativa obtida para cada fonte de incerteza.

Fonte de Incerteza		Estimativa
Pipeta volumétrica 50 mL		0,02
Bureta		0,85
Balança	Calibração	0,0105
	Resolução	0,00003
	Excentricidade	0,0003
Reagente	Pureza	0,0001
Massa Molar	Ca	0,004
	C	0,0008
	O	0,0003
Temperatura	Amostra	0,03
	Bureta	0,02
Método	Precisão	0,1
Repetitividade	Padronização	0,00007309
	Alcalinidade	0,51391785

Fonte: Do autor (2020)

4.3 INCERTEZA DO PROCESSO DE PADRONIZAÇÃO DO ÁCIDO SULFÚRICO

No processo de padronização do ácido sulfúrico, têm-se medições dos tipos direta e indireta. Em medições diretas, a contribuição para a incerteza ($u_{A,B}$) corresponde a incerteza-padrão (u_x) obtida pela Eq. (3). Já em medições do tipo indireta, para se obter a contribuição para a incerteza, realiza-se o produto da incerteza-padrão (u_x) pelo coeficiente de sensibilidade (C.S.), fator este obtido pelas derivadas parciais da Eq. (2), apresentadas nas Eq. (15, 16 e 17).

$$C.S._m = \frac{\partial N}{\partial m} = \frac{P}{0,053 \times A} \quad (15)$$

$$C.S._A = \frac{\partial N}{\partial A} = -\frac{m \times P}{0,053 \times A^2} \quad (16)$$

$$C.S._P = \frac{\partial N}{\partial P} = \frac{m}{0,053 \times A} \quad (17)$$

Em seguida, por meio das Eq. (7, 8 e 9), determinou-se a incerteza expandida, que corresponde a incerteza de medição do processo de padronização do ácido sulfúrico. Ressalta-se que as incertezas do tipo B, por serem determinadas a partir de uma distribuição de probabilidade, apresentam valor de incerteza implícito e conhecido e, conseqüentemente, grau de liberdade infinito.

A Tab. 6 apresenta as estimativas obtidas para as fontes de incerteza identificadas no processo de padronização do ácido sulfúrico. Já a Tab. 7 traz os valores de incerteza-padrão combinada (u_c), graus de liberdade (v_{ef}), fator de abrangência (k) e incerteza expandida (U) obtidos para o mesmo processo.

Tabela 6: Estimativas obtidas para as fontes de incerteza identificadas no processo de padronização do ácido sulfúrico.

Fontes de Incerteza		Tipo de Medição	Tipo de Incerteza	Estimativa (a)	Incerteza-Padrão (u_x)	Coefficiente de Sensibilidade (C.S.)	Contribuição para Incerteza (u_A ; u_B)	Graus de Liberdade (v_{ef})
Massa CaCO_3	Calibração	Indireta	B	0,0105	0,0060622	0,88262	0,0053506	Infinito
	Resolução	Indireta	B	0,00003	0,0000167	0,88262	0,0000147	Infinito
	Excentricidade	Indireta	B	0,0003	0,0001732	0,88262	0,0001529	Infinito
Tara	Calibração	Indireta	B	0,0105	0,0060622	0,88262	0,0053506	Infinito
	Resolução	Indireta	B	0,00003	0,0000167	0,88262	0,0000147	Infinito
	Excentricidade	Indireta	B	0,0003	0,0001732	0,88262	0,0001529	Infinito
Massa Molar	Ca	Direta	B	0,004	0,0023094	-	0,0023094	Infinito
	C	Direta	B	0,0008	0,0004619	-	0,0004619	Infinito
	O	Direta	B	0,0003	0,0001732	-	0,0001732	Infinito
Volume (Bureta)	Calibração	Indireta	B	0,85	0,4907477	- 0,00090	- 0,0004392	Infinito
	Temperatura	Indireta	B	0,02	0,0139719	- 0,00090	- 0,0000125	Infinito
Reagente	Pureza	Indireta	B	0,0001	0,0000577	0,01913	0,0000011	Infinito
	Repetitividade	Direta	A	0,00007309	0,0000422	-	0,0000422	3

Fonte: Do autor (2020)

Tabela 7: Valores de incerteza-padrão combinada (u_c), graus de liberdade (v_{ef}), fator de abrangência (k) e incerteza expandida (U) obtidos para o processo de padronização do ácido sulfúrico.

Incerteza-Padrão Combinada (u_c)	0,007942
Graus de Liberdade (v_{ef})	3
Fator de Abrangência (k)	3,31
Incerteza Expandida (U)	0,02629

Fonte: Do autor (2020)

4.4 INCERTEZA DO PROCESSO DE DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE TOTAL

Como no processo de padronização do ácido sulfúrico, a etapa de determinação da alcalinidade total compreende medições dos tipos direta e indireta. Naquelas, a contribuição para a incerteza ($u_{A,B}$) corresponde a incerteza-padrão (u_x) obtida pela Eq. (3), enquanto nestas, para se obter a contribuição para a incerteza, realiza-se o produto da incerteza-padrão (u_x) pelo coeficiente de sensibilidade (C.S.), fator este obtido pelas derivadas parciais da Eq. (1), apresentadas nas Eq. (18, 19 e 20).

$$C.S._A = \frac{\partial AT}{\partial A} = \frac{N \times 50.000}{V} \quad (18)$$

$$C.S._N = \frac{\partial AT}{\partial N} = \frac{A \times 50.000}{V} \quad (19)$$

$$C.S._V = \frac{\partial AT}{\partial V} = -\frac{A \times N \times 50.000}{V^2} \quad (20)$$

Em seguida, por meio das Eq. (7, 8 e 9), sucessivamente, determinou-se a incerteza expandida

A Tab. 8 apresenta as estimativas obtidas para as fontes de incerteza identificadas no processo de determinação da alcalinidade total. A seguir, a Tab. 9 traz os valores de incerteza-padrão combinada (u_c), graus de liberdade (v_{ef}), fator de abrangência (k) e incerteza expandida (U) do processo. A incerteza expandida (U) obtida ($\pm 21,9$ mg/L), corresponde ao valor de incerteza de medição associado à análise.

Tabela 8: Estimativas obtidas para as fontes de incerteza identificadas no processo de determinação da alcalinidade total.

Fontes de Incerteza		Tipo de Medição	Tipo de Incerteza	Estimativa (a)	Incerteza-Padrão (u_x)	Coefficiente de Sensibilidade (C.S.)	Contribuição para Incerteza ($u_A; u_B$)	Graus de Liberdade (v_{ef})
Volume (Bureta)	Calibração	Indireta	B	0,85	0,4907477	19,125	9,3855503	Infinito
	Temperatura	Indireta	B	0,02	0,0139719	19,125	0,2672121	Infinito
Normalidade	Padronização	Direta	B	0,02629	0,0151776	-	0,0151776	Infinito
Método	Precisão	Direta	B	0,1	0,0577350	-	0,0577350	Infinito
Volume (Amostra)	Calibração	Indireta	B	0,02	0,0115470	- 19,125	- 0,2208365	Infinito
	Temperatura	Indireta	B	0,03	0,0150111	- 19,125	- 0,2870874	Infinito
Repetitividade		Direta	A	0,51391785	0,2967106	-	0,2967106	9

Fonte: Do autor (2020)

Tabela 9: Valores de incerteza-padrão combinada (u_c), graus de liberdade (v_{ef}), fator de abrangência (k) e incerteza expandida (U) obtidos para o processo de determinação da alcalinidade total.

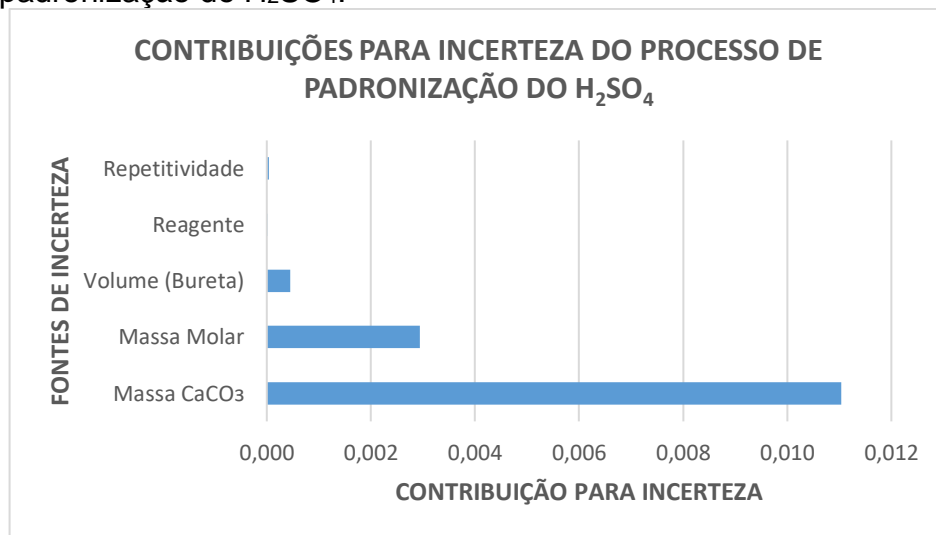
Incerteza-Padrão Combinada (u_c)	9,401210
Graus de Liberdade (v_{ef})	3
Fator de Abrangência (k)	2,325
Incerteza Expandida (U)	21,9

Fonte: Do autor (2020)

4.5 ANÁLISE DOS RESULTADOS

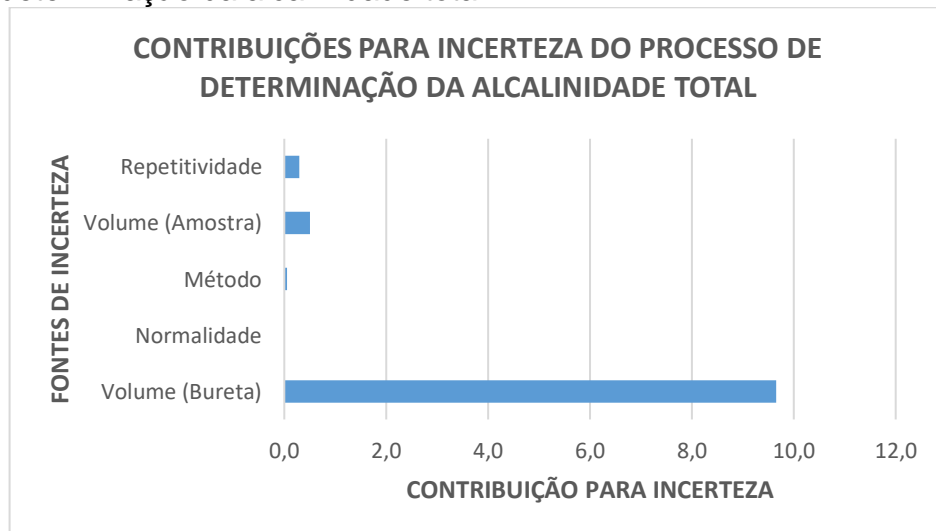
A partir dos resultados relativos à contribuição para incerteza, foram esboçados os gráficos constantes nas Fig. 5 e 6, que representam o grau de influencia de cada fonte de incerteza nos processos de padronização do ácido sulfúrico (H_2SO_4) e de determinação da alcalinidade total, respectivamente.

Figura 5: Contribuições para incerteza do processo de padronização do H_2SO_4 .



Fonte: Do autor (2020)

Figura 6: Contribuições para incerteza do processo de determinação da alcalinidade total.



Fonte: Do autor (2020)

O primeiro gráfico ilustra a grande influência da pesagem do carbonato de cálcio (CaCO_3) no resultado do processo de padronização do ácido sulfúrico (H_2SO_4), demonstrando a extrema importância da execução correta da pesagem pelo analista, de forma a minimizar esta contribuição para incerteza.

Embora o processo de padronização do ácido sulfúrico apresente maior número de fontes de incerteza, conforme demonstrado nos diagramas de causa e efeito das Fig. 2 e 3, percebe-se, pelo gráfico da Fig. 6, que sua contribuição final, refletida na normalidade, teve pouca influência no resultado final da incerteza de medição da análise.

O gráfico da Fig. 6 revela a fonte de incerteza que mais contribui para o elevado valor de incerteza de medição: a bureta. Desconsiderando a contribuição para incerteza proveniente da bureta, a incerteza de medição do método estudado resultaria em $\pm 1,3$ mg/L, valor aproximadamente 17 vezes menor do que o obtido ($\pm 21,9$ mg/L)

Analisando a calibração da bureta pelos valores de erro máximo percentual de cada faixa de medição, apresentados na Tab. 2, percebe-se a influência de erro do tipo sistemático, visto que este permanece o mesmo em todos os pontos de calibração do instrumento. Tal desvio pode ser motivado por desgastes naturais da vidraria, considerando a sua constante utilização, especialmente em técnicas de titulação ácido-base que, frequentemente, envolvem substâncias altamente corrosivas. Podem ter contribuído para esse erro, ainda, as espessas marcações das graduações, com a consequente imprecisão no ajuste ao menisco. Assim, a fim de reduzir a incerteza de medição do método, aconselha-se a não utilização desta bureta nas análises.

5 CONCLUSÕES

A incerteza de medição é um importante indicativo da qualidade dos resultados obtidos em análises, de forma a garantir a sua confiabilidade. A ISO/IEC 17025 2017, referência internacional que indica os requisitos gerais para a certificação de laboratórios de ensaio e de calibração, exige a determinação da incerteza de medição, para validação e confirmação do respectivo método.

O estudo relatado proporcionou a identificação das principais fontes de

incerteza presentes no método de determinação da alcalinidade total adotado pelo Laboratório Hidroambiental, bem como o cálculo da respectiva incerteza de medição. Pode-se detectar grande contribuição da bureta utilizada para o elevado valor final de incerteza de medição obtido, recomendando-se a substituição do instrumento.

De posse dessas informações, o Laboratório Hidroambiental torna-se capaz de promover modificações no procedimento, a fim de aumentar a confiabilidade dos resultados obtidos experimentalmente, visando à certificação pelo INMETRO.

REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23th ed. Washington: APHA, 2017. 1500 p. ISBN 9780875532875.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017**: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. 3. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2017. 32 p. ISBN 9788507073680.

Avaliação de dados de medição: Guia para expressão de incerteza de medição – GUM 2008. Duque de Caxias, Rio de Janeiro: INMETRO/CICMA/SEPIN, 2012. 141 p. ISBN: 9788586920134.

EURACHEM. **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**. 3. ed. United Kingdom: QUAM, 2012. 133 p. ISBN: 9780948926303.

INMETRO. **NIT-DICLA-021**: Expressão da incerteza de medição por laboratórios de calibração, rev. 09. 2013. 27 p.

MENDES, Alexandre; ROSÁRIO, Pedro Paulo Novellino. **Metrologia e Incerteza de Medição**: Conceitos e Aplicações. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020. 253 p. ISBN 9788521636755.

OLIVEIRA, Camila Cardoso de; et al. **Incerteza de medição em ensaios físico-químicos**: uma abordagem prática. São Paulo: SeS-SP, 2015. 140 p. ISBN 9788585472108 Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_5_11/livro_incerteza_pdf.pdf>. Acesso em: 02 abril 2020.

RUSSELL, John Blair. **Química Geral**: Volume 1. 2. ed. São Paulo: Pearson, 1994. 621 p. ISBN 9788534601924.

Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). Duque de Caxias, Rio de Janeiro: INMETRO, 2012. 94 p. ISBN: 9788586920097.