

## **Estimativa da Incerteza Associada à Determinação de Sólidos Sedimentáveis em Amostras de Água**

*Virgínio Pasqualon Júnior (Químico, Juiz de Fora-MG)*

*Nasario de S.F. Duarte Jr. (Engenheiro, São Paulo-SP)*

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

### **Introdução**

A análise de sólidos sedimentáveis em águas é uma das exigências da legislação ambiental para lançamento de efluentes em corpos d'água, e no Estado de Minas Gerais os limites para tal lançamento estão fixados na COPAM/CERH 001/2008. A legislação do Estado (COPAM 89 de 15/9/2005) também determina que os laboratórios que realizam tal análise sejam certificados conforme norma ISO/IEC17025:2005, e em decorrência deste fato torna-se necessário estimar a incerteza de medição desta determinação.

O laboratório em questão faz parte de uma grande empresa nacional do ramo metalúrgico, que já possuía um SGI – Sistema de Gestão Integrado, que serviu de base para implementação da norma em questão. Mesmo assim diversos investimentos foram necessários em programas de computador, instalações, procedimentos, treinamentos etc., incluindo o cálculo das incertezas para adequação.

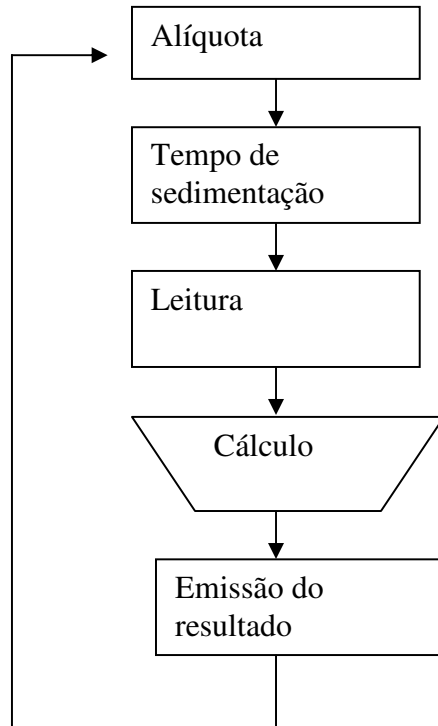
### **O Ensaio**

O método de ensaio utilizado segue o SMEWW 2540F. Basicamente, o ensaio consiste na decantação de material sólido sedimentável presente na amostra em um equipamento especialmente projetado (cone Imhoff ou cone de sedimentação) com capacidade de 1 l, e que possui uma escala graduada em ml que permite leitura do volume sedimentado.

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 e NBR9898.

Na determinação de sólidos sedimentáveis, o resultado é a razão entre o volume de sólido sedimentado da amostra em questão pelo volume da amostra, ou seja, para um cone de sedimentação de 1000ml, o resultado final será expresso em "ml/1000ml" ou "ml/l".

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



**Figura 1 – Fluxograma do ensaio**

### **Identificando as 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) e umidade ambiente. Também foi desprezada a possibilidade de contaminação da amostra (erro grosseiro). A incerteza devida à variação de volume do cone com a temperatura foi desprezada devido à sua baixa contribuição para a incerteza devido ao muito baixo coeficiente de expansão térmica do material. Uma forma de incorporar a contribuição destas fontes foi pela execução de ensaios repetidos (repetitividade).

Desta forma restaram como maiores contribuintes individuais das incertezas: a calibração do cone, variação de volume da amostra com a temperatura, erro de leitura do menisco e a já citada repetitividade.

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.

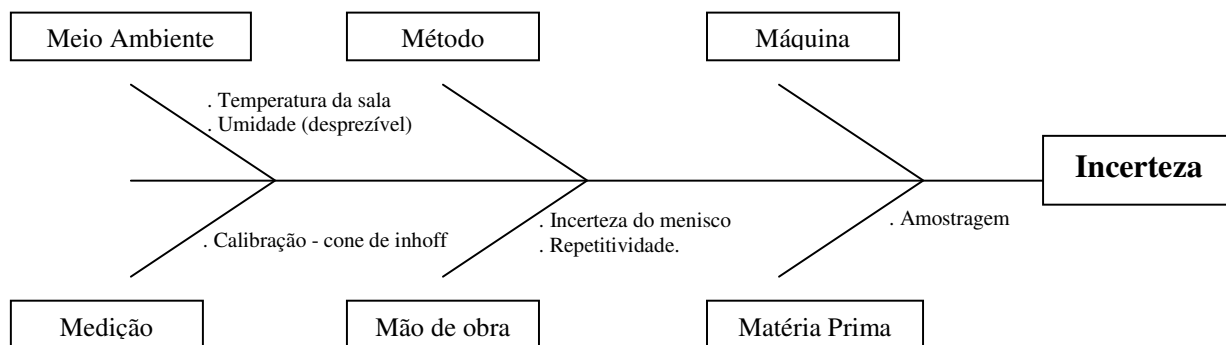


Figura 2 – Diagrama “Espinha de Peixe”

**Incerteza do Tipo A (ITA):** a incerteza do volume sedimentado foi obtida por meio de repetitividade das medições, onde foi coletada uma alíquota do efluente suficiente para 10 medições, sendo que a cada medição a amostra em questão sofreu agitação por 3 minutos para garantir a homogeneidade.

Nessa medição foi utilizado o mesmo instrumento de medição (cone de centrifugação), mesma alíquota (1000 ml da amostra), mesmo analista e os dados obtidos foram tratados na seguinte equação:

$$u_{\text{volume sedimentado}} = s/\text{raiz}(n),$$

onde:

s = desvio padrão

n: n° de análises realizadas

**Incerteza do Tipo B (ITB):** A incerteza de calibração do cone de sedimentação foi obtida a partir de seu certificado de calibração.

O erro do menisco foi estimado como tendo uma distribuição retangular  $u^2 = a^2/3$ , por ser mais conservativo.

Na determinação da incerteza do volume da amostra devida à variação de temperatura ( $u_{\text{temperatura}}$ ) utilizou-se o coeficiente de expansão da água ( $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) e a variação de temperatura do ambiente em que o ensaio é realizado ( $v \cdot \Delta t \cdot \text{coef } \text{água}$ ).

A incerteza combinada do volume do cone é dada pela expressão:

$$u_{\text{volume do cone}}^2 = u_{\text{menisco}}^2 + u_{\text{calibração}}^2 + u_{\text{temperatura}}^2$$

Baseado na lei de propagação de incertezas foi derivada a seguinte expressão para a incerteza combinada do ensaio, combinando ITA e ITB:

$$u_{\text{combinada}}^2 = (1/(\text{volume do cone}))^2 \cdot u_{\text{volume sedimentado}}^2 + ((\text{volume sedimentado})/(\text{volume do cone}))^2 \cdot u_{\text{volume do cone}}^2$$

As unidades de volume são dadas em ml.

## Dados obtidos:

O cone de sedimentação usado para a análise possui um volume final de 1000 ml e as seguintes divisões em ml:

Para a faixa de 0 a 2ml : 1/10;

2 a 10ml: 5/10;

10 a 40ml: 1/1.

Nesse trabalho foram usados dados de repetitividade (ITA) para a faixa de 0 a 2ml, onde o analista obteve através das análises os seguintes resultados:

$$\begin{array}{llll} x_1 = 1,3\text{ml} & x_4 = 0,8\text{ml} & x_7 = 0,8\text{ml} & x_{10} = 1,3\text{ml} \\ x_2 = 1,1\text{ml} & x_5 = 1,0\text{ml} & x_8 = 1,1\text{ml} & \\ x_3 = 0,8\text{ml} & x_6 = 0,7\text{ml} & x_9 = 0,9\text{ml} & \bar{x} = 1,0\text{ml} \end{array}$$

$$ITA = s/\text{raiz}(n)$$

$$ITA = 0,21\sqrt{10} = 0,07 \text{ ml}$$

Para as ITB temos:

$$\begin{array}{ll} \text{Volume da amostra no cone de sedimentação} & = 1000\text{ml} \\ u_1 = \text{Incerteza da calibração do cone (a/2)} & = 0,50\text{ml} / 2 = 0,25\text{ml} \\ u_2 = \text{Incerteza da aferição do menisco (u^2=a^2/3)} & = 1\text{ml}/\sqrt{3} = 0,58\text{ml} \\ \text{Variação de temperatura da sala do ensaio} & = \pm 10^\circ\text{C} \\ \text{Coeficiente de expansão da água} & = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \\ \text{Influência da temperatura (v*\Delta t*coef água)} & = 1000*10*2,1 \cdot 10^{-4} = 2,1\text{ml} \end{array}$$

$$\text{Assumindo uma distribuição retangular (u^2=a^2/3) teremos} = 2,1\sqrt{3} = 1,37\text{ml}$$

Através dos cálculos acima já é possível calcular  $u_{\text{combinada}}$ . Para uma leitura de sólidos sedimentáveis de 1,2 ml, teremos:

$$\begin{aligned} u_{\text{combinada}}^2 &= (1/1000)^2 * 0,07^2 + (1,2/1000^2) * 1,37^2 \\ u_{\text{combinada}} &= \pm 0,07\text{ml} \end{aligned}$$

A incerteza expandida será:

$$U = \pm 0,07\text{ml} * 2 = \pm 0,14 \text{ ml (k=2, 95\%)}$$

## Melhorias propostas

No sentido de obter melhores resultados de incerteza, foram simuladas as possibilidades de mudanças na variação de temperatura da sala, mudança de fornecedor de calibração para redução da incerteza herdada na calibração do cone Imhoff e redução de ITA.

A análise da relação temperatura x incerteza mostrou que não seria vantajoso investir na climatização da sala, uma vez esta não promoveria melhoria significativa na incerteza, conforme indicado no gráfico abaixo (figura 3).

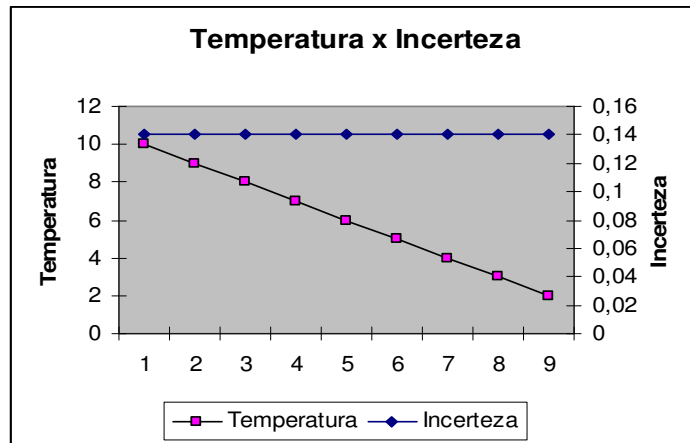


Figura 3 – Gráfico Incerteza versus Temperatura

O mesmo efeito de insensibilidade acontece na comparação calibração x incerteza, mostrando que melhoria na calibração não produz melhoria significativa na incerteza, conforme indicado no gráfico abaixo (figura 4).

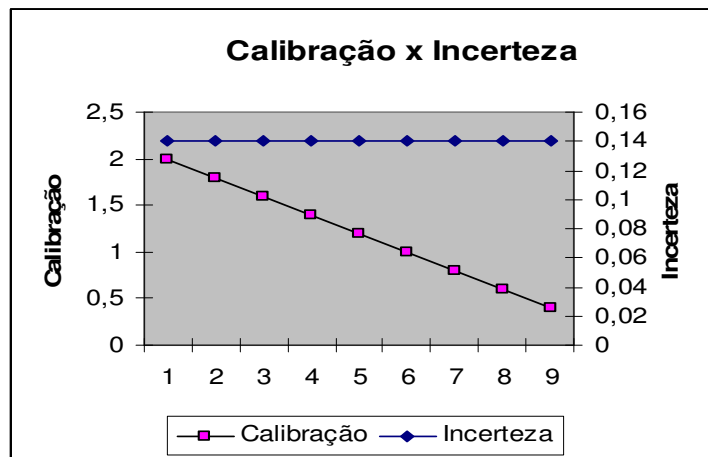


Figura 4 – Gráfico Incerteza Total versus Incerteza de Calibração

A maior promessa de melhoria da incerteza ficaria por conta da redução da ITA, onde deverão ser estudados os seguintes efeitos que contribuem para esta incerteza: melhor homogeneização do sistema em estudo, a característica do sistema em estudo, revisão do método de ensaio e melhor capacitação do analista.

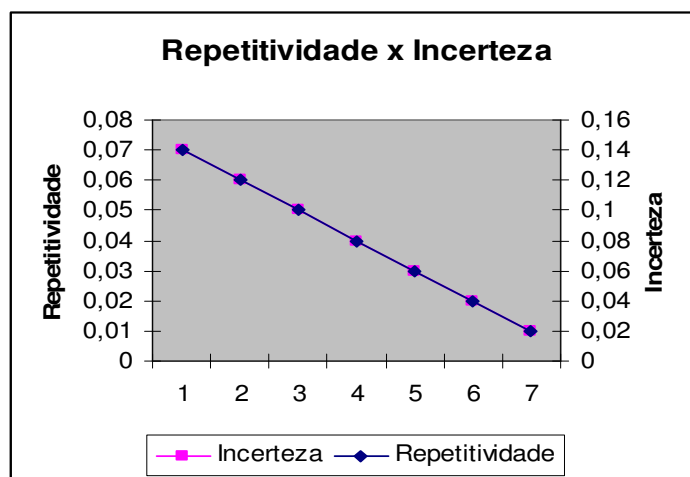


Figura 5 – Gráfico Incerteza Total versus Repetibilidade

### Conclusão:

Este trabalho preliminar objetivou a determinação e estudos de melhoria das incertezas de medição dos ensaios de sólidos sedimentáveis presentes em águas lançadas em corpos d'água pelo método volumétrico (cone de sedimentação).

As conclusões apontaram para a melhoria nas incertezas calculadas por repetibilidade (tipo A) como maiores contribuintes para a incerteza total deste ensaio.

As discussões revelaram ainda a importância que a análise detalhada dos fatores contribuintes da incerteza tem para direcionar adequadamente os recursos materiais e financeiros para que se possam obter tais melhorias com maior eficiência.

### 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. *ABNT NBR 9897 "Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores"*. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.
3. Associação Brasileira de Normas Técnicas. *ABNT NBR 9898 "Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores"*. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. APHA,
4. Associação Brasileira de Normas Técnicas, INMETRO. *Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (GUM)*. 3a. Edição. Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, 2003.
5. AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 2540F – Settleable Solids*. 21<sup>a</sup> st Edition, 2005.
6. Deliberação COPAM/CERH-MG 001 de 5/5/08.
7. Deliberação COPAM 89 de 15/9/2005.
8. EURACHEN/CITAC Guide: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Second Edition. 2000.