

Estimativa da Incerteza Associada à Determinação de Sólidos Suspensos em Amostras de Água

Virgínio Pasqualon Júnior (Analista Químico, virginiopj@yahoo.com.br, Juiz de Fora-MG)

Nasario de S.F. Duarte Jr. (Consultor, nasariojr@ig.com.br, São Paulo-SP)

Resumo: O objetivo deste artigo é apresentar a forma de estimativa de incertezas associadas aos resultados obtidos da presença de sólidos suspensos em amostras de águas para fins de atendimento aos limites impostos pela legislação ambiental, obtidos por análise gravimétrica.

Introdução

No Estado de Minas Gerais, o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) publicou em 15/9/2005 a Deliberação nº 89 que impôs aos laboratórios que realizam análises ambientais para atendimento aos requisitos da legislação (atualmente em MG a COPAM/CERH 001/2008), fossem certificados conforme a norma ISO/IEC17025:2005. Esta norma trata do Sistema de Gestão da Qualidade de laboratórios de ensaio e calibração, e entre outros requisitos requer que os ensaios tenham sua incerteza de medição estimada. A estimativa da incerteza de medição é importante para permitir a avaliação da qualidade do ensaio (medida em termos de uma faixa em torno do valor da grandeza apresentado, para a qual existe a probabilidade de se encontrar o valor verdadeiro do mensurando.

Neste sentido uma grande empresa nacional do ramo metalúrgico decidiu homologar o Sistema de Gestão da Qualidade de seu laboratório de análises ambientais conforme os requisitos da norma citada, e estimou as incertezas de medição associadas aos ensaios realizados, dentre as quais a determinação de sólidos suspensos nas amostras de águas.

O Ensaio

As amostras são coletadas conforme planejamento da Área de Meio-Ambiente da empresa, pelo próprio pessoal do Laboratório. O planejamento da amostragem e a coleta de amostras atendem respectivamente as norma NBR9897 de jun/1987 e NBR9898 de jun/1987.

As análises são realizadas conforme procedimento interno, o qual tem por base o Standard Methods 2540D (Total Suspended Solids Dried at 103 a 105°C).

Basicamente, o ensaio consiste na filtração à vácuo da amostra, utilizando filtro de papel de porosidade padronizada, previamente preparado e pesado, e posterior secagem e pesagem do filtro. A diferença percentual entre as massas inicial e final determinada é a própria determinação Sólidos Totais Suspensos, como descrito abaixo:

$$\text{mg/l de Sólidos Suspensos Totais: } (A - B) \times 1000 / C$$

onde: A = massa do filtro + massa da amostra seca, mg

B = massa do filtro, mg

C = volume da amostra, ml

O fluxograma abaixo resume os passos do ensaio a partir da amostra coletada:

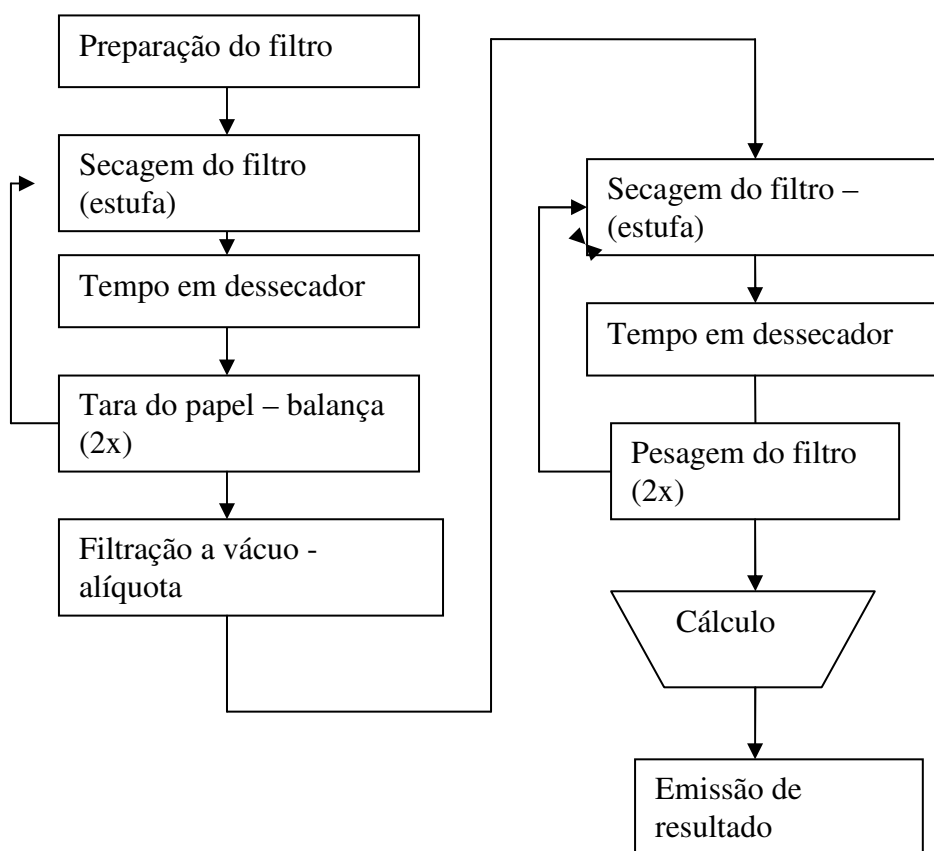


Figura 1 – Fluxograma do ensaio

O Cálculo de incertezas:

A determinação da incerteza de medição associada ao ensaio baseou-se nos documentos GUM e EURACHEN. Estes documentos foram a base para o treinamento em cálculo de incertezas pelo qual passou o pessoal do laboratório. A determinação das incertezas envolve a aplicação de técnicas estatísticas, mas principalmente o conhecimento técnico do ensaio, e a observação de suas fontes de variação.

Inicialmente, para orientar a identificação das fontes de incerteza foi utilizado um diagrama “espinha-de-peixe”, sobre o qual os técnicos do laboratório, utilizando “brainstorming”, apontaram as fontes de incerteza mais prováveis (figura 2).

Com base no julgamento técnico, foram inicialmente consideradas como desprezíveis as contribuições para a incerteza advindas da amostragem (baseada em norma), preparação do filtro e da pressão de vácuo exercida pela bomba. Também foi desprezada a possibilidade de contaminação da amostra (erro grosseiro). Uma forma de incorporar a contribuição destas fontes foi pela execução de ensaios repetidos (repetibilidade).

Desta forma restaram como maiores contribuintes individuais das incertezas: as pesagens e calibrações envolvidas, além da leitura de volume (menisco).

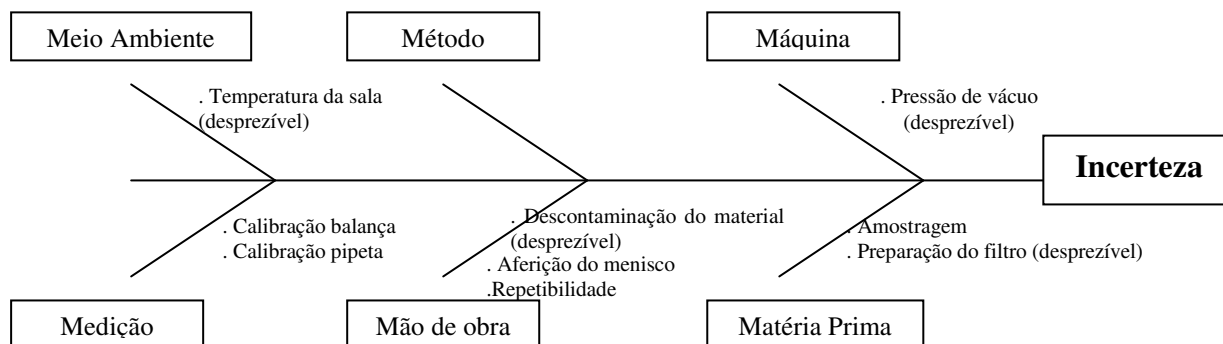


Figura 2 – Diagrama “Espinha de Peixe”

O passo seguinte passou a ser a quantificação dos componentes de incerteza. As incertezas foram categorizadas em “tipo A” e “tipo B”, onde aquelas do primeiro grupo são obtidas por meio de ensaios repetidos e as do segundo grupo obtidas a partir de cálculos sobre distribuições de probabilidades estimadas. Foram obtidas como incertezas do “tipo A” as pesagens, enquanto que as incertezas oriundas da calibração e da leitura do menisco foram determinadas como incertezas do “tipo B”.

As incertezas de calibração da balança e pipeta volumétrica usada foram obtidas a partir dos respectivos certificados de calibração. O erro do menisco foi estimado como tendo uma distribuição retangular $u^2 = a^2/3$, sendo “a” a menor divisão da pipeta, baseado em Batista; Filipe e Lourenço (2007).

A incerteza combinada, baseada na lei geral de propagação de incertezas foi obtida a partir da seguinte fórmula:

$$u_{\text{combinada}}^2 = [(1/C)^2 * u_A^2 + (1/C)^2 * u_B^2 + ((A-B)/C^2)^2 * u_C^2] * 1000$$

Dados obtidos:

A princípio foi interessante conhecer as incertezas do método em questão com os recursos materiais disponíveis pelo laboratório, a fim de quantificar e direcionar os investimentos de curto e longo prazo para uma melhoria das incertezas no processo analítico.

Como primeiros dados, foram utilizados:

- Temperatura da sala de preparação de amostras, considerando $23 \pm 10^\circ\text{C}$;
- Incerteza da calibração da balança analítica e vidrarias usadas no laboratório.

Dados: massa do filtro+amostra seca: 1002,2 mg

massa do filtro : 999,5 mg

Incerteza da calibração da balança na faixa 0 – 200mg: 0,2mg (k=2)

Alíquota da amostra : 100ml

Aplicando a fórmula de incerteza combinada acima temos:

$$u_{\text{combinada}}^2 = [2*(1/100)^2*0,10^2 + 2*(1/100)^2*0,10^2 + (1/100)^2* + ((1002,2-999,5)/100^2)^2*0,14^2] *1000$$

$$u_{\text{combinada}} = 27,0 \pm 2,0 \text{ mg/l}$$

Incerteza expandida: $U = 27,0 \pm 4,0 \text{ mg/l}$ (k = 2)

Esses dados foram trabalhados em uma planilha eletrônica gerando um gráfico (fig.3) de comparação da variação da incerteza associada à expansão do volume (incerteza do volume) e a incerteza associada à calibração da balança em função da temperatura.

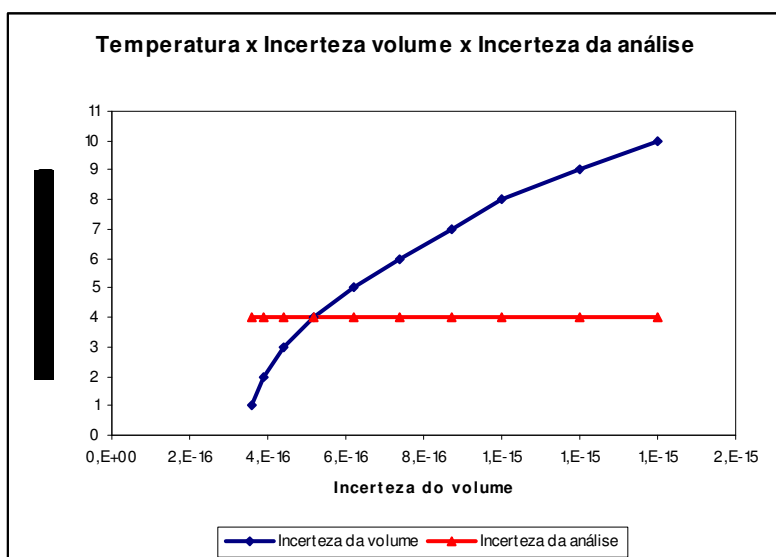


Figura 3 – Variação da Temperatura versus Incertezas do volume e da análise

Na simulação acima, vemos que um investimento em climatizar a sala de preparação de amostras (linha azul) promoveria uma pequena melhoria na incerteza associada ao volume, mas não promoveria melhorias significativas nas incertezas associadas à análise (linha vermelha).

Na seqüência, foi simulada a variação da incerteza de calibração da balança com a variação da incerteza da análise (fig.4) e os resultados encontrados propõem melhorias na calibração da balança analítica ou mesmo sua substituição, pois considerada a maior fonte de incertezas.

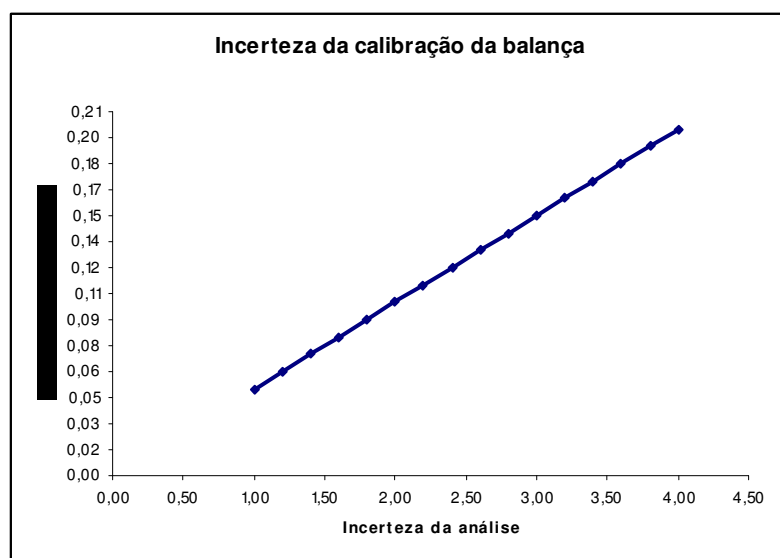


Figura 4 – Incerteza de calibração da balança versus Incerteza da Análise

Conclusões

A determinação da incerteza de medições é um requisito da norma ISO/IEC17025:2005, requerida para atendimento à legislação ambiental de certos estados do país atualmente, mas mais do que uma formalidade, é uma forma de aprimorar e documentar o conhecimento dos responsáveis pelo laboratório sobre os ensaios realizados e acima de tudo é uma excelente fonte de identificação de oportunidades de melhoria para a atividade.

Neste artigo foram apresentados os principais passos para a determinação da incerteza de medição de análises de sólidos suspensos em amostras de água, por análise gravimétrica. Os resultados possibilitaram a melhoria dos métodos de análise e conseqüentemente maior confiança nos resultados obtidos.

Bibliografia

1. Associação Brasileira de Normas Técnicas. *ABNT NBR ISO/IEC 17025 "Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração"*. 2a. Edição. Rio de Janeiro: ABNT, 2005
2. Associação Brasileira de Normas Técnicas, INMETRO. *Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (GUM)*. 3a. Edição. Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, 2003.
3. EURACHEN/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second Edition. 2000.
4. Standard Methods 2540D (SMEWW 21^a st Edition 2540 D – Total Suspended Solids Dried at 103 - 105°C)
5. Deliberação COPAM/CERH-MG 001 de 5/5/08
6. **NBR9897 (jun/1987)** "Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores".
7. **NBR9898 (jun/1987)** "Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores".
8. Batista, Elza; Filipe, Eduarda; Lourenço, Henrique. *Influência da Leitura do Menisco na Calibração de Equipamento Volumétrico*. Instituto Português da Qualidade, 2007.